

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Alexandre Miranda de Oliveira

Síntese e caracterização de compostos do sistema
 $\frac{x}{2}\text{Al}_2\text{O}_3-\frac{x}{2}\text{Y}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ ($x = 10, 20, 30, 40$ e 50)
dopados com Er^{3+} para aplicação em fotônica

GOIÂNIA
2010

Alexandre Miranda de Oliveira

Síntese e caracterização de compostos do sistema
 $\frac{x}{2}\text{Al}_2\text{O}_3-\frac{x}{2}\text{Y}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ ($x=10, 20, 30, 40$ e 50)
dopados com Er^{3+} para aplicação em fotônica

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia

GOIÂNIA
2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

O482s Oliveira, Alexandre Miranda de.
Síntese e caracterização de compostos do sistema
 $(x/2)Al_2O_3-(x/2)Y_2O_3-(100-x)SiO_2$ ($x = 10, 20, 30, 40$ e 50)
dopados com Er^{3+} para aplicação em fotônica [manuscrito] /
Alexandre Miranda de Oliveira. - 2010.
97 f. : figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2010.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

1. Materiais luminescentes 2. Sistema $Al_2O_3-Y_2O_3-SiO_2$
3. Sol-Gel/Pechini 4. Amplificação óptica. I. Título.

CDU:661.143

À toda minha família.

Agradecimentos

- À Deus, porque sem ele eu não conseguiria obter todas as minhas conquistas.
- À minha mãe Aparecida S. de Oliveira, ao meu pai Rosevaldo M. Machado e à minha irmã Maiara pelo convívio e apoio.
- À Vívian, por dentre tantos motivos, pelos momentos que passamos juntos, por me dar uma motivação a mais para executar todo este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Lauro J. Q. Maia por todo apoio concedido para a realização deste mestrado e por ter proporcionado uma valiosa orientação.
- Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li e sua aluna MSc. Alessandra Carla Mendes pelas medidas de fotoluminescência e tempo de vida realizadas no Instituto de Física de São Carlos.
- Aos Profs. Dr. Sidney J. L. Ribeiro e Dra. Rogéria R. Gonçalves pelas medidas de upconversion realizadas no IQ-UNESP.
- Ao Prof. Dr. Antônio C. Hernandez pela estrutura oferecida para a realização de algumas medidas no IFSC.
- Aos técnicos do IQ-UFG pelas medidas de FT-IR e TGA/DTA.
- Ao Prof. Dr. Jesiel F. Carvalho pela disponibilização da infraestrutura física adicional do GFM que permitiu a realização deste trabalho.
- À todos os meus colegas do IF-UFG pelas horas de descontração e pelo convívio nesta instituição.
- À todos os meus familiares e amigos cujas citações não caberiam nestas poucas linhas, mas representam algo muito importante na minha vida.
- Ao CNPq, CAPES, FUNAPE e FAPEG pelo apoio financeiro.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
1 Introdução	1
1.1 Revisão de literatura	4
1.2 Motivação	7
1.3 Teoria	9
1.3.1 Centros opticamente ativos	10
1.3.2 Transições radiativas	17
1.3.3 Decaimento não radiativo	19
1.3.4 Comunicações ópticas	21
1.3.5 O amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA)	22
1.4 Objetivos	24
2 Materiais e métodos	25
2.1 O método sol-gel/ Pechini	25
2.2 As etapas da síntese	26
2.3 Técnicas de Caracterização	29
2.3.1 Difração de raios-X	29
2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)	30
2.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) . . .	32
2.3.4 Medidas de fotoluminescência	33

3	Resultados e Discussões	36
3.1	Análise térmica de géis e pós	36
3.2	Propriedades Estruturais	39
3.2.1	Difratometria de raios-X	39
3.2.2	Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	44
3.3	Propriedades Ópticas	48
3.3.1	Efeito da temperatura de tratamento térmico e da concentração de $YO_{1,5}+AlO_{1,5}$	48
3.3.2	Efeito da concentração de Er	58
3.3.3	Processo de conversão ascendente de energia (Upconversion)	64
5	Conclusões	75
	Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

1.1	Diagrama ternário do sistema $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, publicado por O'Meara.	6
1.2	Visão geral dos comprimentos de onda amplificados dentro da janela de telecomunicações. As linhas verticais sobre a banda Raman mostram espaçamentos típicos de fontes de bombeio necessários e aqueles na banda SOA mostram faixas de operação típicas de dispositivos únicos.	8
1.3	Diagrama parcial de níveis de energia para o íon terra-rara trivalente Er^{3+} . Os dados foram obtidos para o $LaCl_3$ por Dieke.	11
1.4	O modelo de coordenada configuracional única, mostrando como a absorção assistida por fônons dá origem a linhas de absorção.	13
1.5	Processos por fônon que levam a alargamento homogêneo i) direto ii) por relaxação de Orbach e iii) Raman.	15
1.6	Mecanismos de transferência de energia: i) migração de energia ii) relaxação cruzada iii) conversão ascendente.	20
1.7	Diagrama parcial de níveis de energia para o Er^{3+}	23
2.1	Fluxograma da preparação dos pós.	27
2.2	Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria.	31
2.3	Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.	31
2.4	Componentes básicos de um espectrômetro FTIR.	33
2.5	Interferômetro de Michelson com fonte de luz infravermelha, a montagem dos espelhos e a descrição da trajetória do feixe.	34
2.6	Um diagrama esquemático mostrando os principais elementos para se medir espectros de fotoluminescência. A excitação também pode ser produzida utilizando um laser em vez de uma lâmpada.	35

3.1	Curva TG das amostras AM01150 e AM04150 na forma de gel, previamente secos a 150 °C/24h. Os géis foram aquecidos a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético (O ₂ + N ₂).	36
3.2	Curva DTA dos géis AM01150 e AM04150 secos previamente a 150 °C/24h. As reações exotérmicas ocorrem no sentido positivo do eixo vertical.	37
3.3	Curva DTA dos pós AM01700, AM02700, AM03700, AM04700 e AM05700, previamente tratados a 700 °C/24h. Dados coletados com razão de aquecimento de 20 °C/min em cadinho de alumina e atmosfera de O ₂	38
3.4	Difratogramas de raios X do pó (a) AM00 e (b) AM01.	41
3.5	Difratogramas de raios X do pó (a) AM02 e (b) AM03.	42
3.6	Difratogramas de raios X do pó (a) AM04 e (b) AM05.	43
3.7	Espectros de FTIR no modo transmissão dos pós AM03.	44
3.8	Variação da área da banda de hidroxila com relação à temperatura de tratamento térmico dos pós de composição AM03.	46
3.9	Espectros de FTIR no modo transmissão dos pós AM011000, AM021000, AM031000, AM041000 e AM051000.	47
3.10	Variação do tempo de vida com a concentração de YO _{1,5} + AlO _{1,5} dos pós tratados a 1000 °C.	49
3.11	Espectros de emissão das amostras (a) AM01 e (b) AM04 tratadas a 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.	50
3.12	Espectros de emissão dos pós tratados a 1000 °C em função da concentração de YO _{1,5} + AlO _{1,5} excitados a 380 nm, referentes à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	52
3.13	Espectros de emissão dos pós tratados a 1000 °C em função da concentração de YO _{1,5} + AlO _{1,5} excitados a 520 nm, referentes à transição ⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	53
3.14	Variação da área da banda de emissão, centrada em 1530 nm, com a concentração de YO _{1,5} + AlO _{1,5} dos pós tratados a 1000 °C.	54
3.15	Espectros de emissão para as amostras tratadas a 1000 °C, variando a concentração de YO _{1,5} + AlO _{1,5} , sob excitação a 380 nm.	55

3.16	Espectros normalizados de excitação das composições tratadas a 1000 °C, com quantidade variável de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$, monitorando a emissão em 546 nm.	57
3.17	Espectros de emissão dos pós com 30 mol% de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ tratados a 1000 °C em função da concentração de érbio, excitados 380 nm, referente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}	58
3.18	Espectros de emissão dos pós com 30 mol% de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ tratados a 1000 °C em função da concentração de érbio, excitados 520 nm, referente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+}	59
3.19	Variação da área da banda de emissão, centrada em 1530 nm, com a concentração de érbio dos pós com 30 mol% de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ tratados a 1000 °C, obtida dos espectros das Figuras 3.17 e 3.18.	60
3.20	(a) Espectros de emissão fotoluminescente para as amostras com 30 mol% de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ tratadas a 1000 °C, excitados a 380 nm e (b) área da banda de emissão azul (400 a 515 nm) e verde (515 a 600 nm), variando com a concentração de érbio.	61
3.21	Espectros normalizados de excitação das composições tratadas a 1000 °C, com diferentes quantidades de érbio, monitorando a emissão em 546 nm.	62
3.22	(a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER071000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.	66
3.23	(a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó AM031000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.	67
3.24	(a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER151000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.	68
3.25	(a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER201000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.	69

3.26	(a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER401000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.	70
3.27	Diagrama parcial de níveis de energia para o processo de emissão de UC verde nos pós YASER sob bombeio a 980 nm.	72
3.28	Representação esquemática dos mecanismos de upconversion por transferência de energia.	73

Lista de Tabelas

2.1	Nomenclatura que utilizamos para as amostras produzidas pelo método sol-gel/Pechini.	29
3.1	Bandas de absorção no infravermelho dos espectros apresentados na Figura 3.7	45
3.2	Bandas de absorção no infravermelho dos espectros apresentados na Figura 3.9	47
3.3	Tabela com os valores de FWHM, centro e área dos picos da emissão no infravermelho para as amostras AM01 e AM04 excitadas a 530 nm.	51
3.4	Bandas de excitação no visível e suas transições associadas do Er^{3+} em compostos do sistema $x(\text{YO}_{1,5}+\text{AlO}_{1,5})+(1-x)\text{SiO}_2$	57
3.5	Bandas de excitação no visível e suas transições associadas do Er^{3+} em compostos do sistema $3(\text{YO}_{1,5}+\text{AlO}_{1,5})+7\text{SiO}_2$ dopados com diferentes concentrações de érbio.	63

Resumo

Neste trabalho estudou-se a cristalização de compostos na forma de pós do sistema alumina-ítria-sílica preparados pela metodologia mista sol-gel e Pechini. Pós de $(x/2)Y_2O_3-(x/2)Al_2O_3-(1-x)SiO_2$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$ em mol) dopados com érbio foram preparados e caracterizados. As propriedades físicas dos compostos de $SiO_2-YO_{1,5}-AlO_{1,5}$ foram estudadas por difração de raios-X, espectroscopia FTIR, termogravimetria, análise térmica diferencial e medidas de fotoluminescência. Foi possível manter as composições amorfas a altas temperaturas, não houve cristalização abaixo de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Verificou-se uma efetiva eliminação de grupos OH em torno de $900\text{ }^\circ\text{C}$ e a formação da fase $Y_2Si_2O_7$ a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Obtivemos um tempo de vida razoável de algumas composições tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Observamos a emissão verde de *upconversion* ao excitar as amostras com laser de alta potência. Todas as amostras sintetizadas apresentam emissão fotoluminescente e possuem máximo de emissão em 1530 nm com largura a meia altura de $\sim 47\text{ nm}$. Essa emissão larga é uma propriedade desejável para amplificadores usados em sistemas de multiplexação por divisão de comprimentos de onda (WDM) e sugere que os íons Er^{3+} estão hospedados na fase amorfa.

Abstract

In this work we studied the crystallization of compounds of the alumina-yttria-silica system prepared by the mixed sol-gel/Pechini process. Powders containing $(x/2)Y_2O_3-(x/2)Al_2O_3-(1-x)SiO_2$ ($x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ e $0,5$ in mol) doped with erbium was prepared and characterized. The physical properties of the $SiO_2-YO_{1,5}-AlO_{1,5}$ compositions was studied by X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, thermogravimetry, differential thermal analysis and photoluminescence measurements. It was possible to maintain amorphous compounds at high temperatures, no crystallization occurred below $900\text{ }^\circ\text{C}$. There was an effective elimination of hydroxyl groups around $900\text{ }^\circ\text{C}$ and the formation of the $Y_2Si_2O_7$ phase at $1100\text{ }^\circ\text{C}$. We obtained a reasonable lifetime of some compositions treated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$. We observed an upconversion green emission by exciting the samples with high power laser. All synthesized samples exhibit photoluminescence emission and have maximum emission at 1530 nm with full width at half maximum at $\sim 47\text{ nm}$. This broad emission is a desirable property for amplifiers used in wavelength-division multiplexing systems (WDM) and suggests that the Er^{3+} ions are hosted in the amorphous phase.

1 Introdução

As limitações tecnológicas dos atuais micro-dispositivos tem estimulado uma ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude e materiais nanoestruturados são considerados uma das opções para atingir esse objetivo [1].

Além da redução de dimensão que se torna a cada dia mais necessária, visando obter dispositivos mais compactos e eficientes, tem se buscado também o uso de materiais menos tóxicos e de menor consumo de energia. É bem estabelecido que a obtenção de um determinado material na forma de nanopartículas provoca uma mudança significativa em suas propriedades estruturais, físicas e químicas [2]. Dos fatores mais significativos que causam estas modificações podemos citar o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra pela diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial em relação ao volume leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície de nanopartículas sobre aqueles que estão em seu interior (volume). Isso afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com partículas vizinhas ou com outros tipos materiais.

Além disso, há uma grande tendência mundial em substituir dispositivos eletrônicos a base de materiais semicondutores (*chips*), como por exemplo o silício, por dispositivos puramente ópticos de materiais dielétricos, devido à possibilidade de se aumentar em várias ordens de grandeza a velocidade do processamento de informações digitais e a capacidade de armazenamento em dispositivos mais compactos e de baixo custo para a óptica integrada (OI).

Apesar das bases da OI terem sido propostas a cerca de 30 anos, o seu desenvolvimento efetivo entretanto tem sido alcançado somente nos últimos anos, o que certamente está ligado ao desenvolvimento na preparação dos materiais e sua caracterização. Além, é claro da demanda imediata. O elemento básico na OI é o guia de onda constituído de um filme de alto índice de refração, que vai servir para guiar a luz numa estrutura tipo “sanduíche” entre filmes de menor índice de refração (“cladding”). Guias de ondas amplificadores estão sendo desenvolvidos baseando-se no mesmo conceito utilizado na preparação de fibras ópticas dopadas com érbio. A sílica é normalmente utilizada

como substrato para guias de onda e, portanto, a integração opto-eletrônica com outros dispositivos tais como: fonte de luz, detectores, e moduladores situados sobre este substrato poderá tornar-se possível num futuro próximo. À primeira vista, a preparação de guias de onda amplificadores parece ser relativamente simples baseando-se na utilização dos conceitos de preparação de fibras ópticas dopadas com érbio. Entretanto, devido à miniaturização das dimensões de guias de onda necessários para circuitos integrados de sistemas ópticos, requer-se guias de ondas amplificadores com alta dopagem de Er em poucos milímetros (alguns centímetros) para se obter ganhos ópticos similares às fibras ópticas. Ressalta-se que um amplificador óptico de Er^{3+} é utilizado hoje a cada 50 km de cabos de telecomunicações, emprega-se de 20 a 50 metros de fibra óptica dopada (10^{18} íons $\text{Er}^{3+}/\text{cm}^3$, a solubilidade do Er na sílica), o que representa um ganho de 300 vezes no sinal (25 dB). Assim, processos físicos relacionados à emissão do érbio que não eram importantes na tecnologia de fibras passam a ter extrema importância em amplificadores miniatura e devem ser suplantados para que sejam eficientes e comercialmente viáveis.

Sistemas ópticos miniaturizados e integrados requerem dispositivos de geração de luz, transmissão de informações, processamento e detecção de luz. Porém perdas significativas ocorrem em todos estes dispositivos, daí a necessidade de se obter guias de ondas amplificadores com alta concentração de Er e eficientes.

Outra necessidade é obter nanoestruturas com alta emissão de luz (alta eficiência) para serem utilizadas como fontes de luz, seja nos sistemas integrados miniatura, ou em painéis (*displays*) de plasma com pixels menores e mais eficientes que os atuais no mercado.

Materiais pertencentes aos sistemas silicatos e aluminatos contendo íons de terras raras apresentam uma larga gama de propriedades físicas de interesse fundamental e com potencial aplicação na área de laser e opto-eletrônica [3]. Íons de terra-rara podem ser incorporados na matriz vítrea ou cristalina em grandes ou em pequenas quantidades, dependendo das condições de preparação e composição. A introdução dos íons de terra-rara na matriz vítrea induz a formação de uma estrutura eletrônica de níveis de energia necessária para a aplicação destes materiais em dispositivos ópticos como lasers e amplificadores ópticos [3]. Em um hospedeiro vítreo os íons dopantes têm uma vasta gama de sítios com diferentes campo cristalinos. Os níveis de energia dos íons individuais são ligeiramente desdobrados e superpõem-se para formar bandas de absorção e emissão mais largas (alargamento inomogêneo). Esforços também têm sido feitos com o intuito de

melhor compreender os efeitos do campo cristalino da matriz hospedeira sobre as transições eletrônicas dos íons terras raras fazendo com que exista a necessidade de se estudar a estrutura destes materiais tanto no estado amorfo quanto cristalino.

Dentre os sistemas mais estudados para aplicação em óptica, destacam-se aqueles onde os sistemas SiO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram empregados na preparação de guias de onda amplificadores, ou seja dopados com érbio. A presença de grupos hidroxilas (OH) nestes materiais leva a supressão do sinal luminescente reduzindo o ganho dos amplificadores ópticos. Por outro lado, a dopagem com Yb pode levar a um aumento considerável da emissão fotoluminescente do Er em 1550 nm, devido ao maior coeficiente de absorção do Yb em 980 nm e transferência de energia entre os íons Yb e Er. A co-dopagem pode favorecer um aumento considerável da amplificação e reduzir o tamanho dos dispositivos ópticos, além disso, o aumento da absorção em 980 nm e a eficiente transferência de energia do Yb para o Er leva a outras emissões, por exemplo, nas regiões do verde e vermelho pelo efeito de conversão ascendente de energia (*upconversion*). Estas emissões no visível são extremamente úteis para lasers e *displays*.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no presente capítulo se encontra uma revisão de literatura abordando alguns trabalhos sobre compostos do sistema ítria-alumina-sílica (YAS), a motivação que leva a este estudo, no que concerne principalmente às aplicações em amplificação óptica e na geração de luz visível. Ainda neste capítulo fornecemos a base teórica referente aos centros opticamente ativos e às comunicações ópticas e, ao final, apresentamos os objetivos deste trabalho.

O Capítulo 2 traz uma breve descrição do método sol-gel/Pechini e apresenta o roteiro da síntese dos pós sem se aprofundar na química envolvida neste processo. Neste capítulo encontra-se a descrição das técnicas utilizadas na caracterização estrutural e óptica das amostras.

O Capítulo 3 apresenta todos os resultados referentes à caracterização estrutural obtidos das técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e os referentes à caracterização óptica obtidos das medidas de luminescência.

O último capítulo apresenta as conclusões obtidas neste estudo e a partir deles delinea as perspectivas de trabalhos explorando aspectos que não foram abordados nesta

dissertação.

1.1 Revisão de literatura

O oxido de alumínio (alumina, Al_2O_3) é empregado em inúmeros sistemas. Podemos citar algumas de suas aplicações como suporte catalítico, material abrasivo, e isoladores elétricos; devido a sua alta condutividade térmica, o Al_2O_3 possui excelentes propriedades mecânicas, alta resistividade elétrica e constante dielétrica entre 8,7 e 20,6. Mas também devido às suas propriedades ópticas com ampla região de transparência, desde o ultravioleta ao infra-vermelho próximo e alto índice de refração ($\sim 1,78$ a $\sim 1,74$) no intervalo de 410 nm a 1800 nm para o cristal safira, cujos índices são superiores aqueles dos substratos de sílica usados como suporte de dispositivos ópticos integrados. Todas estas propriedades fazem da alumina uma candidata potencial para aplicações na forma de filmes finos e cerâmicas como amplificadores ópticos, especialmente por possuir moderada energia máxima de fônons ($\sim 870 \text{ cm}^{-1}$) [4], inferior a dos sistemas silicatos ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) [5]. Também, pelo alto contraste do índice de refração quando Al_2O_3 amorfo é usado como guia de onda (núcleo) ($n \sim 1,7$) e SiO_2 (sílica) como suporte ($n \sim 1,45$), permitindo um amplo ângulo de admitância e alto confinamento do sinal no guia (núcleo), aumentando portanto a eficiência de bombeio e conseqüentemente da amplificação.

Além das aluminas, os aluminatos também apresentam interesse tecnológico. O aluminato de ítrio ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), conhecido como YAG (das iniciais da denominação em inglês Yttrium Aluminum Garnet), é utilizado como luminóforo em tubos de raios catódicos e particularmente utilizado como matriz hospedeira para lasers de neodímio no estado sólido [6]. Além das qualidades espectroscópicas favoráveis, o YAG possui um baixo coeficiente de dilatação térmica ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e elevada condutividade térmica ($0,13 \text{ W/cm}\cdot\text{K}$) que são parâmetros fundamentais na escolha de um cristal laser. Sua síntese requer a reação de uma mistura de pós de alumina e ítria a temperaturas da ordem de 1600°C por um longo período de tempo [7]. Alternativamente, a metodologia sol-gel permite gerar um aluminato amorfo em temperaturas relativamente baixas (próximas a 100°C). Em geral um tratamento térmico à 800°C por várias horas (~ 16 horas) é necessário para a obtenção da fase cristalina YAG [8]. Em muitos casos obtém-se uma mistura eutética (YAG- Al_2O_3). Além dos monocristais, cerâmicas policristalinas também têm sido exploradas quanto a emissão laser com custos bastante menores para produção

em larga escala [9, 10].

Existem vários compostos no sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$, incluindo os cristais $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $Y_4Al_2O_9$ (YAM) e $YAlO_3$ (YAP) dopados com íons lantanídeos. Estes materiais refratários encontram aplicações como fósforos, cintiladores e cristais lasers do estado sólido. Em particular, $YAP:Er^{3+}$ é um importante laser operando em $3 \mu m$ [11] com um limiar de potência mais baixo que o do $YAG:Er^{3+}$ [12].

A preparação de pós nanométricos de compostos YAP, YAM e principalmente YAG tem sido realizada por meio de diferentes rotas, sejam elas de baixa ou alta temperatura. O método sol-gel foi empregado no estudo da evolução de fase do sistema $Y_2O_3-Al_2O_3$ [13], na obtenção de pós policristalinos de YAG puro [14], no preparo de pós de YAP [15] e de YAG puros ou dopados com érbio [16] e na síntese de nanopós de Al_2O_3 -YAG [17]. Boyer *et al.* [18] mostraram que pós de YAG obtidos por sol-gel cristalizaram por volta de $900 \text{ }^\circ C$. Hreniak e Strek [19] investigaram propriedades ópticas de nanocristalitos de YAG dopados com neodímio, descobriram que o aumento da potência de excitação levou a um aumento na emissão do estado ${}^4F_{5/2}$ e observaram o efeito do tamanho de grão nas propriedades da luminescência. O método de coprecipitação foi utilizado no estudo do efeito da seleção de dopantes na formação de nanopós de YAG por Saladino *et al.* [20], os quais confirmaram uma grande solubilidade de íons neodímio que substituem ítrio em sítios dodecaédricos da estrutura granada. Pradhan *et al.* [21] verificaram que os pós de YAG dopados com Nd preparados pela técnica de coprecipitação apresentaram uma aglomeração de cristalitos significativamente menor, indicando uma sinterizabilidade mais alta. Li *et al.* [22] obtiveram fase YAG pura a $300 \text{ }^\circ C$ pelo método solvotermal, já Wu *et al.* [23] sintetizaram pós de YAG esférico ao utilizar hidrogenocarbonato de amônio como precipitante utilizando o método solvotermal.

Conforme mencionado anteriormente, a sílica é um composto bastante pesquisado, conhece-se bem o processo de síntese pelo sol-gel e as reações de hidrólise e condensação do TEOS (tetraetilortosilicato) são bem definidas. Por outro lado, a sílica vem sendo utilizada em circuitos integrados além do próprio silício nos chips eletrônicos. Como a tecnologia de fabricação de sílica e silicatos são bem conhecidas, pretende-se obter materiais à base de sílica para a óptica. Sabe-se que a sílica possui baixo limite de solubilidade dos íons terras-raras (quantidade máxima a qual estes íons podem se dissolver na matriz) ($\sim 10^{18}$ íons/cm³) e que a incorporação de elementos modificadores (Al) pode aumentar a solubilidade da mesmo [24]. Além disso um aumento considerável do índice

de refração pode ser obtido pela incorporação de Y e Al, o que é essencial para a obtenção de guias de onda miniaturizados e amplificadores ópticos.

Com relação ao sistema ternário $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, Bonder [25] publicou o primeiro diagrama de fases deste sistema em 1963, no qual caracterizou a superfície *liquidus* do sistema e suas relações de fase. Uma região de formação vítrea foi observada na região rica em SiO_2 do diagrama de fases. Não foi detectada fase ternária. A temperatura eutética (que é a temperatura da composição com o menor ponto de fusão) medida foi de 1345 °C. Bonder considerou a fase tipo-apatita $Y_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ como uma fase estável (mais informações são dadas por Kolitsch [26]). Mais recentemente, em 1987, O'Meara [27] publicou um diagrama mais completo que é mostrado na Figura 1.1. Ele contém quatro triângulos de composição, ao contrário dos 8 encontrados por Bonder. As fases esperadas após a completa cristalização são os vértices dos triângulos de composição: SiO_2 , $Y_2Si_2O_7$, Y_2O_3 , $Y_3Al_5O_{12}$, Al_2O_3 e $Al_6Si_2O_{13}$.

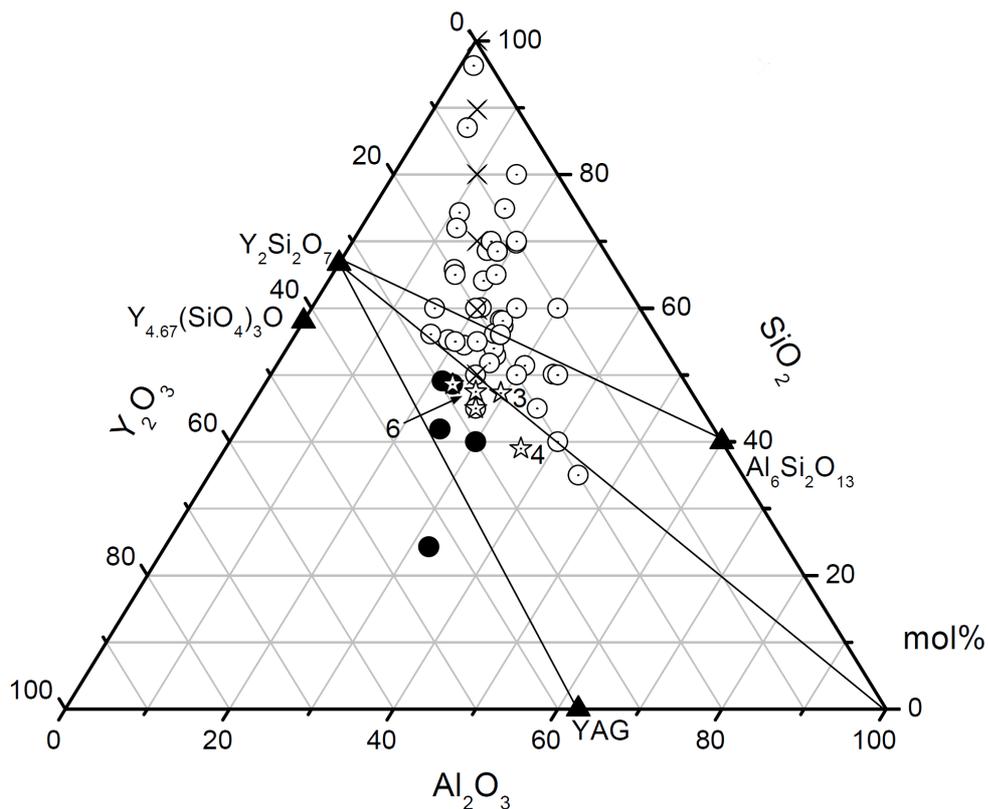


Figura 1.1 : Diagrama ternário do sistema $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, publicado por O'Meara [25], com composições vítreas publicadas (círculos abertos) [27–31], composições com YAG cristalizado (círculos cheios), composições obtidas por fusão (estrelas) publicadas por Jander [32] e as composições obtidas no nosso trabalho (x).

A região em que se forma o vidro, bem como algumas propriedades foram exploradas por Shelby [28] e Hyatt [29]. Ambos autores constataram que ambas as densidades e o índice de refração aumentam com a quantidade de Y_2O_3 , enquanto a temperatura de transição vítrea T_g é praticamente independente da composição, por exemplo, Hyatt [29] descobriu uma variação na T_g entre 880 e 895 °C para vidros ricos em Y_2O_3 e com razões de Al/Si variando entre 0,553 e 2.

Podemos citar alguns dos trabalhos mais recentes envolvendo compostos do sistema Er-Y-Al-Si-O, como exemplo: Weber *et al.* [33] investigou a fluorescência de vidros aluminatos de terras-raras dopados com érbio assim como a influência da adição de sílica nestes vidros. Dussardier *et al.* [34] investigou alguns processos de transferência de energia em fibras de sílica dopadas com érbio e como lasers e amplificadores de fibra de alta potência podem ser melhorados, a performance de alguns dispositivos à base de $Al_2O_3:Er^{3+}$ foi investigada por Bernhardt *et al.* [35] e Bradley *et al.* [36], tais pesquisas revelaram perspectivas promissoras para as redes de telecomunicações, um amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA) de banda larga foi demonstrado experimentalmente por Paul *et al.* [37], cujo dispositivo constituiu de uma fibra de sílica codopada com zircônia-ítria-alumínio.

1.2 Motivação

Os atuais sistemas de comunicações ópticas utilizam multiplexação por divisão de comprimentos de onda (WDM, do inglês) para aumentar a capacidade de transmissão através de fibras ópticas individuais. Esta técnica envolve a transmissão de um número de comprimentos de onda de sinal estreitamente espaçados através de cada fibra. Um componente chave de um sistema WDM de longa distância é o amplificador óptico, que é necessário para compensar a perda do sinal que viaja através da fibra [38].

O amplificador de fibra dopada com érbio é o amplificador óptico mais atualizado. Os EDFA's (do inglês, Erbium-doped fiber amplifier) podem operar sobre a banda-C (1530-1565 nm) e a banda-L (1565-1625 nm) das telecomunicações, embora esta seja apenas uma fração disponível da janela de transmissão da fibra de sílica (1400-1700 nm). Os intervalos abrangidos pelo EDFA e outros amplificadores ópticos que operam dentro da janela de telecomunicações são mostrados na Figura 1.2. A figura mostra que um número

de amplificadores de fibra dopada (DFAs) cobrem uma boa parte da janela. Amplificadores ópticos semicondutores (SOAs) e amplificadores Raman podem cobrir toda a janela, mas apenas através da utilização de dispositivos múltiplos [38]. Busca-se por materiais com maiores janelas de amplificação para se ter mais canais no mesmo sistema.

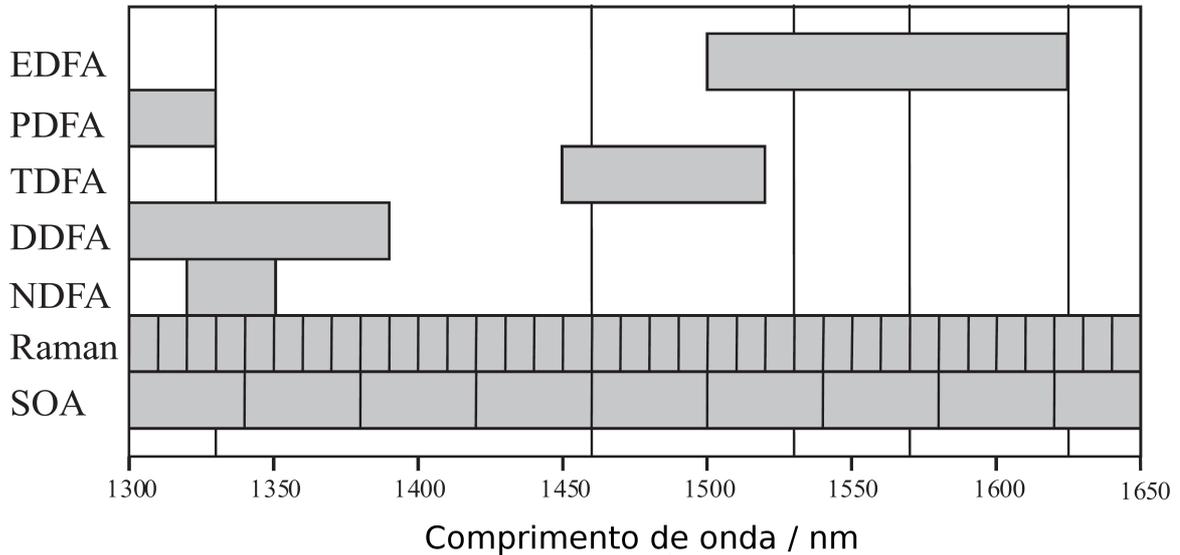


Figura 1.2 : Visão geral dos comprimentos de onda amplificados dentro da janela de telecomunicações. As linhas verticais sobre a banda Raman mostram espaçamentos típicos de fontes de bombeio necessários e aqueles na banda SOA mostram faixas de operação típicas de dispositivos únicos.

Recentemente tem havido interesse em fibras de vidro tanto as de silicato dopado com túlio quanto as de bismuto dopado com túlio para a amplificação da banda-S (1460-1530 nm). Estas fibras são atraentes para aplicações em telecomunicações porque elas geralmente têm boa resistência mecânica e altas temperaturas de fusão, o que permite o potencial de junção por fusão padronizar as fibras de telecomunicações de sílica. A fim de desenvolver amplificadores dopados com terras-raras para outras regiões da janela de telecomunicações, matrizes vítreas alternativas são necessárias. As pesquisas nesta área têm tradicionalmente envolvido vidros de fluoreto, telureto ou calcogeneto de praseodímio ou dopado com túlio [38].

Além de prolongar a faixa de comprimentos de onda utilizados pelos sistemas WDM, há também um desejo de miniaturizar os amplificadores ópticos. O comprimento do EDFA é limitado pela baixa solubilidade do érbio em sílica, então novos materiais com maior solubilidade de terras-raras são desejáveis a fim de reduzir o tamanho dos dispositivos. As pesquisas atuais nesta área estão focadas em materiais amorfos de silício

e bismuto dopado com érbio, embora outra solução seja usar a técnica do sol-gel para produzir materiais fortemente dopados sem separação de fases, ou seja, sem que se obtenha duas ou mais fases não-cristalinas, as quais possuem diferentes composições dentro do mesmo material. Alguns autores reportam que o alumínio pode atuar como modificador de rede da sílica e possibilitar uma maior incorporação de íons terras-raras, por exemplo: ítrio e érbio.

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na geração de fontes de luz visível para uma variedade de aplicações, tais como displays tridimensionais coloridos de estado-sólido e *backlights*, marcadores fluorescentes para detecções sensíveis de biomoléculas, geração de luz branca, etc. Uma forma efetiva para a geração de luz é o *upconversion* (UC) que converte luz infravermelha via processos multifônon em luz visível. Os íons terras-raras são os candidatos adequados para os processos de UC, devido aos seus níveis de energia abundantes e suas estreitas linhas espectrais de emissão. Materiais hospedeiros com um grande *bandgap* são atraentes para aplicações ópticas nos intervalos do visível e do UV, porque os terras-raras podem emitir dentro de suas janelas ópticas e não sofrem efeitos de supressão inerentes aos hospedeiros semicondutores [39].

Por estas razões, buscar-se-à neste trabalho aliar as propriedades físicas interessantes dos compostos silicatos e aluminatos contendo ítria e dopados com érbio, para que possam ser aplicados em sistemas ópticos integrados como fontes emissoras de luz, displays, guias de onda passivos e ativos, mas também como meio laser ativo. Pretende-se identificar uma matriz hospedeira do íon Er mais adequada (maior emissão no infravermelho com o relativo maior tempo de vida), na forma de pó.

1.3 Teoria [38]

Este capítulo fornece a base teórica do trabalho contido nesta dissertação. Começa com uma visão geral da mecânica quântica que provoca a separação dos níveis de energia quando íons dopantes são incorporados a um hospedeiro sólido. A espectroscopia óptica é então introduzida como a observação das transições entre estes níveis eletrônicos de energia. Os princípios por trás do amplificador óptico e o laser são então delineados e, em seguida, o capítulo termina com uma revisão da atual tecnologia de amplificação óptica.

1.3.1 Centros opticamente ativos

Quando um vidro puro ou cristal é dopado com certos íons, a absorção óptica e as bandas de emissão são introduzidas, o que não é observado no material hospedeiro puro. A combinação do íon dopante emissor com o seu ambiente local é denominada centro opticamente ativo. É tanto a natureza do íon dopante quanto a de seu sítio no material hospedeiro que determina a posição, a forma e a intensidade da absorção e das bandas de emissão do centro.

Esta seção contém uma descrição dos mecanismos que provocam a separação de níveis de energia quando um íon livre é incorporado a um hospedeiro sólido.

Níveis de energia de um íon estático

Considerando primeiramente um íon estático isolado, os níveis de energia são dados pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H\psi = E_n\psi, \quad (1.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano, ψ é a função de onda do íon e E_n são os autovalores da equação e são os valores dos níveis de energia. Os níveis de energia de um íon livre podem ser descritos pelo hamiltoniano H_{FI}

$$H_{\text{FI}} = H_o + H_e + H_{\text{SO}}, \quad (1.2)$$

onde H_o é o hamiltoniano orbital para elétrons no campo de um núcleo. Este termo surge da interação coulombiana entre elétrons externos do íon com tanto as camadas eletrônicas preenchidas quanto com o núcleo. Esta é a aproximação de campo central, que assume que a interação com camadas preenchidas e o núcleo pode ser em média um termo esfericamente simétrico. H_e é o hamiltoniano para a interação coulombiana de elétrons externos. Este termo de energia vem da força central experimentada por elétrons em uma camada parcialmente preenchida. H_{SO} resulta do acoplamento spin-órbita. Isto é devido a interação entre o momento magnético de spin e o momento angular orbital do elétron.

Quando o íon livre é incorporado a um hospedeiro, os níveis de energia são separados e deslocados pela interação com os elétrons dos ligantes. O campo elétrico dos ligantes é denominado campo cristalino, e é representado por um termo adicional no

hamiltoniano H_{CF} . O efeito do campo cristalino é tratado diferentemente para íons terras-raras e metais de transição. Outra consequência de se introduzir um íon em um hospedeiro sólido é que o termo de interação coulombiana é modificado, o qual ocorre porque os elétrons são delocalizados para os ligantes. Este é o chamado efeito nefelauxético, o qual muda a posição dos níveis de energia comparados aos do íon livre.

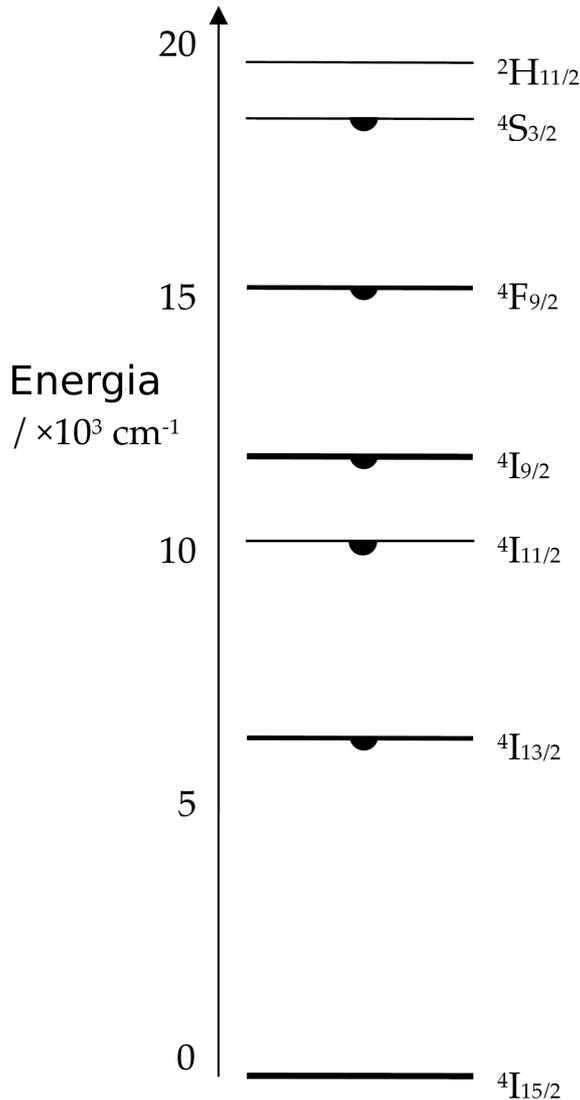


Figura 1.3 : Diagrama parcial de níveis de energia para o íon terra-rara trivalente Er^{3+} . Os dados foram obtidos para o LaCl_3 por Dieke [40].

Os terras-raras são o grupo de elementos do lantânio ao lutécio (lantânídeos) mais o ítrio e o escândio, na tabela periódica. Os terras-raras triplamente ionizados possuem a estrutura eletrônica do xenônio com uma camada $4f$ parcialmente preenchida que é blindada pelas camadas maiores $5s^2$ e $5p^6$. Este efeito de blindagem torna os níveis de energia dos terras-raras relativamente insensíveis ao seu ambiente local, e então $H_{CF} \ll H_e, H_{SO}$. Este sistema está no regime de campo cristalino fraco e então H_{CF} é tratado como uma perturbação aos níveis de energia do íon livre. Em terras-raras, o efeito do campo cristalino é separar os níveis de energia de íon livre em níveis Stark. Um grupo de níveis Stark proveniente do mesmo nível de energia de íon livre é denominado multiplo Stark. Em 1968, Dieke publicou um diagrama mostrando os níveis de energia de todos os íons terras-raras dopados em LaCl_3 [40]. O diagrama parcial de níveis de energia para o Er^{3+} é reconstruído na Figura 1.3. A largura dos níveis de energia mostra a intensidade da separação do campo cristalino e os semicírculos identificam os níveis dos quais ocorre luminescência.

O efeito da vibração do material hospedeiro

Nesta seção o acoplamento do íon dopante com o hospedeiro vibrante é considerado. As consequências deste acoplamento são que as vibrações no hospedeiro afeta os níveis de energia eletrônicos do íon dopante e que as mudanças no estado eletrônico do íon dopante pode induzir vibrações no ambiente do íon.

Esta complexa interação elétron-fônon pode ser ilustrada através do modelo de coordenada configuracional única (SCCM, do inglês). Neste modelo, o movimento dos ligantes é considerado como um modo único de “respiração” (“expansão-e-contração”) simétrica, então a posição de todos os ligantes é descrita por um único parâmetro: a separação de íon ligante Q . O íon é considerado situado em um potencial harmônico, que é uma boa aproximação ao potencial Morse próximo do mínimo. O SCCM também usa a aproximação Born-Oppenheimer que afirma que o movimento de elétrons e núcleos podem ser separados. Isto permite o movimento dos elétrons ser considerado em torno de um núcleo estacionário. Esta é uma aproximação razoável porque os núcleos são muito mais pesados que os elétrons e então se movem sobre uma escala de tempo maior.

A Figura 1.4 mostra o diagrama de coordenada configuracional única para estados eletrônicos a e b . Para cada estado eletrônico, o potencial interiônico é considerado harmônico e é portanto representado por uma parábola no diagrama. As linhas horizontais nas parábolas representam os níveis vibracionais permitidos do oscilador harmônico. Transições ópticas entre estados eletrônicos são mostradas como linhas verticais. Isto é devido ao princípio de Franck-Condon que afirma que as transições eletrônicas ocorrem numa escala de tempo curta tal que os núcleos podem ser considerados estacionários.

Um processo de absorção e emissão pode ser descrito usando o SCCM tal como o seguinte:

1. Um fóton de entrada excita o sistema do estado vibracional fundamental em estado eletrônico a para um estado vibracional excitado em estado eletrônico b .
2. O sistema então rapidamente relaxa no estado vibracional fundamental do estado eletrônico b através da produção de fônons no material hospedeiro.
3. Considerando uma transição completamente radiativa, o sistema permanece eletronicamente excitado até que a emissão espontânea ou estimulada faça com que o sistema retorne ao estado eletrônico a através da emissão de um fóton.

4. Novamente, o sistema relaxa no estado vibracional fundamental do estado eletrônico a pela emissão de fônons.

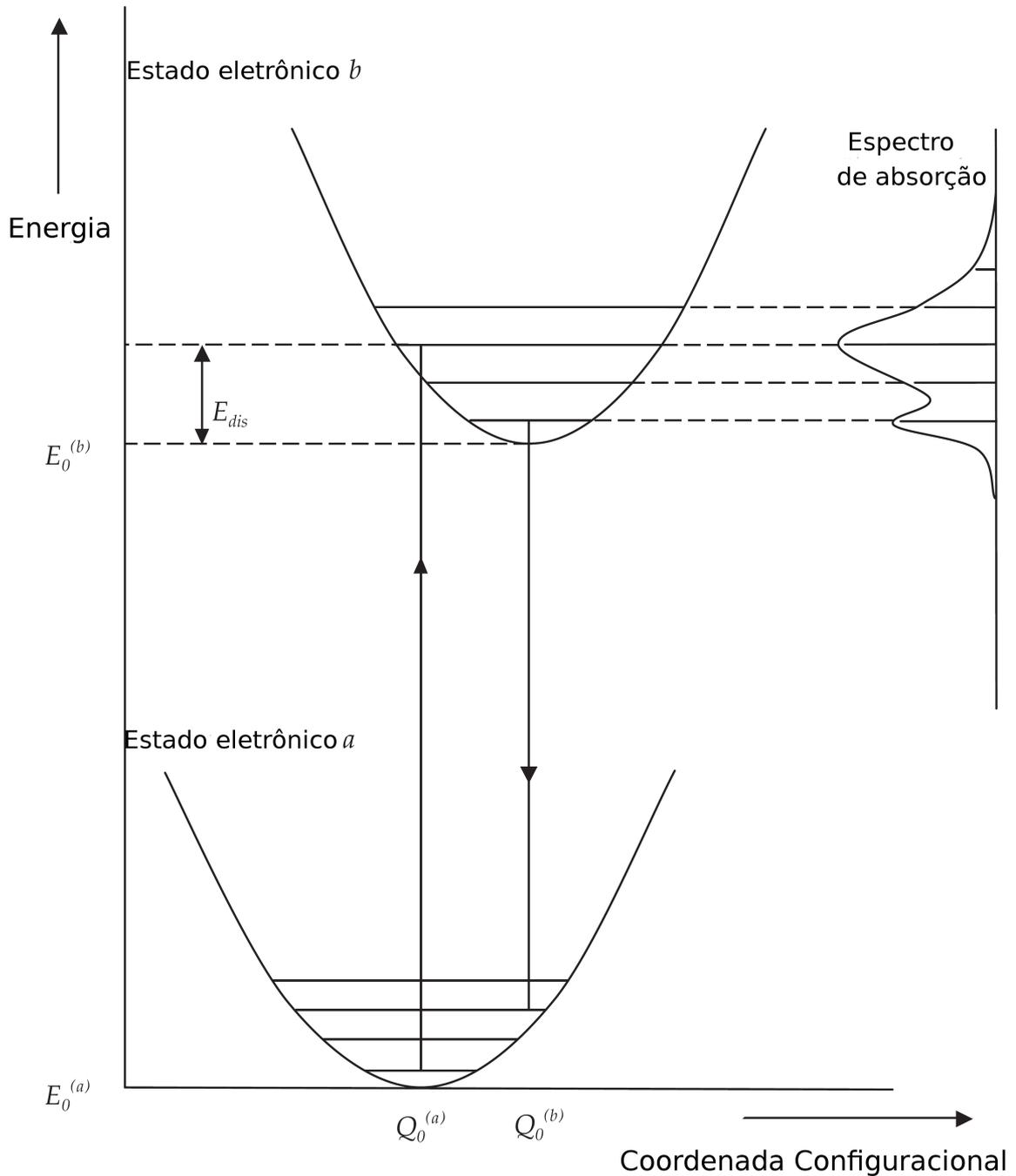


Figura 1.4 : O modelo de coordenada configuracional única [38], mostrando como a absorção assistida por fônons dá origem a linhas de absorção.

A diferença das coordenadas na posição de equilíbrio $Q_0^{(a)}$ e $Q_0^{(b)}$ reflete a diferença no acoplamento elétron-fônon entre dois estados. Esta diferença no acoplamento

elétron-rede é caracterizado pelo fator de Huang-Rhys:

$$S = \frac{E_{\text{dis}}}{\hbar\omega}, \quad (1.3)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia da vibração em modo de respiração e, para picos de absorção e emissão E_a e E_e , E_{dis} é

$$E_{\text{dis}} = \frac{1}{2}(\hbar\omega + E_a - E_e). \quad (1.4)$$

Este fator está intimamente relacionado ao deslocamento de Stokes que é definido como a diferença de energia entre os picos de absorção e de emissão. Do diagrama

$$E_a - E_e = (2S - 1)\hbar\omega \quad (1.5)$$

Para transições entre estados $4f$ em íons terras-raras $S \simeq 0$, pois os elétrons $4f$ são blindados pelas camadas eletrônicas externas completas. Da equação 1.5 o deslocamento de Stokes é portanto $\simeq 0$ e então transições assistidas por fônons são raramente observadas. Em íons de metais de transição, os elétrons $3d$ são mais fortemente acoplados aos ligantes e então transições vibracionais podem ser vistas no espectro. O pico espectral resultante da transição entre estados vibracionais fundamentais dos estados eletrônicos mais baixos e mais altos é denominado linha de fônon zero (ZPL, do inglês).

Uma vez que cada um dos estados vibracionais é descrito por uma função de oscilador harmônico, para o estado de energia mais baixa a posição mais provável do sistema é a posição Q_0 de equilíbrio. Para estados de energias mais altas, é mais provável que o sistema esteja na posição onde o nível de energia vibracional atravessa a parábola. A intensidade da transição depende do quadrado da integral de superposição destas funções de onda e então isto afeta a forma das bandas de absorção e de emissão.

Mecanismos de alargamento

O SCCM mostra como o sistema elétron-fônon dá origem a um número de linhas de absorção e de emissão no espectro óptico. No entanto, no espectro medido estas linhas são alargadas e podem algumas vezes aparecer como picos largos individuais. Os mecanismos responsáveis por este alargamento podem ser classificados tanto como homogêneos quanto como heterogêneos.

- Mecanismos de alargamento homogêneo

Os mecanismos de alargamento homogêneo afetam igualmente todos íons em um material. A mais alta contribuição à largura de linha homogênea é frequentemente devido a processos de defasagem. À medida que os fônons viajam através de um material, eles serão espalhados elasticamente por centros ópticos. Estas colisões causam pequenas variações na frequência de emissão do íon através da interação de campo cristalino. Conseqüentemente, a coerência temporal é reduzida e a largura de linha de emissão é alargada. Este processo é dependente da temperatura, uma vez que ele depende da presença de fônons no material hospedeiro.

Outros mecanismos de alargamento homogêneo aumentam as larguras de linhas espectrais pela diminuição do tempo de vida dos estados excitados. O decaimento multifônon não radiativo diminui o tempo de vida do estado excitado por fornecer um caminho alternativo de desexcitação. Não existem outros possíveis processos por fônon que reduzem o tempo de vida de níveis Stark mais estreitamente espaçados. Estes processos são mostrados na Figura 1.5.

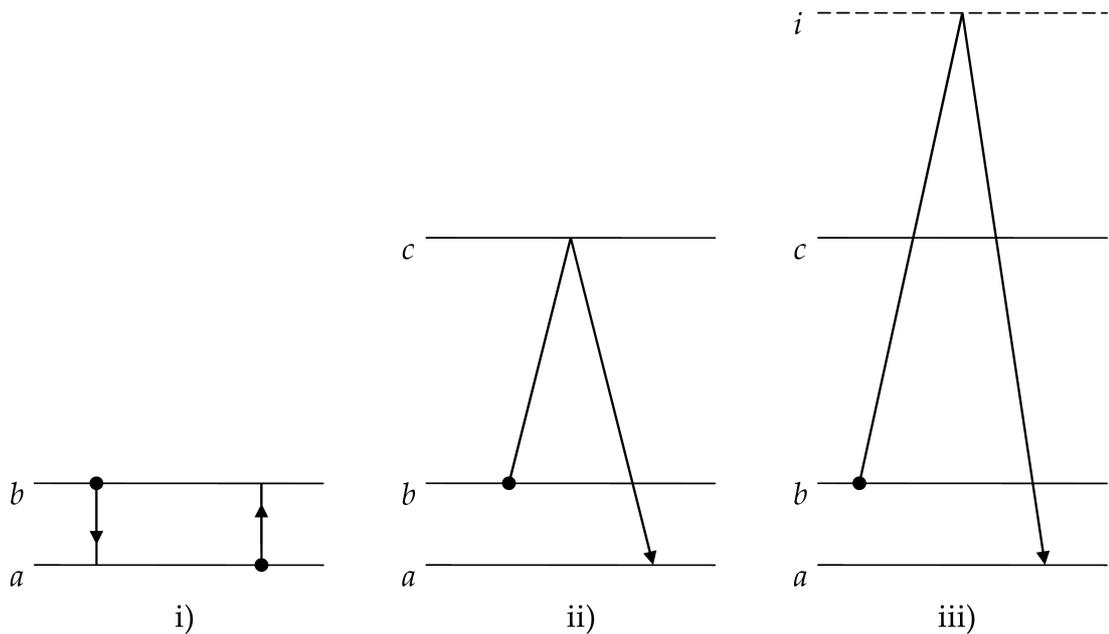


Figura 1.5 : Processos por fônon que levam a alargamento homogêneo i) direto ii) por relaxação de Orbach e iii) Raman.

A transição de fônon único mostrada na Figura 1.5 i) ocorre entre níveis de energia adjacentes e, por causa da pequena diferença de energia, são mantidos por fônons únicos no hospedeiro. Este processo leva à rápida termalização dos níveis Stark, com níveis sendo ocupados de acordo com a distribuição de Boltzmann. Portanto à medida

que a temperatura do hospedeiro tende a 0 K, todos os íons ocuparão o nível Stark mais baixo no multipletto.

A relaxação Orbach é o processo de dois fônons mostrado na Figura 1.5 ii). Aqui a relaxação procede de b através de um estado intermediário c para a , embora este processo possa também fazer com que se excite um íon do estado a para o b . O *gap* de energia entre b e c , e a diferença entre c e a são consideradas menores que a energia vibracional máxima suportada pelo material hospedeiro. Quanto ao processo de um fônon direto descrito acima, os processos Orbach são dependentes da disponibilidade de fônons no hospedeiro.

Outra contribuição ao alargamento de tempo de vida ocorre através de processos Raman, mostrada na Figura 1.5 iii). Estes processos são similares ao processo Orbach, exceto aqueles que envolvem a excitação do íon em um estado intermediário virtual i .

O alargamento homogêneo também surge do tempo de vida finito dos estados eletrônicos excitados τ . De acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg, o nível de energia deve ter uma largura $\Delta E \geq \hbar/\tau$. A contribuição ao alargamento do tempo de vida radiativo é referida como a largura de linha natural e determina o limite máximo da resolução espectral.

- Mecanismos de alargamento inomogêneo

O alargamento inomogêneo decorre da variedade de ambientes locais experimentados por diferentes íons em um material dopado. As simetrias de sítio alterado e as separações de íons ligantes provocam deslocamentos nos níveis de energia de íons individuais em todo o sólido. Transições de emissão e absorção envolvendo estes níveis ocorrem portanto em um intervalo de energias, produzindo bandas espectrais alargadas.

O alargamento inomogêneo é muito maior em vidros do que em cristais. Em cristais, variações de sítio a sítio surgem de defeitos e tensões na rede do cristal, e o alargamento inomogêneo é pequeno o suficiente de modo que para os íons terras-raras, linhas homogêneas correspondentes a níveis Stark individuais podem ser resolvidas em espectro de absorção e emissão. Em vidros, os íons dopantes entram no hospedeiro como modificadores de rede e o alargamento é muitas vezes mais forte. A superposição do conjunto de linhas homogêneas cria um perfil inomogêneo largo no espectro de absorção e emissão.

1.3.2 Transições radiativas

Intensidades de transições

As transições entre níveis de energia ocorrem de um termo adicional no hamiltoniano que surge da interação dos dipolos elétrico e magnético com o campo elétrico da radiação. Uma vez que os processos de dipolo elétrico prevalecem sobre as intensidades de transição de dipolos magnéticos, as transições de dipolo magnético são desprezadas nesta discussão. A intensidade de transição é dependente do quadrado do elemento de matriz do operador dipolo elétrico

$$S(a, b) = \sum_{a, b} |\langle a | \mathbf{p} | b \rangle|^2, \quad (1.6)$$

onde \mathbf{p} é o operador dipolo elétrico.

Experimentalmente, as intensidades de transição são determinadas medindo as seções transversais de absorção, que podem ser obtidas de medidas de transmitância:

$$\sigma_{ab}(\nu) = \frac{1}{\rho d} \ln \frac{I_{\text{in}}(\nu)}{I_{\text{out}}(\nu)} \quad (1.7)$$

onde ρ é a densidade numérica de centros ativos, d é o comprimento de percurso, I_{in} é a intensidade incidente e I_{out} é a intensidade transmitida. A seção transversal integrada está relacionada à intensidade de transição por

$$\int \sigma(\nu) d\nu = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^3\nu n}{3hc} \chi_{\text{ED}} \frac{1}{g_a} S_{\text{ED}}(ab) \quad (1.8)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do espaço livre, n é o índice de refração do material, c é a velocidade da luz no vácuo, $\chi_{\text{ED}} = [(n^2 + 2)/3]^2$ é a correção de campo local e g_a é o peso estatístico do estado a . Esta relação é importante na análise de Judd-Ofelt, que pode ser usada para calcular taxas de transições radiativas entre níveis de energia em materiais dopados com terras-raras.

Regras de seleção

Uma vez que a intensidade de transição depende do elemento de matriz do operador dipolo elétrico, se o elemento de matriz é zero nenhuma transição de dipolo elétrico será observada. A consideração de quando este elemento de matriz é diferente de zero leva a um número de regras de seleção para transições permitidas:

- As transições só são permitidas entre estados de paridade oposta

- Para termos ^{2S+1}L , $\Delta S = 0$ e $\Delta L \neq 0$
- Para termos $^{2S+1}L_J$, $\Delta J = 0, \pm 1$ mas não $J = 0 \rightarrow J = 0$

Então tanto as transições $4f-4f$ quanto as $3d-3d$ em simetria octaédrica são proibidas, que é a razão porque estas transições exibem tempos de vida relativamente longos. Contudo estas transições ainda são permitidas pelo processo de dipolo magnético, e os desvios da simetria perfeita no centro ativo faz com que estados $5d$ de paridade oposta sejam misturados na configuração $4f$.

Taxas de transição

A taxa de emissão espontânea entre os estados eletrônicos a e b é

$$A_{\text{ED}}(\nu) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{64\pi^4\nu^3 n}{3hc^3} \chi_{\text{ED}} \frac{1}{g_a} S_{\text{ED}}(ab) \quad (1.9)$$

Na ausência de outros processos, a taxa de decaimento da população do estado mais alto é proporcional à população daquele nível

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{\text{ED}}N_2 \quad (1.10)$$

onde N_2 é a população de íons no nível mais alto. Isto leva à emissão com um tempo de vida espontâneo de $\tau_{\text{sp}} = 1/A_{\text{ED}}$. Integrando a equação 1.10 para obter N_2 como função de t dá

$$N_2 = N_{2(0)} e^{-A_{\text{ED}}t} \quad (1.11)$$

onde $N_{2(0)}$ é a população inicial do nível 2. Isto mostra que assim que a luz de excitação for removida de um material ativo, a intensidade de fluorescência diminuirá exponencialmente. De fato, se o decaimento da fotoluminescência não for monoexponencial, o desvio do comportamento monoexponencial pode dar informações sobre processos que ocorrem no sólido.

Um aspecto importante da luminescência de lantanídeos está no aumento das intensidades de emissão, devido ao fenômeno do acoplamento dinâmico [41]. No acoplamento dinâmico, a radiação polariza os ligantes, fazendo com que seus elétrons adquiram um momento multipolar proporcional à frequência de oscilação do campo elétrico da radiação. O momento multipolar gera um novo campo que se acopla ao original, intensificando a amplitude de oscilação da radiação que efetivamente alcança o lantanídeo.

1.3.3 Decaimento não radiativo

Decaimento multifônon

Em sólidos dopados com terras-raras onde $S \simeq 0$, a relaxação não radiativa não pode ocorrer por cruzamento de nível, mas pode ocorrer por emissão multifônon. Onde o gap de energia entre os estados eletrônicos excitados e os mais baixos é maior do que a energia de fônons únicos suportada pelo hospedeiro, o decaimento multifônon ocorre através da emissão simultânea de um número de fônons no hospedeiro sólido.

A taxa de decaimento multifônon W_{nr} é

$$W_{nr} = C[(n(T) + 1) \cdot \gamma]^p, \quad (1.12)$$

onde $n(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein, p é o número de fônons necessários para preencher o gap de energia ($p = \Delta E / \hbar\omega$), γ é a constante de acoplamento elétron-fônon e C é a constante do hospedeiro. Uma característica importante desta relação é que a taxa de decaimento multifônon depende exponencialmente do número de fônons. Isto significa que a taxa de decaimento multifônon é determinada em grande parte pelos fônons de energia mais alta suportada pelo hospedeiro. A energia de fônon máxima de um material pode ser determinada através de espectroscopia Raman ou FTIR. O decaimento multifônon se espera que seja uma contribuição significativa à taxa de decaimento total quando cinco fônons ou mais possam atingir o gap de energia entre níveis.

Interações interiônicas

Quando um sólido é dopado com uma alta concentração de íons ativos, a distância interiônica é reduzida de forma que se observa o efeito de interações interiônicas. Os três tipos básicos de transferência de energia entre íons são mostrados na Figura 1.6.

A migração de energia como mostrada na Figura 1.6 i) é a transferência de energia de um íon excitado para um íon próximo no estado fundamental. Embora este processo não afete a taxa de decaimento de estados excitados, a energia pode migrar para um sítio armadilha onde o íon relaxa não radiativamente. Outro processo que reduz a população de estado excitado é a relaxação cruzada, mostrado na Figura 1.6 ii). Este mecanismo envolve a transferência parcial da energia de excitação para um íon vizinho no estado fundamental. O terceiro método de transferência de energia é a conversão

ascendente, mostrado na Figura 1.6 iii). A conversão ascendente envolve a transferência de energia de um íon excitado para outro íon excitado.

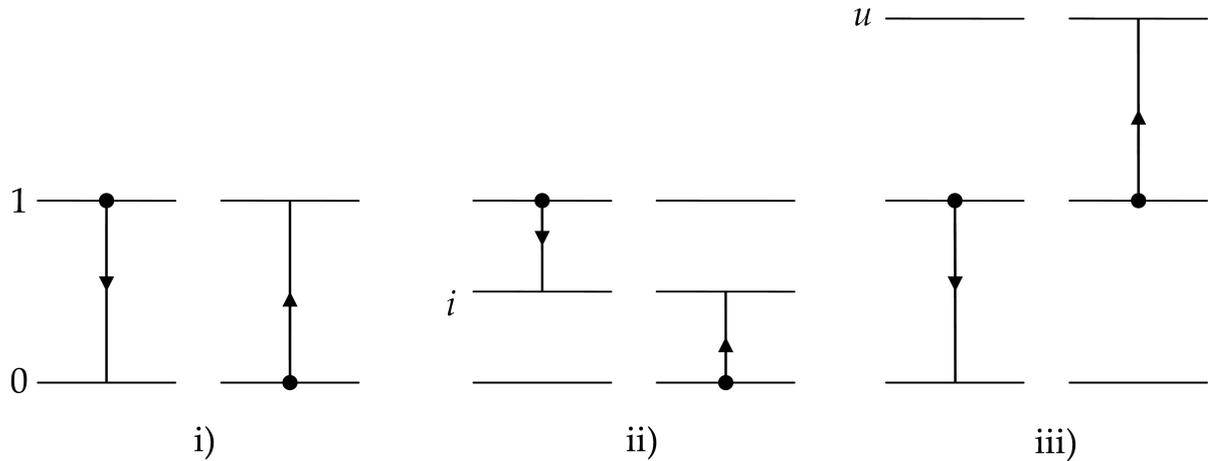


Figura 1.6 : Mecanismos de transferência de energia: i) migração de energia ii) relaxação cruzada iii) conversão ascendente.

Förster [42] e Dexter [43] foram os primeiros a considerar a transferência de energia multipolar entre íons. A maior contribuição vem das interações de dipolo elétrico e a intensidade das interações dipolo-dipolo depende do inverso da sexta potência da distância interiônica. Uma vez que a distância interiônica depende do inverso da raiz cúbica da concentração de íons, a intensidade de interação depende do quadrado da concentração. Visto que tanto a migração de energia quanto a relaxação cruzada são dependentes da concentração e provocam uma redução na população do estado excitado em um sólido dopado, estes processos contribuem para uma redução na intensidade de luminescência conhecida como supressão de concentração.

Uma vez que tanto a migração de energia quanto a relaxação cruzada necessitam de um íon no estado excitado, elas dependem da intensidade de excitação. Devido a conversão ascendente necessitar de dois íons no estado excitado, os processos de conversão ascendente dependem do quadrado da intensidade de excitação abaixo da saturação.

Embora os processos de transferência de energia possam ser úteis em certos sistemas lasers, é frequentemente desejável evitar estes efeitos no desenvolvimento de novos materiais ativos.

1.3.4 Comunicações ópticas

Ao longo dos últimos 20 anos, os amplificadores de vidro dopado com terras raras tornaram-se uma parte integral dos sistemas de telecomunicações a longas distâncias. Esta seção contém uma breve introdução aos sistemas de telecomunicações ópticas, que leva a uma discussão sobre soluções de amplificadores ópticos atuais e como os atuais sistemas podem ser melhorados através do desenvolvimento de novos materiais dopados.

Um típico sistema de telecomunicações óptico ponto-a-ponto moderno constitui-se de uma fonte laser, um dispositivo de modulação, fibras de transmissão, amplificadores ópticos e um detector.

A luz viaja da fonte ao detector através de fibras ópticas de vidro. A fibra de transmissão é tipicamente feita de sílica por deposição de vapor químico modificado (MCVD, do inglês). O progresso nas técnicas de fabricação sobre os últimos 25 anos resultou na produção de fibras de sílica com uma perda mínima de $\sim 0,2$ dB/km, próximo do mínimo teórico de 0,1 dB/km a 1550 nm.

Para transmitir dados a longas distâncias, o sinal deve ser amplificado periodicamente para compensar a absorção intrínseca e as perdas por espalhamento associadas à fibra. Durante os anos 80, regeneradores elétricos foram amplamente utilizados para esta finalidade. Nestes dispositivos, o sinal óptico é detectado e convertido em sinal elétrico. É então amplificado e remodelado antes de ser convertido de volta para um sinal óptico utilizando um laser semiconductor. Embora este sistema fosse suficiente para taxas de transmissão de até 10 Gb/s, o regenerador elétrico se tornou o gargalo em sistemas de capacidade mais alta. Além disso, as redes que utilizam estes amplificadores eram limitadas a uma única taxa de bits, o que restringe fortemente a escalabilidade do sistema. Uma maior expansão destas redes é limitada porque se diferentes comprimentos de onda de transmissão fossem usados, um dispositivo separado seria necessário para amplificar cada comprimento de onda.

O desenvolvimento do amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA) no final dos anos 80 abriu novas possibilidades para as telecomunicações ópticas de alta largura de banda. Este amplificador totalmente óptico não somente permite que vários canais sejam amplificados simultaneamente em um único dispositivo, mas que eles sejam também insensíveis à taxa de bits e ao formato de modulação. A amplificação totalmente óptica é agora de longe o método mais econômico de se atingir redes de longas distâncias de alta

capacidade.

Os detectores em sistemas de comunicações ópticas geralmente utilizam um pré-amplificador de baixo ruído que amplifica o sinal óptico antes de ele ser detectado. O detector mais comum utilizado em comunicações ópticas é o fotodiodo PIN de InGaAs.

Um dos objetivos a longo prazo das pesquisas atuais em optoeletrônica é desenvolver dispositivos ópticos integrados. Estes dispositivos incluiriam um número de funções em um único chip óptico. O primeiro desafio deste desenvolvimento é incorporar as capacidades de comutação, atenuação e filtragem em um dispositivo planar, o que será importante para amplificar a luz dentro da mesma estrutura. Isto coloca um problema interessante, quando se considera que o comprimento do EDFA é ~ 10 m. Uma possível solução para isto pode ser utilizar vidros de sílica produzidos por sol-gel, que são conhecidos por hospedar significativamente mais íons de érbio que a sílica produzida por MCVD sem efeitos de aglomeração.

1.3.5 O amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA)

Com o intuito de atender a crescente demanda por largura de banda, a técnica de multiplexação por divisão de comprimento de onda (WDM) foi introduzida. Isso permite uma série de fluxos de dados, espalhada em vários comprimentos de onda, que serão transmitidos simultaneamente por uma única fibra. Sistemas WDM densos (DWDM) utilizam canais separados por menos de 1 nm para maximizar a capacidade de transmissão. O WDM tem sido agora largamente adotado em sistemas de comunicações ópticas de longas distâncias. Esta tecnologia requer a amplificação de múltiplos comprimentos de onda de sinal.

O amplificador óptico mais comumente usado em comunicações de longas distâncias é o EDFA. Um EDFA consiste essencialmente de um comprimento de fibra de sílica com Er^{3+} dopado no núcleo.

A luz de bombeio necessária para a amplificação em um EDFA é fornecida por um diodo laser e é acoplada dentro da fibra dopada com érbio com o sinal. O feixe de bombeio excita os íons de érbio no estado metaestável. Os fótons de sinal estimulam a emissão destes íons excitados e os fótons resultantes emitidos possuem o mesmo comprimento de onda que os fótons de entrada e viajam na mesma direção, e assim aumentam

a intensidade do sinal. Este processo de amplificação opera na faixa 1530-1560 nm em um EDFA. O perfil de ganho sobre esta região não é uniforme, então o ganho pode ser igualado ao se usar uma rede de Bragg em fibra ou outro tipo de filtro.

A transição em 1550 nm depende do decaimento do nível ${}^4I_{13/2}$ para o nível ${}^4I_{15/2}$ como mostrado na Figura 1.7. O gap de energia entre estes níveis é de

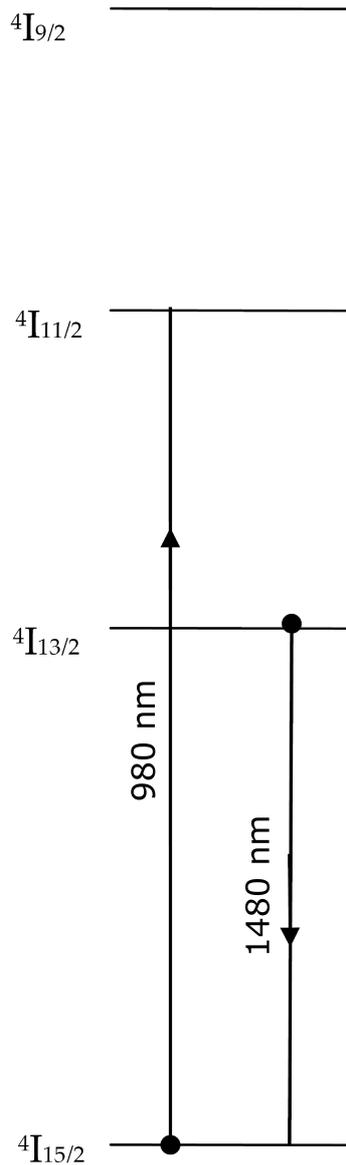


Figura 1.7 : Diagrama parcial de níveis de energia para o Er^{3+} [38].

aproximadamente 6500 cm^{-1} , enquanto que a máxima energia de fônon da sílica é em torno de 1100 cm^{-1} . Isto significa que a supressão devido ao decaimento multifônon no EDFA é desprezível e esta transição é muito eficiente. É uma notável coincidência que esta emissão do érbio no infravelho próximo coincide com a região de comprimento de onda de baixa perda da fibra de sílica (banda-C). Devido a sílica ser um vidro de alta energia de fônon, o EDFA é o amplificador dopado com terra-rara à base de sílica desenvolvido para operar na região 1200-1700 nm.

O EDFA pode ser bombeado ressonantemente a 1480 nm de ${}^4I_{15/2}$ para ${}^4I_{13/2}$ ou indiretamente a 980 nm de ${}^4I_{15/2}$ para ${}^4I_{11/2}$, o que depende da relaxação multifônon ao ${}^4I_{13/2}$ para popular o estado metaestável. A performance destes amplificadores tem sido maximizada mediante a incorporação de vários estágios em um único dispositivo. Estes EDFAs de multi-estágio tipicamente incluem um pré-amplificador de baixo ruído e um amplificador de alto ganho. O primeiro estágio é

bombeado com diodo de AlGaInAs operando em 980 nm, que fornece uma melhor relação sinal/ruído. O segundo estágio utiliza um bombeio de diodo de InGaAsP operando em

1480 nm para uma maior eficiência e um ganho mais uniforme.

Devido ao vidro de sílica ser utilizado como hospedeiro em EDFAs, eles podem ser conectados à fibra de transmissão de telecomunicações padrão através de junção por fusão. As fibras dopadas com érbio podem ser feitas por MCVD utilizando dopagem por solução para incorporar os íons de érbio. A sílica tem uma solubilidade limitada de íons de érbio, e através da adição de pequenas quantidades de alumina, a solubilidade do érbio é melhorada. Contudo, a performance de fibras à base de sílica dopadas com érbio é limitada por efeitos de transferência de energia a uma concentração atômica em torno de 1%. Isto requer que comprimentos de fibra de ~ 10 m sejam usados em EDFAs.

1.4 Objetivos

Neste trabalho, avaliaremos a incorporação de pequenas e grandes quantidades de Y e Al na matriz de sílica utilizando uma metodologia mista sol-gel/ Pechini, visando aumentar a solubilidade dos íons terras-raras mantendo o sistema amorfo até altas temperaturas, permitindo a redução de grupos hidroxilas. Além disso, serão avaliados os pós no que se refere à obtenção das fases YAG, YAM ou YAP, sua cristalização com relação à temperatura e composição relativa à sílica. Para tal, escolheu-se fazer adições de Y e Al na mesma proporção (1Y:1Al), utilizaremos portanto a nomenclatura $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ com relação à SiO_2 . A nomenclatura $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$ refere somente à quantidade de Y e Al adicionados.

Os objetivos a serem atingidos neste estudo são:

- Desenvolver a rota de síntese de pós nanométricos do sistema $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ dopados, de baixo custo, visando a maximização de suas propriedades estruturais e ópticas;
- Estudar o efeito dos dopantes sobre as propriedades dos pós, especialmente as propriedades ópticas relevantes para aplicações em fotônica e ótica integrada.
- Avaliar a evolução estrutural e óptica dos pós nanométricos em função da rota de síntese e das temperaturas de calcinação e sinterização;
- Otimização do processo de tratamento térmico para a densificação completa de pós, eliminando-se ao máximo os grupos hidroxilas e orgânicos.

2 Materiais e métodos

2.1 O método sol-gel/ Pechini

O processo sol-gel, com suas inúmeras variações, vem sendo amplamente utilizado na obtenção de pós e de filmes finos. Este método é considerado um bom método de deposição principalmente do ponto de vista de controle preciso da composição e da relativa facilidade e simplicidade na deposição dos filmes [44].

Sem considerar a natureza dos precursores, o processo sol-gel pode ser caracterizados por uma série de passos distintos [45].

Passo 1: Formação de soluções estáveis do precursor alcóxido ou metal solvatado (o *sol*).

Passo 2: Gelificação resultante da formação de uma rede de óxido ou álcool em ponte (o *gel*) por uma reação de policondensação ou poliesterificação que resulta num aumento abrupto na viscosidade da solução. Se desejado, o gel pode ser moldado em uma forma durante esse passo.

Passo 3: Envelhecimento do gel (*sinérese*), durante a qual as reações de policondensação continuam até o gel se transformar em uma massa sólida, acompanhado por uma contração da rede do gel e a expulsão do solvente dos poros. O processo de envelhecimento de géis pode exceder 7 dias e é crítico para a prevenção de rachaduras em materiais que precisam ter forma definida por um molde.

Passo 4: Secagem do gel, quando água e outros líquidos voláteis são removidos da rede do gel. Este processo é complicado devido às mudanças fundamentais na estrutura do gel. O processo de secagem em si tem sido dividido em quatro passos distintos: (i) o período de taxa constante, (ii) o ponto crítico, (iii) o período de primeira queda, e (iv) o período de segunda queda. Se isolado por evaporação térmica, o monólito resultante é chamado de *xerogel*. Se o solvente é extraído sob condições supercríticas ou condições quase supercríticas, o produto é um *aerogel*.

Passo 5: Desidratação, durante a qual grupos M-OH ligados à superfície são

removidos, estabilizando o gel contra a reidratação. Isto é normalmente obtido pela calcinação do monólito em temperaturas até 800 °C.

Passo 6: Densificação e decomposição dos géis a alta temperaturas ($T > 800^{\circ}\text{C}$). Os poros da rede do gel são colapsados, e as demais espécies orgânicas são volatilizadas. Este passo é normalmente reservado para a preparação de cerâmicas densas ou vidros.

A idéia básica por trás do método dos precursores poliméricos é reduzir a mobilidade dos cátions distribuindo-os homogeneamente numa cadeia polimérica. Isto pode ser alcançado através do forte envolvimento de complexos de quelatos metálicos em uma rede polimérica. A imobilização dos complexos de quelatos metálicos numa rede polimérica orgânica rígida pode reduzir as segregações de certos materiais durante o processo de decomposição do polímero em altas temperaturas [46].

Um exemplo representativo desse método é o método Pechini [47]. Embora pouco se saiba sobre a química envolvida na rota do método Pechini, a química básica desse processo é a reação de desidratação de um ácido carboxílico e um álcool, ou seja a esterificação.

Na síntese, através do método dos precursores poliméricos, utiliza-se a capacidade que alguns ácidos orgânicos possuem de formar quelatos ácidos com vários cátions. A formação dos quelatos se dá através da mistura de cátions com um ácido (ácido cítrico) na presença de um poliálcool (etileno glicol ou sorbitol), acompanhado de aquecimento e agitação. Uma resina sólida contendo os íons metálicos distribuídos uniformemente é formada e desta resina amorfa, pode-se obter as fases cristalinas, através de tratamentos térmicos adequados, e ainda partículas nanométricas.

Neste trabalho usamos uma metodologia mista, na tentativa de obter uma rede Si-O-Si que contenha a rede polimérica orgânica com Al e Er e Y. Isto reduz a taxa de hidrólise e resulta em sóis mais estáveis que os obtidos pelo processo sol-gel tradicional, onde utilizaram alcóxidos de Al e Si, e nitratos de Er e Y dissolvidos em meio alcoólico.

2.2 As etapas da síntese

Nesta seção descreveremos todo o processo de síntese de pós pelo método sol-gel/Pechini que utilizamos para a obtenção das amostras do nosso trabalho (Figura

2.1). Para tal utilizaremos as quantidades dos reagentes empregada na síntese de pós da composição com 25 mol% $\text{YO}_{1,5}$ + 25 mol% $\text{AlO}_{1,5}$ + 50 mol% SiO_2 dopada com 1% de Er.

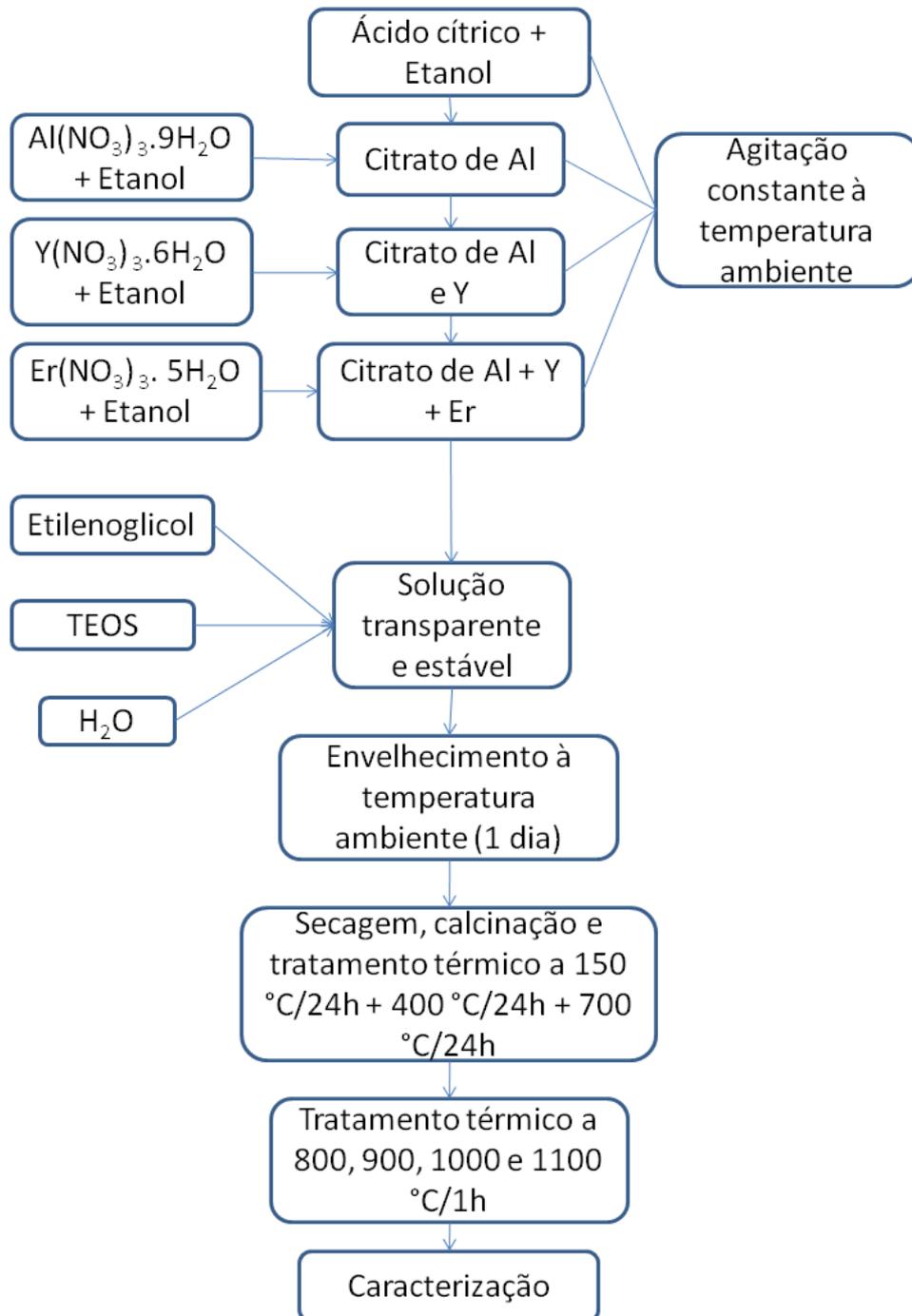


Figura 2.1 : Fluxograma da preparação dos pós.

Na primeira etapa do processo de síntese preparamos uma solução com 88,0819 g de ácido cítrico em 295 mL de etanol (durante as etapas restantes foi adicionado mais 134 mL de etanol) que são misturados sob constante agitação magnética, após a completa dissolução do ácido cítrico são adicionados, alternadamente, os nitratos de alumínio

(17,3542 g), ítrio (17,7187 g) e érbio (0,4143 g), nesta sequência (após a completa dissolução de cada um deles), neste ponto formou-se o citrato de Al+Y+Er. Em seguida adicionamos 52,7 mL de etilenoglicol à solução, fazendo com que os quelatos reagissem com o etilenoglicol formando compostos ester orgânicos, visando uma melhor distribuição dos cátions a nível atômico, na estrutura polimérica.

Na sequência adicionamos 10,320 mL de TEOS e 1,667 mL de água destilada à solução, para promover a hidrólise do TEOS. Após 20 minutos da adição da água à solução e do término do processo de agitação, submetemos a solução à etapa de envelhecimento, que constituiu em armazenar a solução à temperatura ambiente por 24 horas.

A necessidade do envelhecimento da solução advém do fato de que as reações envolvidas na formação do gel não terminam imediatamente após o ponto de gelificação. Nesta fase existem ainda oligômeros livres para se difundirem e reagirem, e a rede sólida contém ainda a fase líquida contínua que permite um transporte rápido de moléculas no seu interior; portanto, o gel retém mobilidade interna suficiente para permitir a progressão mais lenta dos processos físico-químicos de agregação, pelo que as suas propriedades continuam a sofrer alterações após a gelificação [48].

Após a etapa de envelhecimento submetemos a solução à etapa de etapa de secagem, que consistiu em aquecê-la a 150 °C por 24h. O processo de secagem envolve a remoção da fase líquida do gel, constituída pelo co-solvente e pelos subprodutos de baixo peso molecular originados das reações de hidrólise e condensação [48].

A resina obtida da secagem foi calcinada, num processo que consistiu em submetê-la ao aquecimento a 400 °C por 24h em um forno. Nesta etapa ocorre a eliminação de material orgânico e etanol, obtendo-se uma espécie de “carvão”, que em seguida é moído em um almofariz tornando-se um pó fino.

Este pó, obtido na última etapa descrita, é submetido a um tratamento térmico de 700 °C por 24 h para a completa eliminação de compostos orgânicos ainda presentes no material. O pó resultante deste processo é dividido em quatro partes para que cada uma delas seja submetida aos seus respectivo tratamento térmico de 800, 900, 1000 e 1100 °C por uma hora, para que ocorra a densificação dos pós. A nomenclatura utilizada para referirmos às diferentes composições obtidas citadas no texto é mostrada na Tabela 2.1. No texto utilizaremos tanto o símbolo % quanto a expressão mol% para nos referirmos à porcentagem em mol dos óxidos ou do dopante que constituem as composições.

Tabela 2.1 : Nomenclatura que utilizamos para as amostras produzidas pelo método sol-gel/Pechini.

		$(1 - x)\text{SiO}_2 + x(\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5})$ c/ 1 mol% de Er					
$x =$		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	
Tratamento		AM01150		AM04150			
150 °C/24h		AM01150		AM04150			
400 °C/24h				AM03400			
700 °C/24h		AM01700	AM02700	AM03700	AM04700	AM05700	
800 °C/1h				AM03800			
900 °C/1h				AM03900			
1000 °C/1h		AM011000	AM021000	AM031000	AM041000	AM051000	
1100 °C/1h				AM031100			

		$0,7\text{SiO}_2 + 0,3(\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5})$ c/ y mol% de Er						
$y =$		0,1	0,2	0,4	0,7	1,5	2	4
Tratamento		YASER-		YASER-		YASER-		YASER-
1000 °C/1h		011000	021000	041000	071000	151000	201000	401000

2.3 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Difração de raios-X

Em 1913, Bragg observou que um feixe monocromático de raios-X incidindo em um cristal é fortemente refletido somente para certos ângulos de incidência. Isto pode ser entendido ao assumir que um cristal consiste de planos de rede, que são camadas de íons, espaçadas a uma distância fixa. Cada camada de íons reflete uma pequena fração do feixe que entra. Somente se os feixes refletidos interferirem construtivamente existirá um pico na intensidade refletida [32].

Os vidros não possuem picos distintos, porque eles não possuem planos de rede. A difração de raios-X (XRD) pode portanto detectar e identificar cristais na matriz vítrea. Porém é necessário uma fração mínima de cristais em uma amostra, caso contrário o sinal é encoberto por um ruído de fundo e um espalhamento difuso. Como uma regra de ouro, é necessário pelo menos 3% de cristais [32].

Os pós foram depositados em um porta amostras que é colocado em um braço giratório de um XRD-6000 da SHIMADZU (equipamento multi-usuário disponível no IQ-UFG) de modo que o ângulo de incidência do feixe de raios-X possa ser varrido. O detector rotaciona em torno do mesmo eixo com o dobro da velocidade angular para certificar que o ângulo de reflexão é o mesmo que o ângulo de incidência a todo momento. Foi utilizada a radiação $\text{Cu-K}\alpha_1$ com comprimento de onda de 1,5405 Å.

2.3.2 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g , a abreviação da temperatura de transição vítrea.

Em um gráfico de TGA a ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos.

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Figura 2.2 apresenta um desenho detalhado deste instrumento.

Os detalhes específicos de cada componente dependem da aplicação requerida, mas estes não serão discutidos no texto por razões de brevidade.

Análise térmica diferencial (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A Figura 2.3 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (S) e do material referência (R)), e

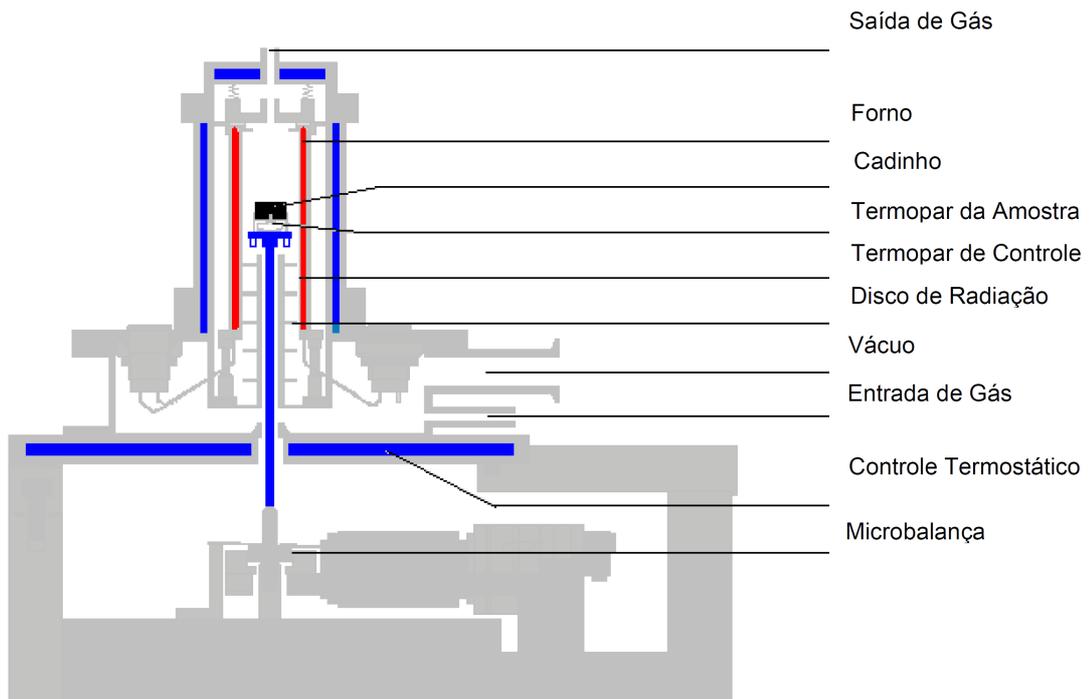


Figura 2.2 : Desenho detalhado de um equipamento de termogravimetria.

dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

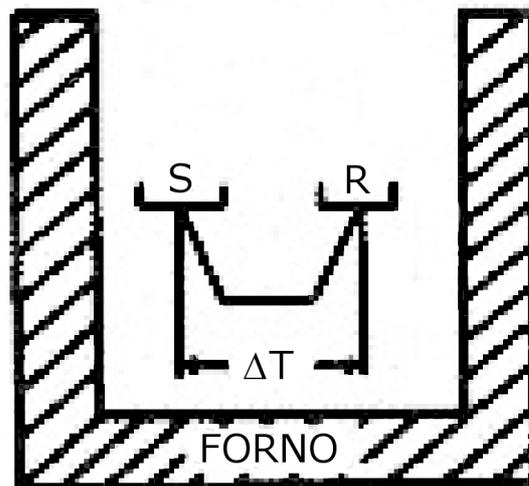


Figura 2.3 : Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra.

Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição.

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, fazem este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase [49].

As medidas de TGA e DTA foram realizadas em um aparelho SHIMADZU DTG-60H empregando-se 20 mg de amostra em cadinho de alumina com atmosfera de ar sintético e razão de aquecimento de 10 °C/min. Como referência utilizou-se cadinho de alumina vazio.

2.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho fornecem informações sobre as ligações químicas, e portanto, sobre os grupos funcionais presentes na amostra. Como a radiação IR (infravermelha, do inglês) passa através de uma amostra, comprimentos de onda específicos são absorvidos devido a vários movimentos vibracionais das ligações químicas tais como alongamento, contração e flexão, e os picos espectrais são derivados da absorção de variações na energia vibracional de ligação na região IR. A região IR do espectro eletromagnético se estende de 10000 a 10 cm^{-1} e compreende as regiões do infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR) e do infravermelho distante.

Um espectro de infravermelho é medido através do cálculo da intensidade da radiação infravermelha antes e depois de passar através de uma amostra, e o espectro IR

medido em termos da transmitância (T) pode ser expresso como

$$T = \frac{I_S}{I_R}$$

onde I_S é a intensidade do feixe depois que passa através da amostra, I_R é a intensidade do feixe antes de passar através da amostra e T é a transmitância.

Os componentes básicos de um espectrômetro FTIR são mostrados esquematicamente na Figura 2.4. A radiação da fonte passa através de um interferômetro antes de atingir a amostra e o detector. O sinal é então amplificado, e as contribuições de alta frequência são eliminadas. Finalmente, o sinal é digitalizado por um conversor analógico-digital e transferido para o computador para a transformação de Fourier.



Figura 2.4 : Componentes básicos de um espectrômetro FTIR.

O tipo mais comum de interferômetro de FTIR é o denominado “interferômetro de Michelson” (Figura 2.5); que consiste de dois espelhos montados perpendicularmente, um dos quais se move. Um filme semi-refletor, o chamado “divisor de feixe”, corta os planos destes dois espelhos.

Um interferômetro codifica as frequências iniciais em uma forma especial que o detector observa, e o interferograma resultante contém informações sobre a região inteira do IR, porque o detector mede todas as frequências a todo momento. A transformada de Fourier é uma forma matemática de ordenar as frequências individuais para a representação final de um espectro IR.

Os espectros de infravermelhos dos pós foram obtidos em um espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 com resolução de 1 cm^{-1} e 56 varreduras, empregando-se a técnica de pastilha de KBr.

2.3.4 Medidas de fotoluminescência

Sabemos que um simples sistema atômico de dois níveis muda para o estado excitado depois que fótons de frequências apropriadas são absorvidos. Este sistema atômico pode retornar ao estado fundamental pela emissão espontânea de fótons. Este processo de desexcitação é chamado de *luminescência*. Contudo, a absorção de luz é somente um

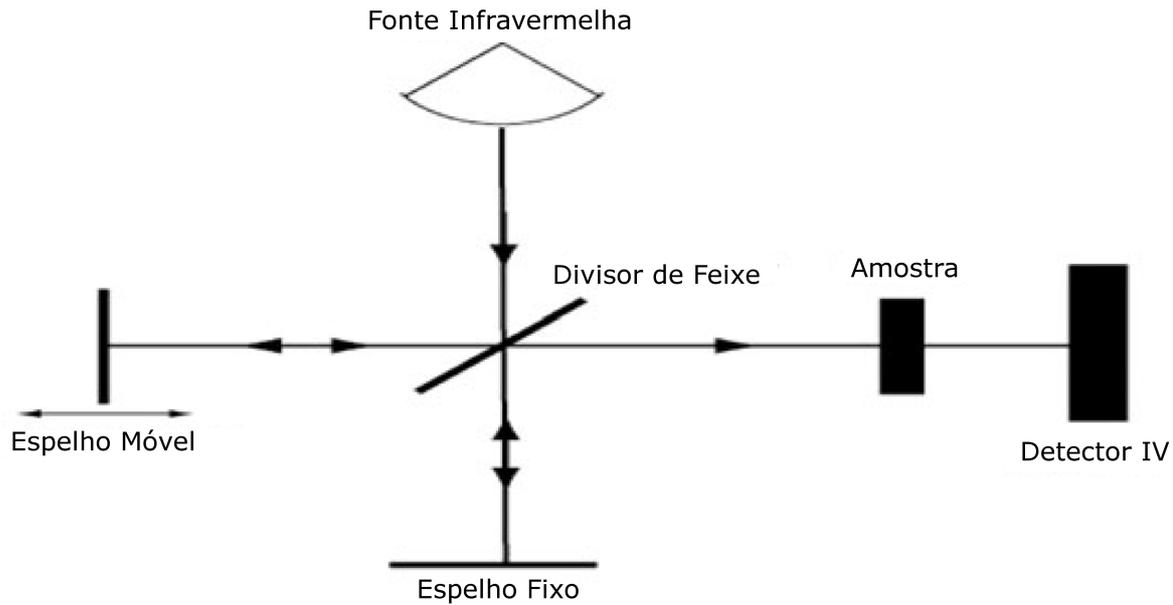


Figura 2.5 : Interferômetro de Michelson com fonte de luz infravermelha, a montagem dos espelhos e a descrição da trajetória do feixe.

dos mecanismos pelo qual um sistema pode ser excitado. De um modo geral, a luminescência é a emissão de luz de um sistema que é excitado por alguma forma de energia. A *fotoluminescência* ocorre após a excitação com luz (i.e., a radiação dentro da faixa óptica) [50].

Um arranjo experimental típico para medir espectros de fotoluminescência é esquematizado na Figura 2.6. Os espectros de fotoluminescência são também muitas vezes medidos utilizando-se equipamentos comerciais compactos chamados *espectrofluorímetros*. Seus principais elementos são também mostrados na Figura 2.6.

A amostra é excitada com uma lâmpada, que é seguido por um monocromador (o monocromador de excitação) ou um feixe de laser. A luz emitida é coletada por uma lente de focalização e analisada por meio de um segundo monocromador (o monocromador de emissão), seguido por um detector apropriado conectado a um computador.

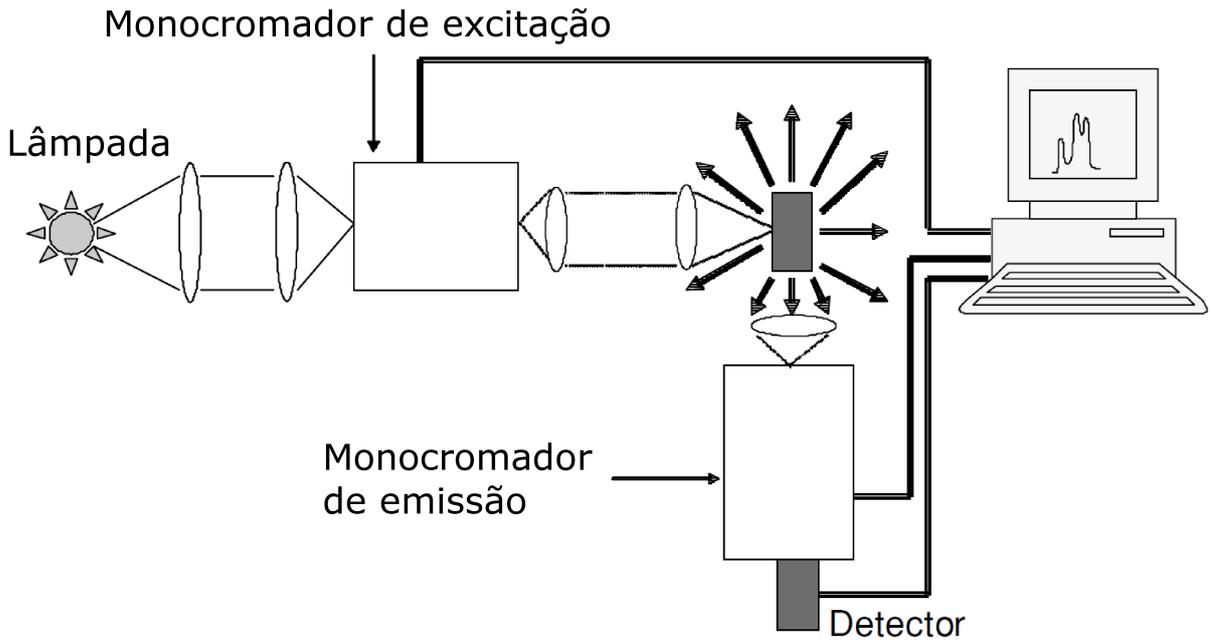


Figura 2.6 : Um diagrama esquemático mostrando os principais elementos para se medir espectros de fotoluminescência. A excitação também pode ser produzida utilizando um laser em vez de uma lâmpada.

Dois tipos de espectros, (i) *espectros de emissão* e (ii) *espectros de excitação*, podem ser registrados:

- (i) Nos *espectros de emissão*, o comprimento de onda de excitação é fixo e a intensidade de luz emitida é medida em diferentes comprimentos de onda fazendo a varredura do monocromador de emissão.
- (ii) Nos *espectros de excitação*, o monocromador de emissão é fixado em qualquer comprimento de onda de emissão, enquanto o comprimento de onda de excitação é varrido em um determinado intervalo espectral.

As medidas de luminescência foram feitas em um fluorímetro HORIBA JOBIN YVON Fluorog-3, com lâmpada de xenônio de 450 W e fotomultiplicadora R928P, pertencente ao grupo de Física de Materiais do IF-UFG.

3 Resultados e Discussões

3.1 Análise térmica de géis e pós

Para avaliar a perda de massa dos géis e os processos térmicos que circundam a queima destes materiais utilizamos as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).

As amostras AM01150 e AM04150 foram submetidas a uma variação de temperatura de 50 a 1100 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min, as curvas TG estão ilustradas na Figura 3.1.

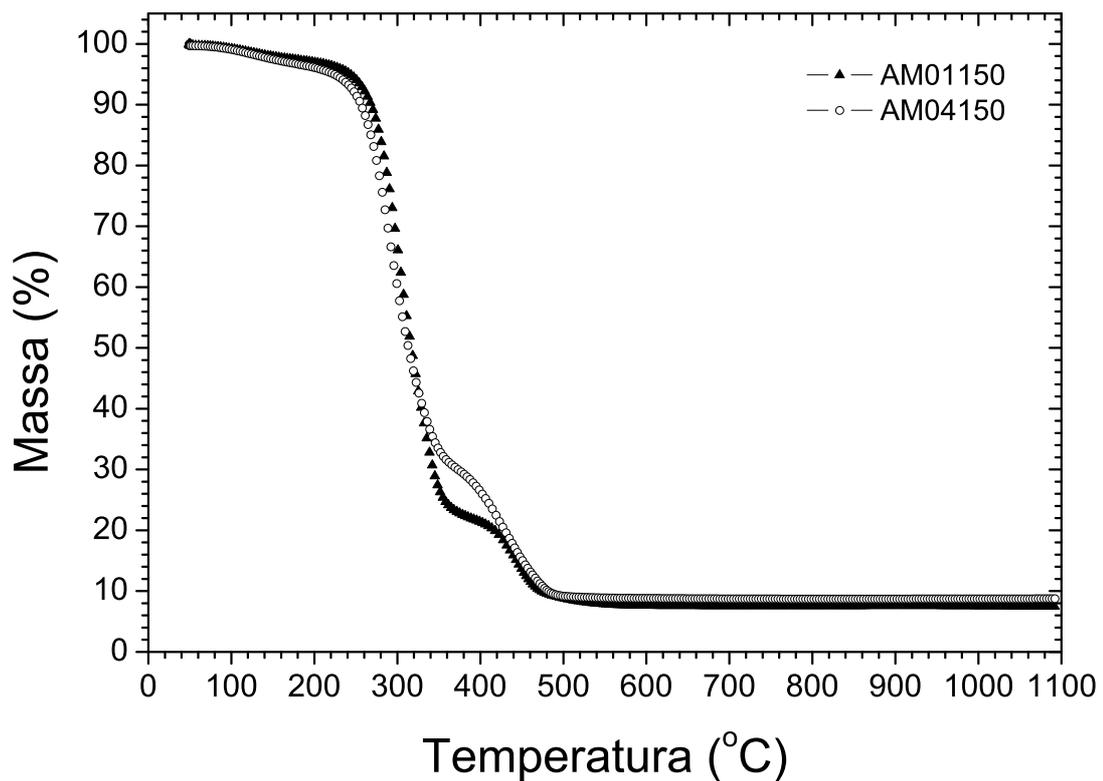


Figura 3.1 : Curva TG das amostras AM01150 e AM04150 na forma de gel, previamente secos a 150 °C/24h. Os géis foram aquecidos a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de ar sintético (O₂ + N₂).

Analisando as curvas de TGA observamos que os géis possuem uma perda de aproximadamente 5% de sua massa no intervalo de 50 a 230 °C, em seguida ocorre uma brusca perda de massa que correspondeu a 71% para a amostra AM01150 entre 230 e 360 °C e de 63% para a amostra AM04150 entre 230 a 355 °C. Verificamos, também, que ambos os géis eliminaram a maior parte dos compostos orgânicos até aproximadamente 360 °C, sendo que o primeiro ficou com 24% de sua massa inicial e o segundo com 32%. No novo intervalo de temperatura entre 360 e 500 °C verificamos uma nova perda de massa para ambas as composições. Certamente da eliminação de compostos orgânicos fortemente ligados à estrutura do gel. Após esta etapa as amostras residuais possuem apenas 8% do material inicial. Sendo constituído de óxidos amorfos das composições de interesse para óptica.

O sinal de DTA, ilustrado na Figura 3.2, foi obtido simultaneamente com os de TGA apresentados anteriormente.

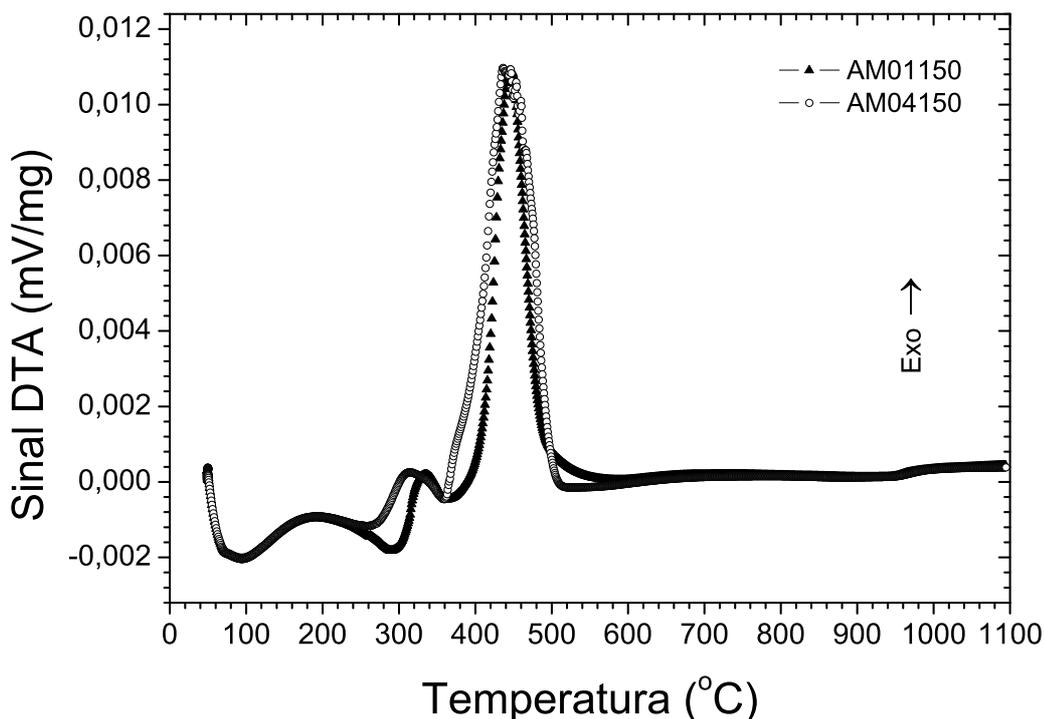


Figura 3.2 : Curva DTA dos géis AM01150 e AM04150 secos previamente a 150 °C/24h. As reações exotérmicas ocorrem no sentido positivo do eixo vertical.

Estas curvas DTA descrevem as reações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem durante o processo de aquecimento dinâmico entre 50 a 1100 °C. Ambas as composições sofrem uma

reação endotérmica indicada por um pico largo entre 90 e 200 °C para ambas as amostras, referente à desidratação. Em seguida nota-se uma nova reação endotérmica que termina a aproximadamente 360 °C para ambas as amostras, sendo a faixa de temperatura em que as composições perderam a maior parte dos orgânicos (NO_x , CO, CO_2 , entre outros). Na sequência ocorre uma reação exotérmica intensa centrada em 450 °C e completa-se a aproximadamente 520 °C. Este evento decorre do processo de eliminação de compostos orgânicos fortemente ligados à estrutura, notando-se a necessidade de altas temperaturas para a sua completa eliminação. Em seguida, ambas as curvas se tornam praticamente constantes até ~ 1000 °C, onde uma mudança da linha de base é observada.

Levando em conta que uma quantidade de 20 mg dos géis foi utilizada nas medidas de TGA e DTA e que disto só restou 8%, ou seja, 1,6 mg de amostra a partir de 500 °C (ver Figura 3.1) nos leva a concluir que a quantidade de amostra restante foi insuficiente para indicar novas reações térmicas na curva DTA. Para investigar mais apuradamente o que ocorre no sinal de DTA na faixa de temperatura que vai de 400 a 1200 °C foi utilizado 20 mg dos pós AM01700, AM02700, AM03700, AM04700 e AM05700 previamente tratados a 700 °C/24h, conforme mostrado na Figura 3.3.

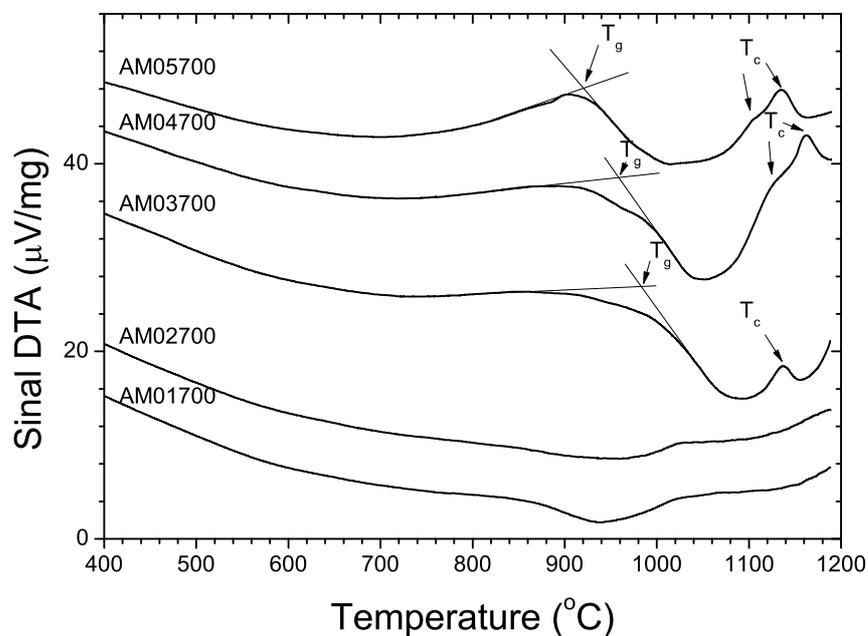


Figura 3.3 : Curva DTA dos pós AM01700, AM02700, AM03700, AM04700 e AM05700, previamente tratados a 700 °C/24h. Dados coletados com razão de aquecimento de 20 °C/min em cadinho de alumina e atmosfera de O_2 .

Observamos que ocorreu uma transição vítrea (T_g) em todas as composições e em três delas se observa picos exotérmicos de cristalização. A transição vítrea, que na composição AM01700 ocorreu em 861 °C, diminuiu para 851 °C na amostra AM02700, apesar da alta temperatura atingida as duas amostras permaneceram amorfas (até 1137 °C). Observamos que a transição vítrea da composição AM03700 ocorre em 984 °C, diminuindo para esse valor para 958 °C na composição AM04700, e para 920 °C na AM05700. Vimos que a transição vítrea, na escala apresentada, é mais notável nas três últimas composições, o que denota um amolecimento mais intenso na estrutura destas composições. Em um de seus trabalhos, Lemercier *et al.* [51] mostram que as variações na T_g são governadas por dois mecanismos simultâneos com efeitos opostos: (i) a diminuição no número de ânions não-ligantes resultando em um aumento na T_g , e (ii) um aumento da quantidade de volume livre (ou uma diminuição na densidade) levando a uma diminuição na T_g . Estes efeitos concorrentes resultam em pequenas variações na T_g , com a influência do volume livre predominando a baixas quantidades de alumínio e da polimerização aumentada da rede vítrea em grande quantidade de alumínio.

Verificamos, também, um pico de cristalização (T_c) pouco intenso em 1137 °C na composição AM03700, um largo pico em 1162 °C com um ombro (em torno de 1132 °C) na composição AM04700, indicando um lento processo de cristalização de duas fases e um pico em 1135 °C com ombro (em torno de 1110 °C) na composição AM05700, o que também se atribui à formação de duas fases nesta composição, o que pode ser confirmado por resultados de difração de raios-X (resultados à seguir).

3.2 Propriedades Estruturais

3.2.1 Difractometria de raios-X

Realizou-se um estudo sobre a evolução estrutural dos géis/pós sintetizados, no que tange o processo de cristalização.

Os pós de composição AM00 e os AM01 se mostraram amorfos para todas as temperaturas empregadas (Figura 3.4), exceto o AM011100 com picos de difração pouco intensos da fase $Y_2Si_2O_7$. Para ambas as composições notamos um halo entre 15 e 35°, característico da estrutura amorfa do material.

Na Figura 3.5 estão ilustrados os difratogramas de raios-X dos pós AM02 e AM03 nos quais houve cristalização somente a 1100 °C da fase $Y_2Si_2O_7$, identificada com a ficha JCPDS-48-1623. O pico exotérmico que tem início em 1090 °C e tem seu máximo em 1137 °C no sinal de DTA, visto na Figura 3.3, certamente se deve à cristalização desta fase. Segundo Sadiki *et al.* [52] esta forma estrutural do silicato de ítrio $Y_2Si_2O_7$ ocorre a 1030 °C, o que está razoavelmente próximo dos nossos resultados experimentais. Com relação à célula unitária desta fase obtida na composição AM031100, identificada no difratograma da Figura 3.5(b), obtivemos os parâmetros de cela de estrutura monoclinica $a = 7,459 \text{ \AA}$, $b = 8,077 \text{ \AA}$, $c = 5,037 \text{ \AA}$, $\beta = 111,22^\circ$ e $V = 282,90 \text{ \AA}^3$.

Analisando os difratogramas das composições AM04 e AM05, verificamos que ocorre cristalização a partir de 1000 °C, visto na Figura 3.6. Nas composições AM041100 e AM051100 houve a formação majoritária da fase $Y_2Si_2O_7$ identificada com a ficha JCPDS-38-0223 e de uma outra fase não identificada. A cristalização múltipla pode ser verificada também no sinal de DTA mostrado na Figura 3.3, que nos mostra um início de cristalização em 1050 °C que originou um pico exotérmico em 1162 °C com um ombro na composição AM04700, o mesmo se verifica no sinal de DTA da composição AM05700, agora com um princípio de cristalização em 1014 °C e o pico com ombro em 1135 °C. Porém, segundo Sadiki [52] aquela forma estrutural de silicato de ítrio é obtida a 1200 °C, que difere em 100 °C da nossa temperatura de tratamento da composição. Podemos visualizar na Figura 3.6 que à 1000 °C as composições AM04 e AM05 cristalizaram a fase $Y_5Si_4Al_2O_{17}N$ identificada com a ficha JCPDS-48-1631. Para a composição AM041000 obtivemos os seguintes parâmetros de cela da estrutura monoclinica: $a = 11,245 \text{ \AA}$, $b = 10,151 \text{ \AA}$, $c = 9,929 \text{ \AA}$, $\beta = 100,85^\circ$ e $V = 1113,09 \text{ \AA}^3$, que não diferem muito dos valores da ficha JCPDS-48-1631 ($a = 11,2729 \text{ \AA}$, $b = 10,0503 \text{ \AA}$, $c = 10,0405 \text{ \AA}$, $\beta = 100,95^\circ$ e $V = 1116,84 \text{ \AA}^3$).

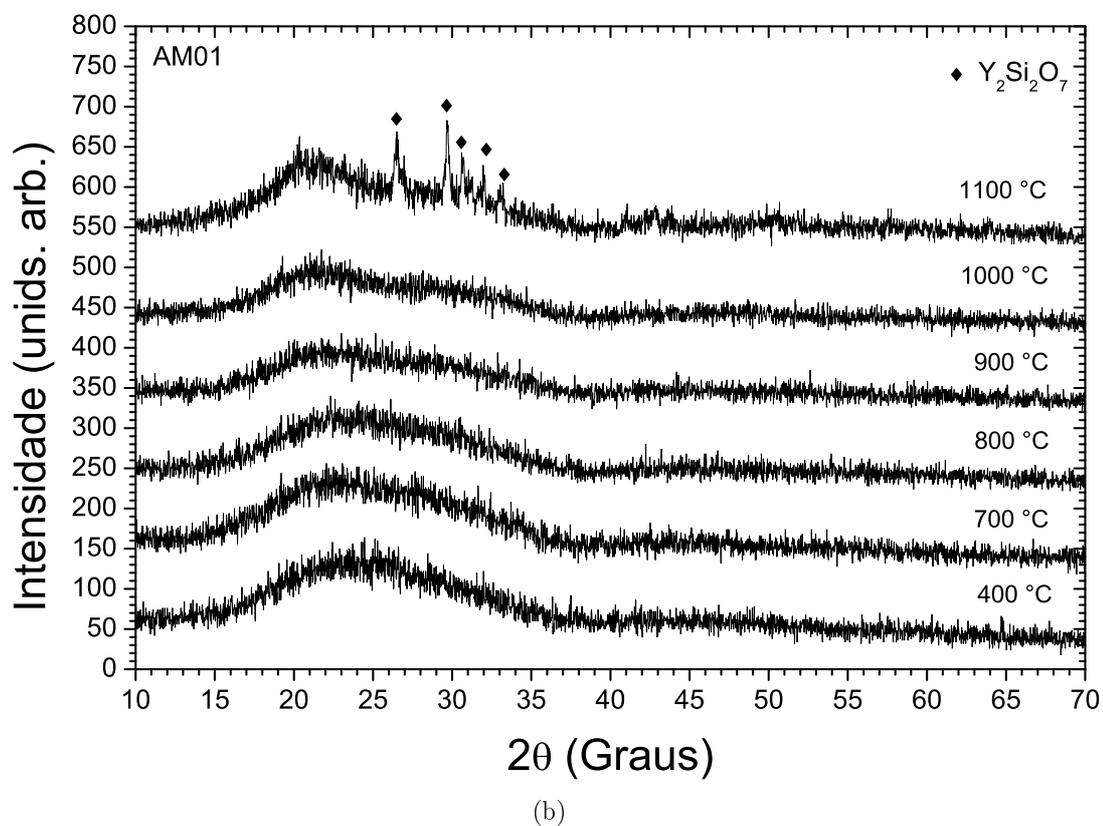
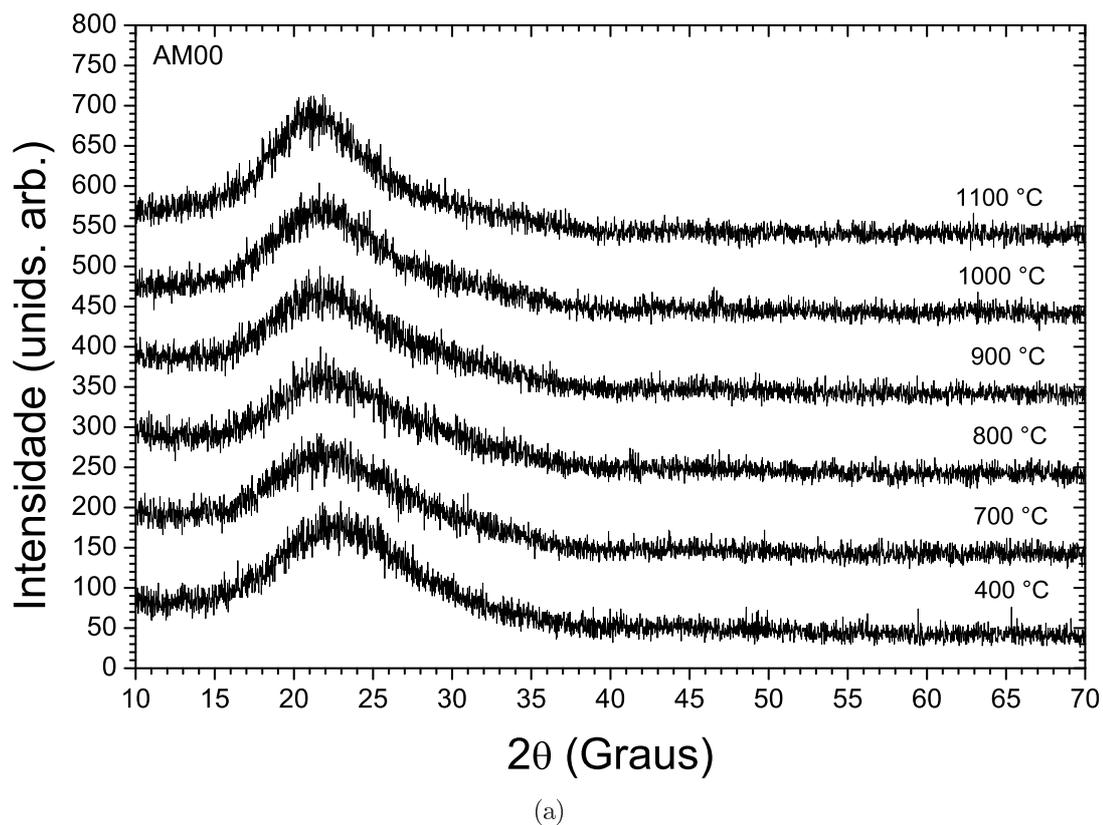


Figura 3.4 : Difratogramas de raios X do pó (a) AM00 e (b) AM01.

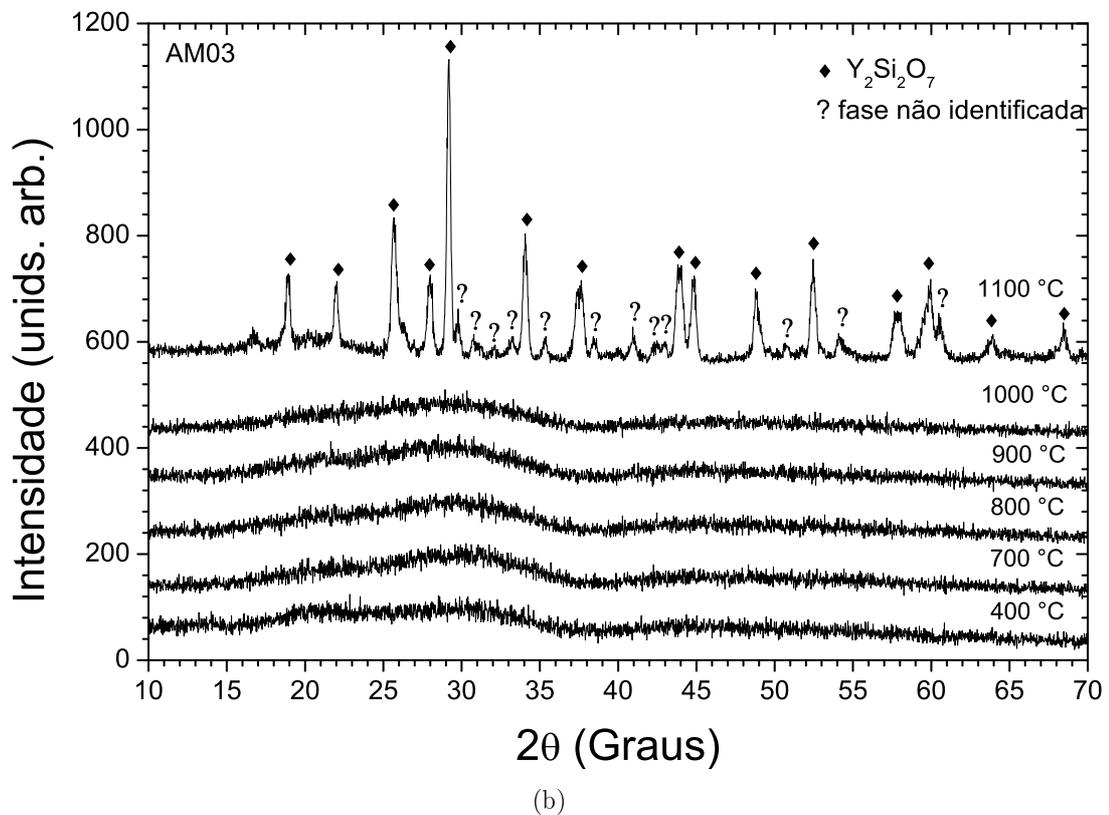
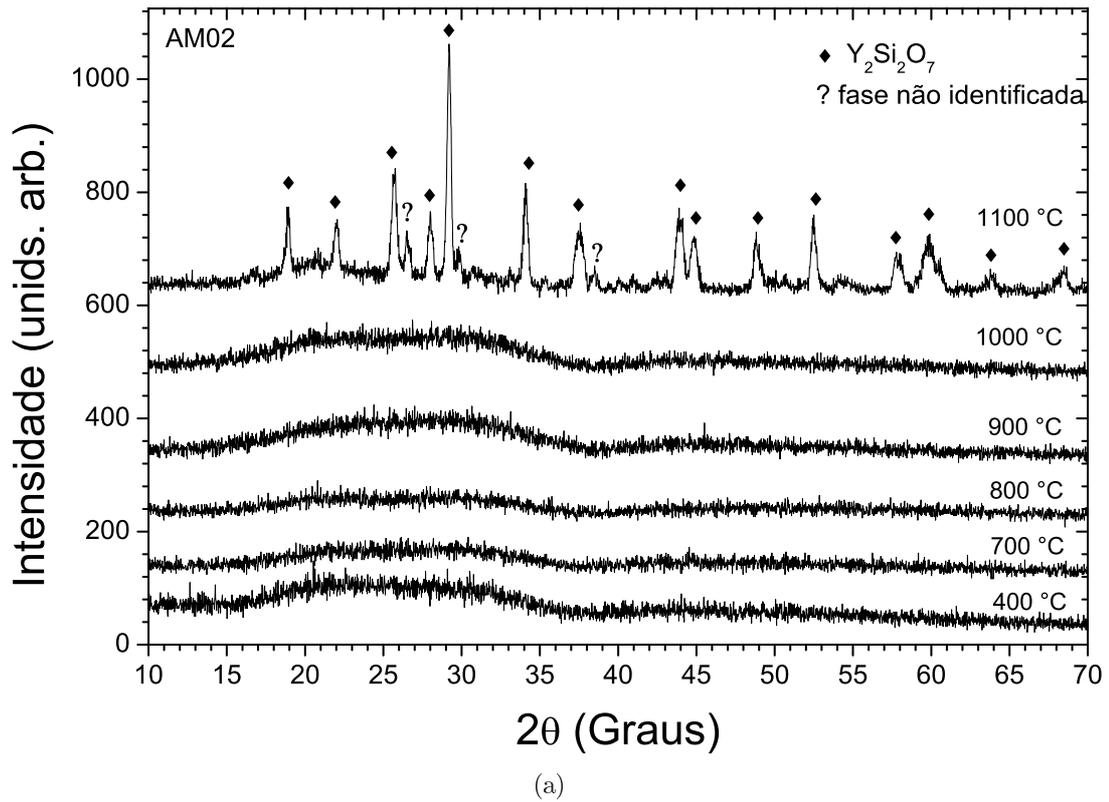
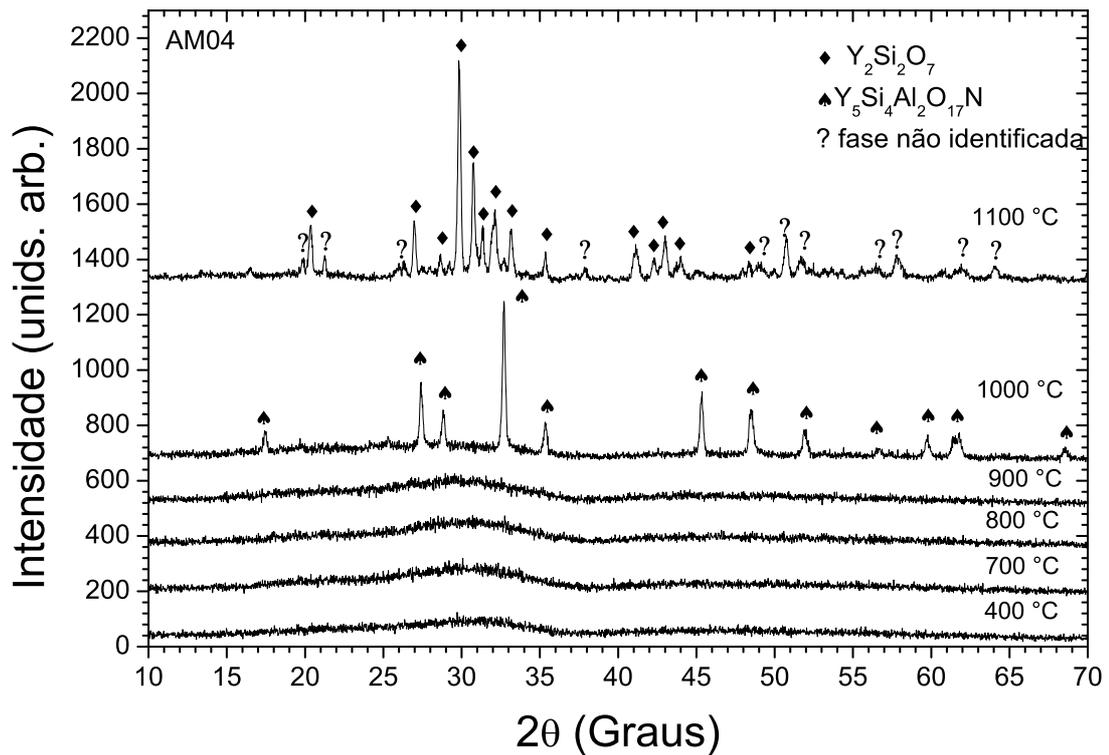
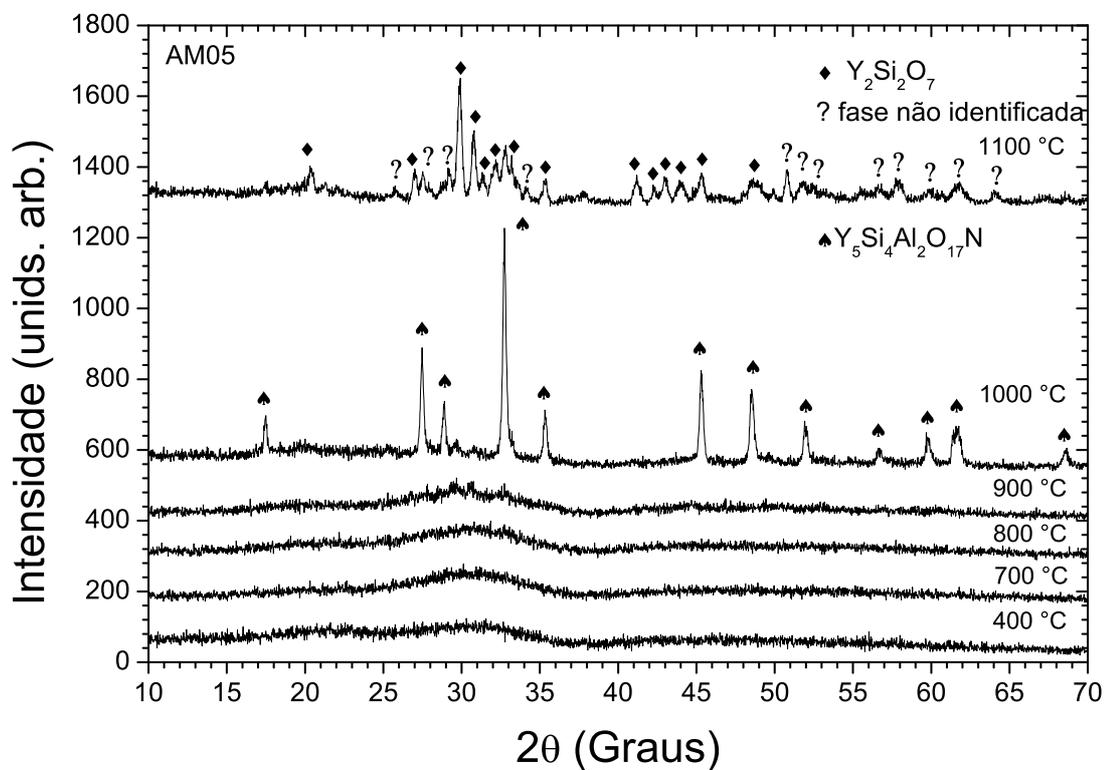


Figura 3.5 : Difratogramas de raios X do pó (a) AM02 e (b) AM03.



(a)



(b)

Figura 3.6 : Difratogramas de raios X do pó (a) AM04 e (b) AM05.

3.2.2 Espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho dos pós de composição AM03 calcinados a 400 °C por 24h e dos pós tratados a 700 °C por 24h e a 800, 900, 1000 e 1100 °C por 1h são mostrados na Figura 3.7.

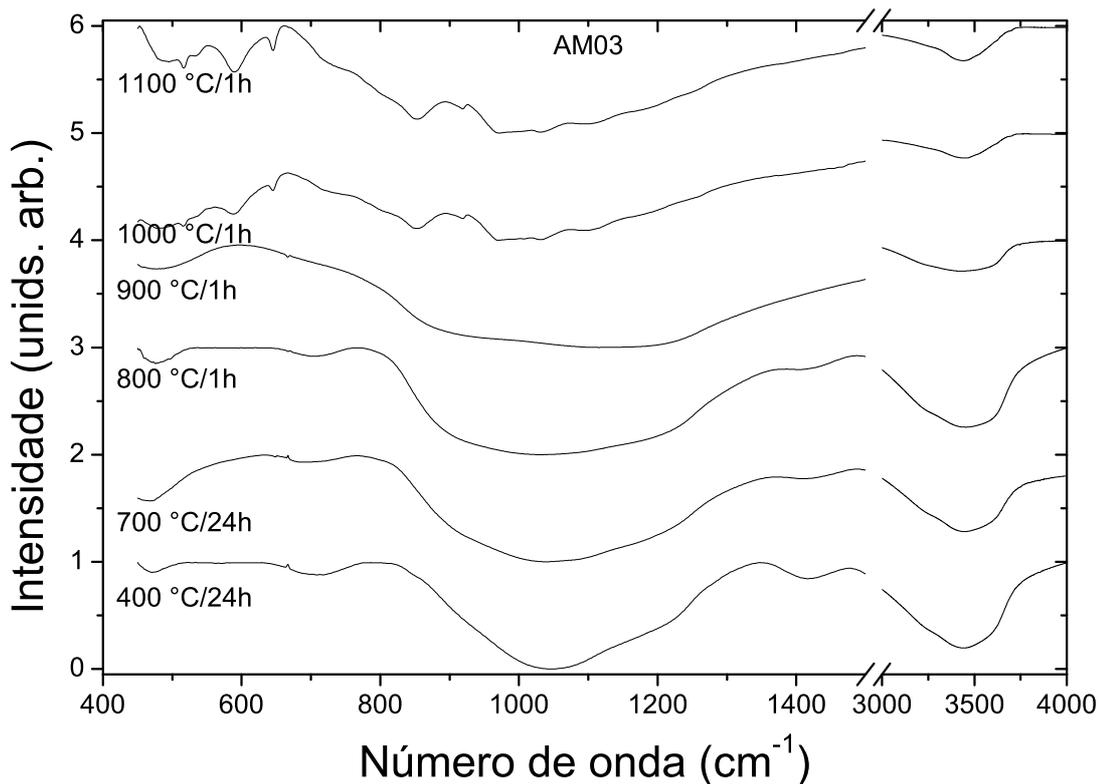


Figura 3.7 : Espectros de FTIR no modo transmissão dos pós AM03.

Com o objetivo de facilitar a localização das bandas nos espectros normalizados apresentamos na Tabela 3.1 os valores das posições dos picos da Figura 3.7. Observamos que o pico mais notável se localiza em torno de 1039 cm^{-1} , que se refere às ligações Si-O-Si, assim como as bandas situadas em 1099 cm^{-1} nas amostras AM031000 e AM031100. As bandas localizadas no intervalo de $650\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se devem à formação de unidades estruturais de AlO_4 que se comportam como formadores de rede, já as bandas situadas em $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ surgem de vibrações em tesoura de ligações Al-O-Al ou Al-O-Si [53]. A banda situada em 933 cm^{-1} da amostra AM03900 e em 919 cm^{-1} das amostras AM031000 e AM031100 surge de ligações Si-OH [54]. A banda localizada em 532 cm^{-1} pode ocorrer

devido a vibrações Y-O [55].

Tabela 3.1 : Bandas de absorção no infravermelho dos espectros apresentados na Figura 3.7

Amostra Banda (cm^{-1})	AM03400	AM03700	AM03800	AM03900	AM031000	AM031100
Al-O-Al/Si		461		456(?)		
Al-O-Al/Si	471		476		483	495
Al-O-Al/Si(?)					516	516
Y-O						532
Al-O-Al/Si(?)						590
Al-O					645	645
Al-O		683				
Al-O	708		703			
Al-O					852	853
Si-OH				933	919	919
Si-OH					971	971
Si-O-Si	1048	1035	1037	1039	1031	1031
Si-O-Si					1099	1099
OH	3442	3446	3453	3440	3464	3436

Podemos ver que algumas bandas situadas em 516, 532, 590, 645 e 852 cm^{-1} somente ocorrem nas composições AM031000 e AM031100. Apesar dos resultados de DRX só mostrarem cristalização na AM031100, as bandas em 516 e 645 cm^{-1} certamente indicam a nucleação na AM031000, podendo surgir núcleos de cristalitos não detectáveis pela DRX. Apesar de não encontrarmos referências diretas, tais bandas podem estar relacionadas a ligações do tipo Y-O ou Y-O-Si.

É sabido que a vibração fundamental de grupos de OH livres varia entre 2500 e 3600 cm^{-1} em sistemas vítreos [56]. Este valor é muito maior do o máximo de energia de fônons de um vidro hospedeiro típico. A transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} pode ser mediada por somente dois fônons OH, tornando o processo muito mais provável que o decaimento multifônons pela matriz. Identificamos a banda de hidroxila nos espectros das Figuras 3.7 e 3.9 e verificamos que os picos se localizam na faixa 3436-3464 cm^{-1} .

Para fazer uma análise quantitativa da eliminação de grupos OH com a calcinação e aumento da temperatura de tratamento térmico dos pós de composição AM03, calculamos a área da banda das hidroxilas e apresentamos no gráfico da Figura 3.8.

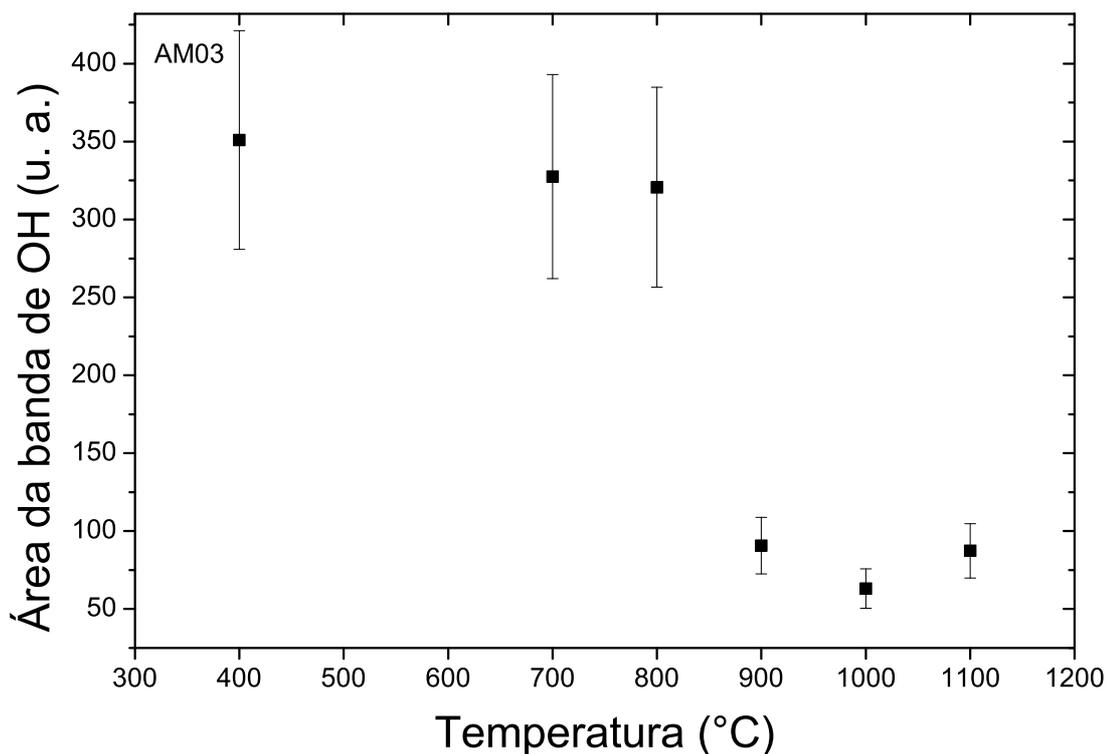


Figura 3.8 : Variação da área da banda de hidroxila com relação à temperatura de tratamento térmico dos pós de composição AM03.

Como era de se esperar, a maior quantidade de OH está presente na composição AM03400 tendo pouca diminuição significativa nas composições AM03700 e AM03800, ou seja, das composições tratadas a 400 °C por 24 horas e a 800 °C por 1 hora a diferença da área das bandas foi de 8,5%. Já de 800 para 900 °C verifica-se uma redução de 72% da área da banda, o que mostra que a partir de 900 °C o tratamento térmico é eficaz na eliminação de hidroxilas. Por fim observamos que a mínima quantidade de OH é observada no pó tratado a 1000 °C, apresentando uma diferença de 82% com relação à área da banda de OH do pó calcinado a 400 °C.

A Figura 3.9 mostra o efeito da adição de $YO_{1,5}+AlO_{1,5}$ no espectro de transmitância da sílica para os pós tratados a 1000 °C onde a concentração de $YO_{1,5}+AlO_{1,5}$ varia de 10 a 50%, analisamos os espectros de FTIR das composições tratadas a essa temperatura pelo fato de apresentarem a maior intensidade de emissão no infravermelho. Os valores das posições dos picos dos espectros são apresentados na Tabela 3.2.

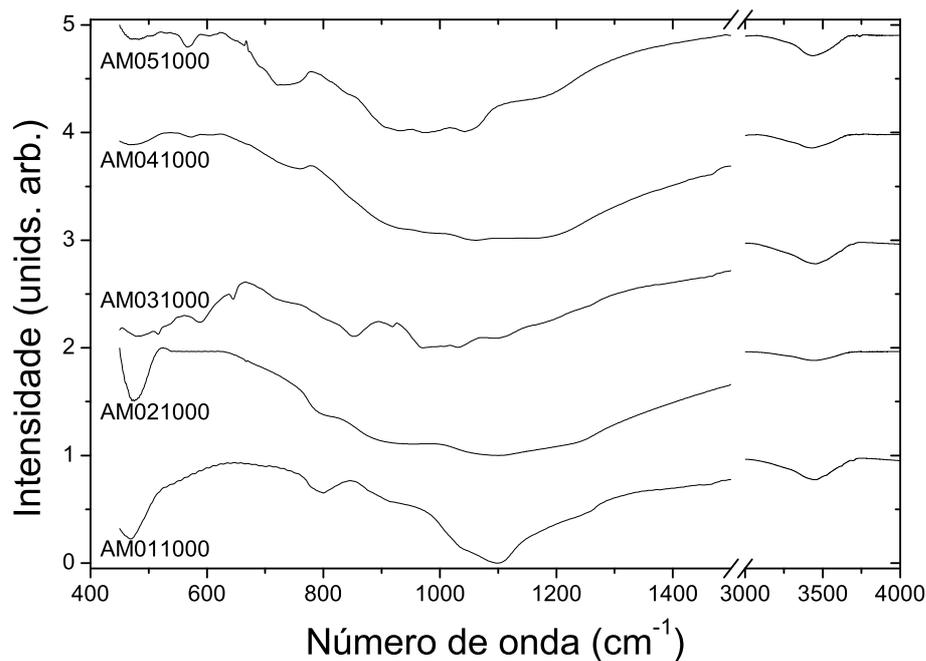


Figura 3.9 : Espectros de FTIR no modo transmissão dos pós AM011000, AM021000, AM031000, AM041000 e AM051000.

Tabela 3.2 : Bandas de absorção no infravermelho dos espectros apresentados na Figura 3.9

Banda (cm^{-1})	Amostra				
	AM011000	AM021000	AM031000	AM041000	AM051000
Al-O-Al/Si	468			451	
Al-O-Al/Si		475	483		479
Al-O-Al/Si(?)			516		
Al-O-Al/Si(?)				567	567
Al-O-Al/Si(?)					605
Al-O(?)			645		
Al-O		667		667	664
Al-O				743	739
Al-O	800	794			
Al-O			852		
Si-OH	915		919	927	933
Si-OH		963	971	963	975
Si-O-Si			1031	1047	1043
Si-O-Si	1099	1100	1099		
OH	3448	3448	3464	3445	3436

Verificamos que as bandas situadas no intervalo $468\text{-}516\text{ cm}^{-1}$ e em 605 cm^{-1}

são devido a ligações Al-O-Al ou Al-O-Si [53], em 567 cm^{-1} elas surgem de ligações Y-O [55], certamente devido à fase não identificada observada dos difratogramas de raios-X da Figura 3.6. As bandas situadas no intervalo $645\text{-}852\text{ cm}^{-1}$ surgem de ligações Al-O [53, 57], as bandas no intervalo de $915\text{-}975\text{ cm}^{-1}$ correspondem a ligações Si-OH [54] e no intervalo $1031\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ a Si-O-Si.

3.3 Propriedades Ópticas

3.3.1 Efeito da temperatura de tratamento térmico e da concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$

Apresentaremos à seguir os resultados de emissão fotoluminescente dos pós sintetizados. As amostras foram excitadas com laser de argônio a 530 nm relativo à absorção dos íons Er^{3+} , transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$. Os espectros de emissão foram coletados de 1400 a 1700 nm referente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

O tempo de vida (τ) do estado metaestável ${}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} amostras foram calculados a partir dos valores de diferença de fase (ϕ) obtidos para cada frequência (f) de modulação da luz de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 530\text{ nm}$) e fazendo-se uma regressão linear da equação $\tan \phi = \tau\omega$, onde $\omega = 2\pi f$. A Figura 3.10 mostra a variação do tempo de vida com a quantidade de ítrio e alumínio das composições. Obtivemos os seguintes valores de tempo de vida (em ms): $0,3$, $1,1$, $2,9$ e $2,5$, respectivamente para as composições AM011000, AM021000, AM041000 e AM051000, e o maior tempo de vida obtido foi de $4,4\text{ ms}$ para a composição AM031000. Esta característica das composições AM041000 e AM051000 apresentarem menor tempo de vida que a AM031000 é devido ao efeito de segregação do érbio (devido à cristalização) e a formação de *clusters* [58]. Ao comparar com os resultados de outros autores verificamos que o nosso melhor tempo de vida, $4,4\text{ ms}$, é maior que o obtido por Aronson [38], $4,1\text{ ms}$, para vitro-cerâmicas de silicato de estanho dopado com Er^{3+} produzidas por sol-gel, mas foi menor do que o obtido por Jander e Brocklesby [59], $7,5\text{ ms}$, para vidros de ítria-alumina-sílica (YAS) dopados com 26000 ppm de Er^{3+} produzidos por fusão de vidro, e também menor do que obtido por Nga *et al.* [60], $7,4\text{ ms}$, em vidros de YAS dopados com $0,65\%$ Er^{3+} produzidos por sol-gel.

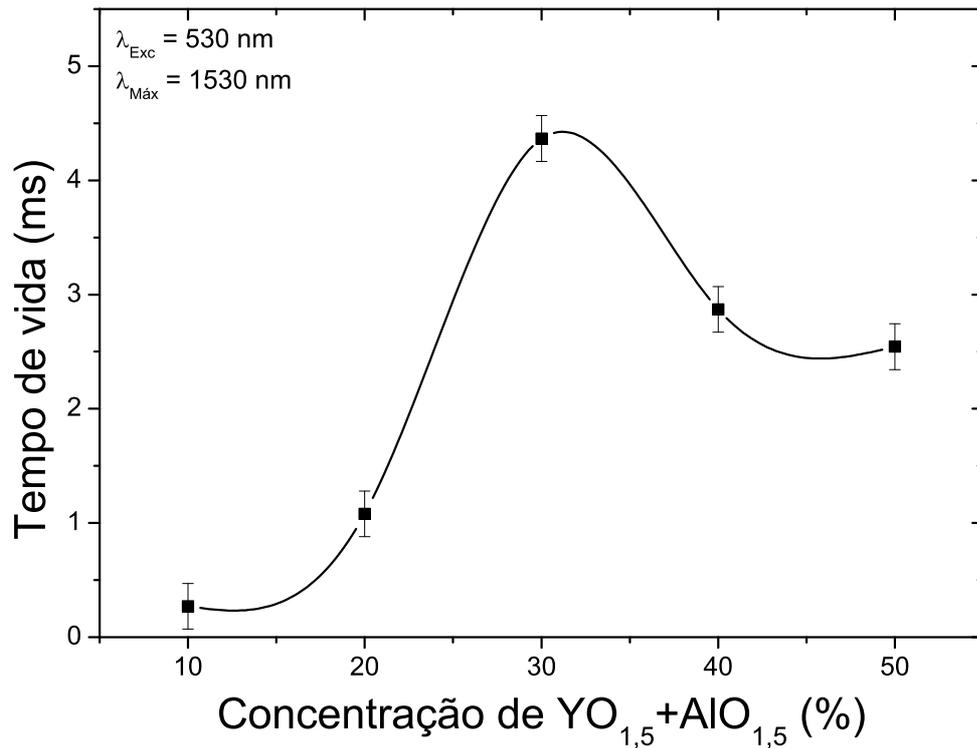
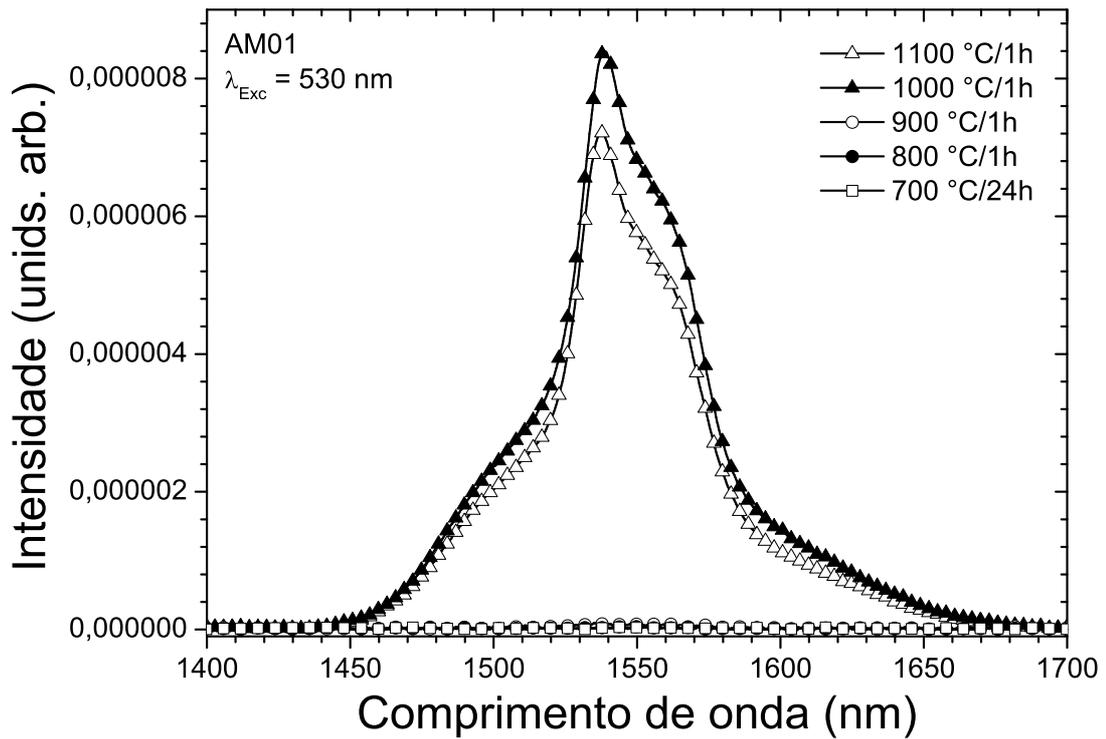


Figura 3.10 : Variação do tempo de vida com a concentração de YO_{1,5} + AlO_{1,5} dos pós tratados a 1000 °C.

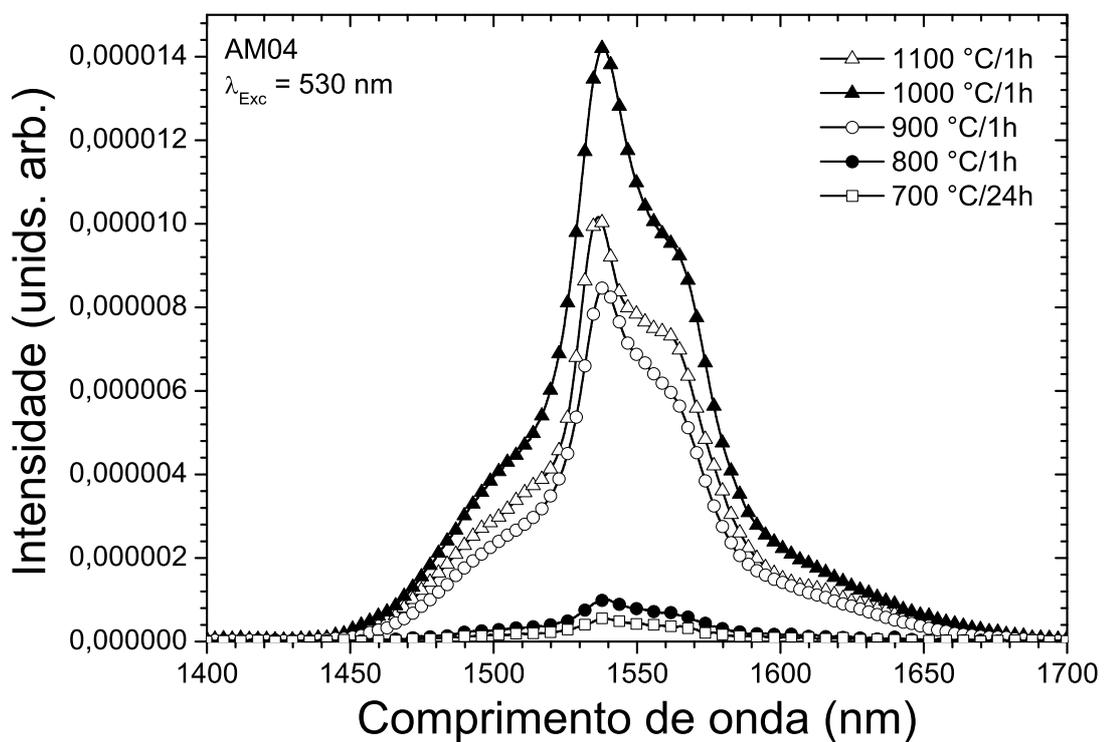
Apesar de, ao observarmos a banda das hidroxilas nos espectros de FTIR da Figura 3.9, constatarmos que as composições contêm quase a mesma quantidade de OH, sabemos que tais grupos exercem considerável influência no tempo de vida destas composições. A redução do tempo de vida ocorre mediante a presença destes grupos hidroxila que levam a processos não radiativos. Outro fator que influencia no tempo de vida (que não será discutido neste trabalho) é o índice de refração do material

A Figura 3.11(a) ilustra os espectros de emissão da composição AM01. A 700 e a 800 °C não se observa a emissão fotoluminescente, mas, ocorreu um aumento pouco significativo a 900 °C. Por fim, a 1000 e 1100 °C verificou-se uma emissão bastante intensa. Entretanto, a composição AM04 (3.11(b)) possui emissões a 700 e 800 °C superiores às da AM01. Nota-se máxima emissão a 1000 °C na mesma amostra com cristalização de Y₅Si₄Al₂O₁₇N. Há uma redução da emissão centrada em 1538 nm no pó tratado termicamente a 1100 °C, onde formou-se a fase majoritária Y₂Si₂O₇ (Figura 3.6(a)).

Temos na Figura 3.11(b) os espectros comparativos para o pó AM04 a diferentes temperaturas. Neste caso apresenta-se baixa emissão a 700 e 800 °C, que aumenta



(a)



(b)

Figura 3.11 : Espectros de emissão das amostras (a) AM01 e (b) AM04 tratadas a 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C.

com a temperatura, atingindo máximo a 1000 °C, e reduz para 1100 °C. Certamente a fase $Y_2Si_2O_7$ cristalizada a 1100 °C conduz a segregação dos íons terras-raras, consequentemente reduz a emissão ótica. A melhor temperatura, 1000 °C, cristaliza uma fase não identificada e não altera a forma da emissão. Isso sugere que os íons Er preferem localizar-se na estrutura amorfa da rede de sílica incorporada/modificada com $AlO_{1,5}$ e $YO_{1,5}$.

A Tabela 3.3 mostra os resultados da largura à meia altura (FWHM), posição central e área dos picos das emissões mostradas nas Figuras 3.11(a) e 3.11(b). Nota-se que o maior valor de FWHM foi de $\simeq 48$ nm para o pó AM01 e de 49 nm para o AM04 quando tratados a 1000 °C. O mesmo ocorreu com os valores da área da banda de emissão. A posição dos picos quase não variou com o tratamento térmico.

Tabela 3.3 : Tabela com os valores de FWHM, centro e área dos picos da emissão no infravermelho para as amostras AM01 e AM04 excitadas a 530 nm.

	AM01			AM04		
Temperatura (°C)	FWHM (nm)	Posição (nm)	Área (u.a.)	FWHM (nm)	Posição (nm)	Área (u.a.)
1100	47	1538	4,65	48	1537	6,65
1000	48	1539	5,48	49	1538	9,22
900	x	x	x	47	1538	5,46
800	x	x	x	46	1540	0,64
700	x	x	x	45	1539	0,37

A existência de grupos OH em vidros dopados com Er^{3+} exerce um efeito sobre as propriedades ópticas do Er^{3+} , e os grupos OH também são considerados um importante centro de supressão nestes vidros [56]. O que pode ser explicado da seguinte maneira: as frequências de vibração do OH ocorrem no intervalo 2500-3600 cm^{-1} , o gap de energia (± 6500 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, se um Er^{3+} é acoplado ao OH, a relaxação não radiativa do nível ${}^4I_{13/2}$ pode ocorrer pela excitação de dois OH. Portanto, podemos dizer que a supressão da luminescência verificada nos espectros das composições AM01700, AM01800 e AM01900 da Figura 3.11(a) e nos das composições AM04700 e AM04800 da Figura 3.11(b), se deve praticamente à quantidade de grupos hidroxilas ainda presentes

na estrutura destas composições, evidenciada pela banda na faixa de 3000-3800 cm^{-1} do espectro de FTIR da Figura 3.7, mesmo após a etapa de calcinação e do tratamento térmico.

De acordo com Fan et al. [61], os espectros de emissão do Er^{3+} nos diferentes vidros hospedeiros são principalmente determinados pelos campos dos ligantes locais em torno dos sítios de Er^{3+} . Geralmente o alargamento da largura de linha do Er^{3+} nos vidros é um alargamento inhomogêneo que é causado por diferenças no campo ligante de sítios de Er^{3+} para sítios Er^{3+} . Ao observar os espectros de emissão infravermelha das composições AM011000 e AM011100 na Figura 3.11(a) e das AM04900, AM041000 e AM041100 na 3.11(b) concluímos que estas emissões largas mantiveram a mesma forma com a variação da temperatura de tratamento térmico, mesmo após a cristalização de algumas composições, o que sugere que os íons Er^{3+} estão hospedados em uma vasta gama de sítios nestes materiais.

A excitação das amostras foi realizada também por meio de uma lâmpada de xenônio em 380 e 520 nm. Nas Figuras 3.12 e 3.13 são apresentados os espectros de emissão dos íons érbios nos pós de composição variando a quantidade de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$, tratados a 1000 °C.

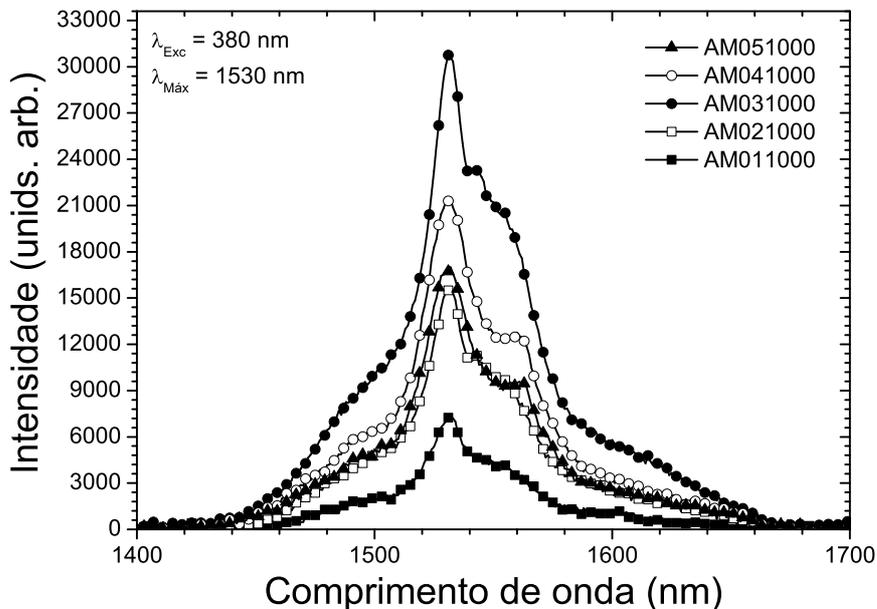


Figura 3.12 : Espectros de emissão dos pós tratados a 1000 °C em função da concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ excitados a 380 nm, referentes à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

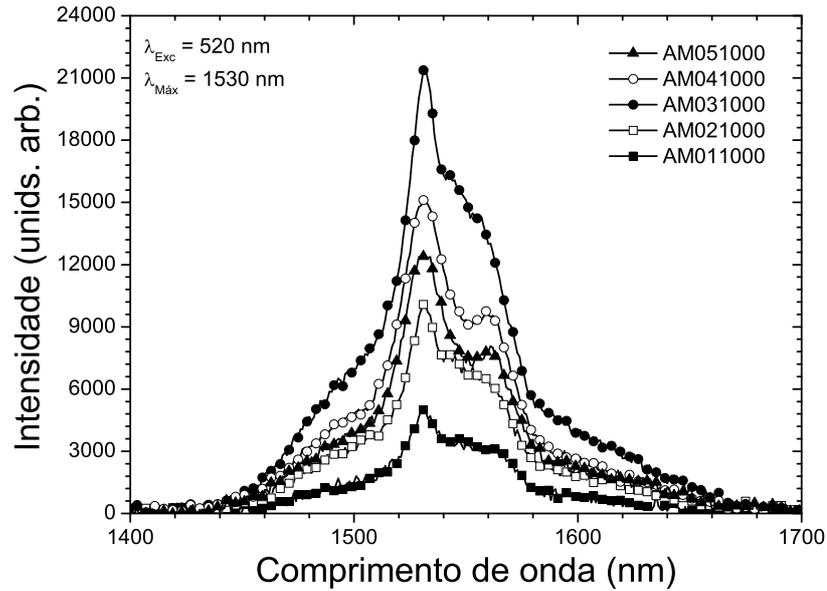


Figura 3.13 : Espectros de emissão dos pós tratados a 1000 °C em função da concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ excitados a 520 nm, referentes à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Para ambas as excitações verificamos um aumento na intensidade de emissão luminescente entre 1400 e 1700 nm com o aumento de Y e Al, atingindo o máximo em $x = 0,3$ e subsequente redução para $x = 0,4$ e $0,5$. Estes resultados são similares àqueles com excitação de luz de laser de argônio.

Ao observarmos atentamente os espectros das composições AM011000, AM021000 e AM031000 nas Figuras 3.12 e 3.13 verificamos que estas composições mostraram pouca diferença na forma da emissão. A incorporação dos íons dopantes aos cristais resulta em algumas linhas mais agudas nos espectros de emissão, o que é o caso das composições AM041000 e AM051000 nas quais se verifica um pronunciamento da banda centrada em ± 1558 nm. Isto devido à redução do alargamento inhomogêneo dos íons na fase cristalina.

Quando os íons Al^{3+} são adicionados eles podem ser incorporados em duas configurações de ligação local na rede de sílica [24]: uma configuração de ligação tetraédrica, de grupos de $\text{AlO}_{4/2}$, como um formador de rede, e uma coordenação octaédrica de átomos de oxigênio, de grupos de $\text{AlO}_{6/2}$, como um modificador de rede. Estes grupos podem agir como camadas de solvatação na rede vítrea para os íons terras raras. No caso dos grupos de $\text{AlO}_{4/2}$, devido à compensação de cargas, os íons Er^{3+} estão preferencialmente acomodados próximos a sítios de alumínio. No caso do modificador de rede, os íons de alumínio quebram a estrutura de sílica produzindo grupos de Al-O com oxigênios

não ligantes que podem coordenar os íons Er^{3+} . No nosso caso, quando a concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ atingiu 30 mol%, o Al coordenado tetraédrico fez com que houvesse uma significativa dispersão homogênea do Er^{3+} e portanto a luminescência destes íons atingiu seu ápice.

Devido ao Er^{3+} e o Y^{3+} possuírem a mesma valência e raios iônicos similares (0,0881 and 0,0892 nm, respectivamente), eles podem se substituir. Portanto, ao codopar íons Y^{3+} à rede de SiO_2 dopada com Er^{3+} , acredita-se que a estrutura de ligação -Er-O-Er-O-Er- pode ser possivelmente mudada para -Er-O-(Y-O) $_n$ -Er-, o que indica que a distância interiônica média entre os íons Er^{3+} pode ser aumentada. Adicionalmente, já se mostrou que a adição de um grande número de íons de Y^{3+} codopantes podem destruir a rede de SiO_2 , levando a um aumento de grupos de oxigênio não ligantes na matriz de sílica como observado em sistemas de SiO_2 dopados com Er^{3+} pela codopagem com o Al^{3+} [62]. Alguns trabalhos relataram que os grupos de oxigênios não ligantes podem reduzir a tendência dos íons de Er^{3+} se aglomerarem. De acordo com o mecanismo mencionado acima, o íon codopante Y^{3+} desempenha um papel importante no aumento da dispersão e solubilidade dos íons Er^{3+} nos sistemas de SiO_2 amorfa codopados com Er^{3+} e Y^{3+} o que resulta na redução do efeito da supressão da concentração e um aumento na intensidade luminescente, no nosso caso verificado também no gráfico da Figura 3.14, que mostra que a área da banda de emissão aumentou significativamente com a adição de 10 a 30 mol% de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$.

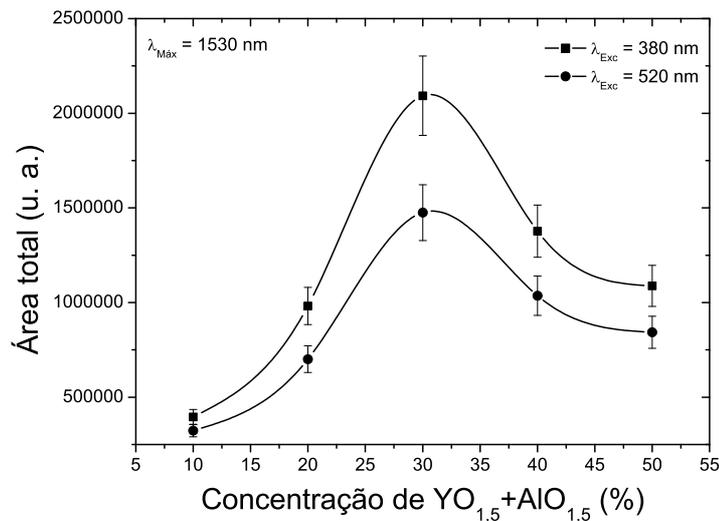


Figura 3.14 : Variação da área da banda de emissão, centrada em 1530 nm, com a concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ dos pós tratados a 1000 °C.

Além da emissão infravermelha os pós também possuem emissões na região do visível conforme mostra a Figura 3.15 para pós tratados a 1000 °C com as diferentes concentrações de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$, sob comprimento de excitação a 380 nm. Os picos localizados em 523 e 546 nm são atribuídos às transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Estes níveis são muito provavelmente preenchidos devido à relaxação multi-fônon não-radiativa do nível ${}^4\text{G}_{11/2}$ bombeado diretamente do ${}^4\text{I}_{15/2}$.

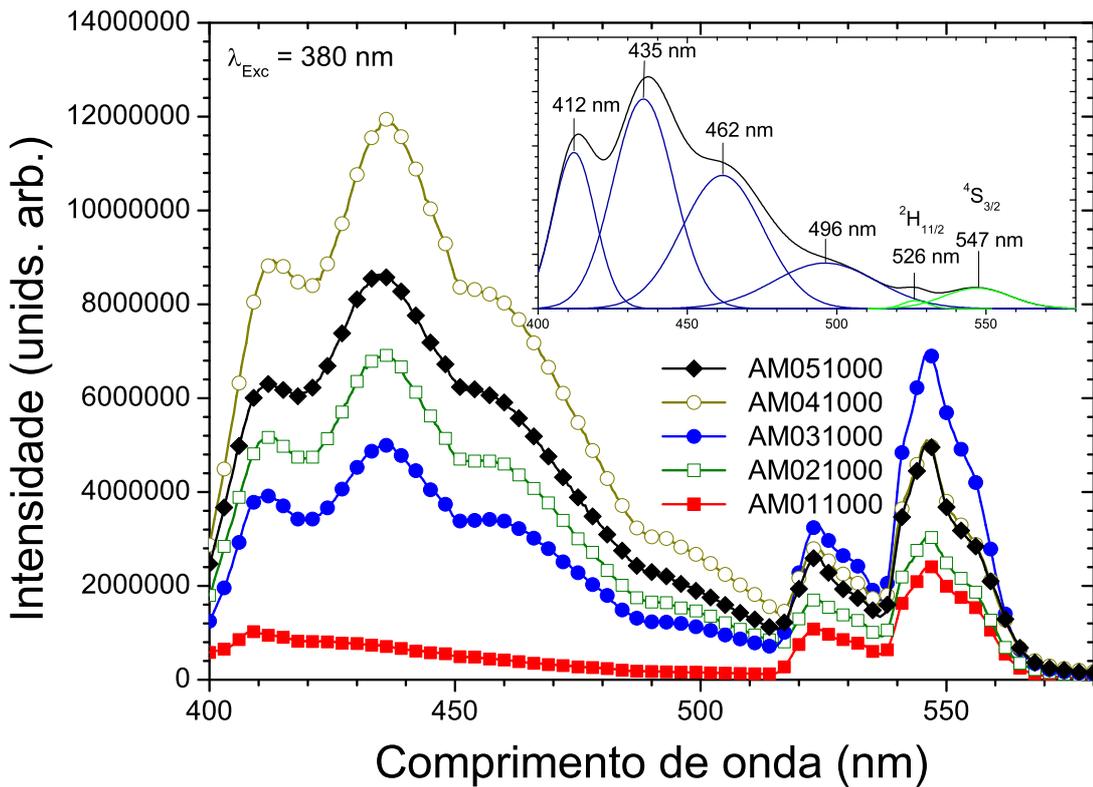


Figura 3.15 : Espectros de emissão para as amostras tratadas a 1000 °C, variando a concentração de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$, sob excitação a 380 nm.

Como mostrado no inset da Figura 3.15, ao deconvoluirmos o espectro da emissão da composição AM011000, que possui a emissão azul mais intensa, vimos que ele consiste de seis bandas centradas em 412, 435, 462, 496 (azul), 526 e 547 nm (verde). Atribuímos a estas duas últimas bandas à emissão proveniente da transição dos íons Er^{3+} dos níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ para o estado fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$. Podemos fazer tal suposição afinal a variação da intensidade da emissão verde tem o mesmo comportamento da emissão infravermelha, a intensidade aumenta seu valor no sentido AM011000-AM021000-AM051000-AM041000-AM031000, diferentemente do que ocorre no azul. Esta emissão

crece no sentido AM011000-AM031000-AM021000-AM051000-AM041000, o que podemos considerar um indício de que ambas as emissões não possuem a mesma origem.

Bosze et al. [63] obteve um espectro de emissão azul com uma forma quase idêntica à que obtivemos, ao excitar, à 358 nm, fósforos de $(Y_{1-m}Ce_m)_2SiO_5$ produzidos por combustão. Porém, ele atribui o evento à transição eletrônica $f \rightarrow d$ do Ce^{3+} . Portanto, não podemos concluir nada semelhante com relação às transições do Er^{3+} devido à sua distribuição de níveis de energia.

A emissão azul em vidros de sílica também foi observada por Song et al. [64], que excitou a 380 nm vidros de sílica dopados com Ti^{3+} produzidos por sol-gel. Este concluiu que, de fato, o vidro de SiO_2 pura produzido por sol-gel por si só é um fósforo; ele pode mostrar uma variedade de fenômenos de luminescência. Geralmente, a fotoluminescência de SiO_2 amorfa é atribuída à luminescência de defeitos (tais como $\equiv Si^\bullet$, $=Si^\bullet$, $\equiv Si-Si\equiv$, $\equiv Si...Si\equiv$, $\equiv Si-O^\bullet$, etc). A rede de vidro de SiO_2 é formada pela reação de polimerização por hidrólise e condensação. Muitos defeitos podem ser criados durante o processo de hidrólise e condensação. Além dos defeitos mencionados acima, existem grupos Si-OH e Si-OR (R: grupos orgânicos). Estes defeitos podem formar diferentes níveis de energia no gap proibido da sílica.

Sob comprimento de onda de excitação e condições adequados, estes defeitos podem induzir a fotoluminescência. A emissão azul pode estar associada principalmente aos defeitos de $\equiv Si^\bullet$, $=Si^{\bullet\bullet}$, $\equiv Si-Si\equiv$.

Os espectros de excitação normalizados dos pós tratados a 1000 °C com diferentes quantidades de $YO_{1,5} + AlO_{1,5}$, para a emissão em 546 nm, são mostrados na Figura 3.16. Os espectros claramente refletem a estrutura de bandas do íon Er^{3+} entre 300 e 525 nm. Os picos situados em 357, 365, 378, 407, 442, 451, 488 e 521 nm estão associados, respectivamente, às transições do $^4I_{15/2}$ aos níveis $^2G_{7/2}$, $^2K_{15/2}/^4G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ e $^2H_{11/2}$. Devidos às bandas mais intensas se situarem próximas a 380 e 520 nm, estes foram os comprimentos de onda selecionados para se excitar as amostras nas medidas de luminescência apresentadas anteriormente.

Da análise das posições das bandas de excitação do Er^{3+} nas várias composições, listadas na Tabela 3.4, é visto que as bandas praticamente não se deslocam, para algumas a variação foi de apenas 1 nm.

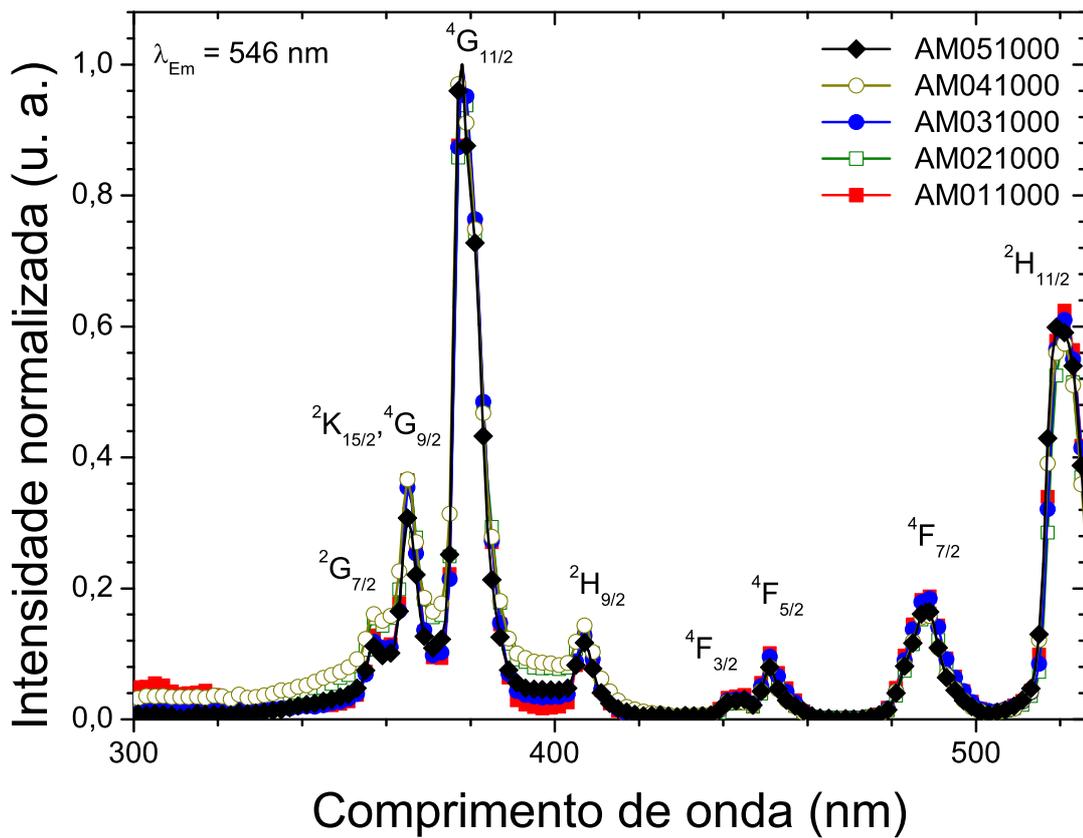


Figura 3.16 : Espectros normalizados de excitação das composições tratadas a 1000 °C, com quantidade variável de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$, monitorando a emissão em 546 nm.

Tabela 3.4 : Bandas de excitação no visível e suas transições associadas do Er^{3+} em compostos do sistema $x(\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}) + (1 - x)\text{SiO}_2$.

Transições		Posição do pico em				
Estado fundamental	Estado excitado	AM011000	AM021000	AM031000	AM041000	AM051000
$^4\text{I}_{15/2}$	$^2\text{G}_{7/2}$	357	357	357	357	357
	$^4\text{G}_{9/2}, ^2\text{K}_{15/2}$	365	365	365	365	365
	$^4\text{G}_{11/2}$	379	379	379	379	379
	$^2\text{H}_{9/2}$	407	406	407	406	407
	$^4\text{F}_{3/2}$	443	442	442	443	443
	$^4\text{F}_{5/2}$	451	451	451	451	451
	$^4\text{F}_{7/2}$	488	488	488	488	488
	$^2\text{H}_{11/2}$	521	521	521	521	521

3.3.2 Efeito da concentração de Er

Apresentamos a seguir os resultados das medidas de luminescência no infravermelho das composições constituídas de 30 mol% de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5} + 70$ mol% de SiO_2 dopadas com uma quantidade de érbio que varia de 0,1 a 4%, tratadas a 1000 °C. Nas Figuras 3.17 e 3.18 são mostrados os espectros de emissão do íon érbio na região de 1400 a 1700 nm bombeados em 380 e 520 nm, respectivamente. Apesar do aspecto ruidoso da emissão, os espectros quase não tiveram alteração em sua forma. Para as composições excitadas a 380 nm obtivemos os seguintes valores de largura à meia altura: 34, 41, 41, 44, 47, 45, 47 e 47 nm para as respectivas composições YASER011000, YASER021000, YASER041000, YASER071000, AM031000, YASER151000, YASER201000, YASER401000, da excitação em 520 nm obtivemos 24, 43, 45, 47, 49, 50, 49 e 59 nm para as mesmas composições. Isto mostra que o aumento da quantidade de érbio nas composições aumentou a largura desta emissão para um limite de 47 nm na composição YASER401000 excitada em 380 nm e para 59 nm ao excitá-la em 520 nm, ou seja, a excitação em 520 nm apresenta uma emissão mais larga do que em 380 nm.

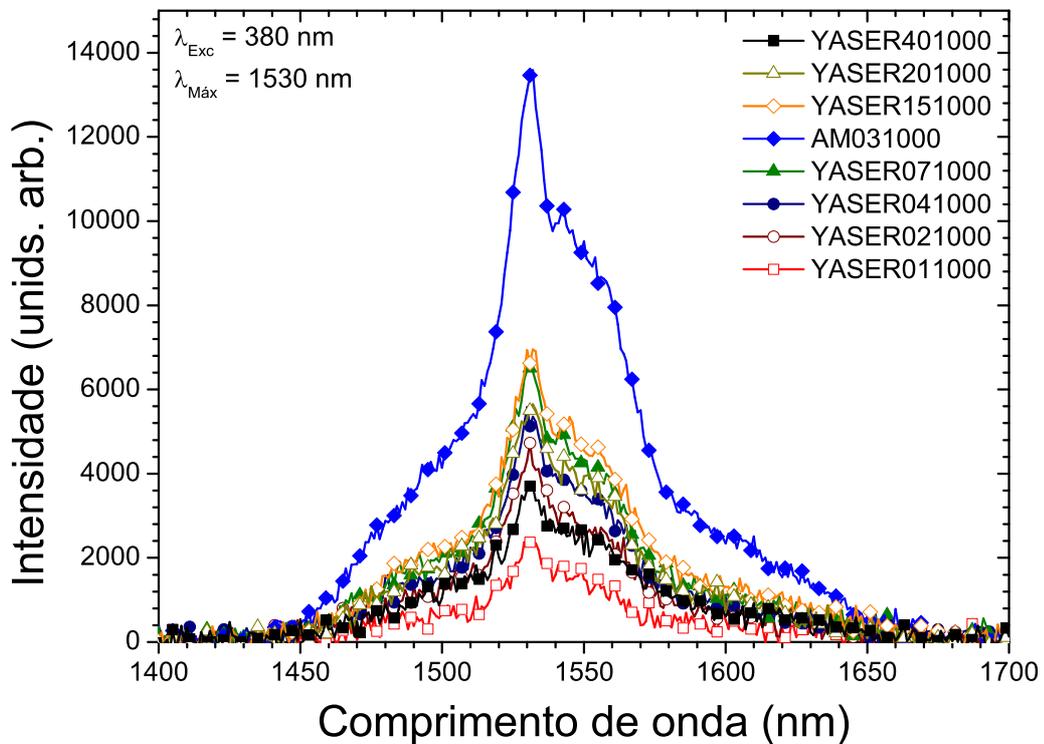


Figura 3.17 : Espectros de emissão dos pós com 30 mol% de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ tratados a 1000 °C em função da concentração de érbio, excitados 380 nm, referente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

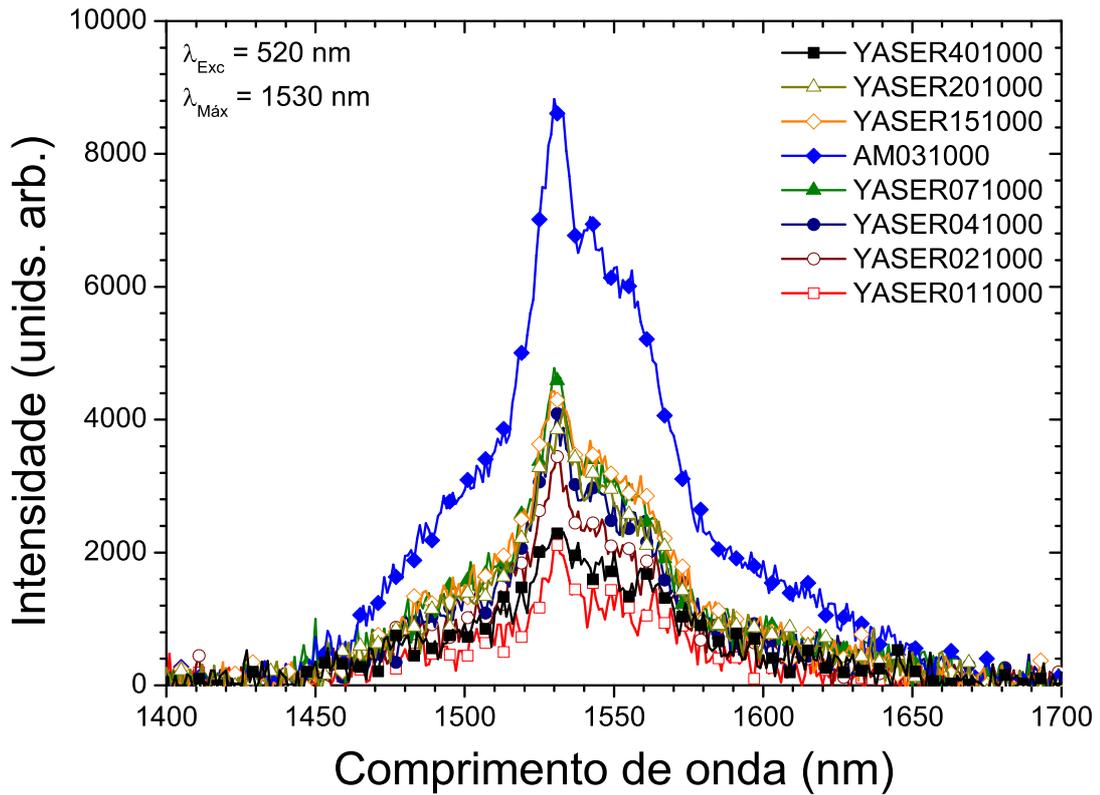


Figura 3.18 : Espectros de emissão dos pós com 30 mol% de $\text{YO}_{1,5}+\text{AlO}_{1,5}$ tratados a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em função da concentração de érbio, excitados 520 nm , referente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} .

Com relação a este alargamento não podemos fazer nenhuma conclusão pois os espectros de emissão são bastante ruidosos, principalmente o da excitação em 520 nm , o que pode nos dar uma falsa impressão de maior FWHM.

Calculamos a área dos espectros de emissão das Figuras 3.17 e 3.18 e apresentamos na Figura 3.19 a sua variação com a quantidade de érbio das composições. A intensidade aumenta drasticamente e tem um máximo em 10% de érbio (AM031000) e diminui com o aumento da quantidade de érbio. Esta diminuição da intensidade é explicada pelo efeito conhecido por supressão de concentração (de íons de érbio). Neste efeito a desexcitação de um íon Er^{3+} pode ser dar de três formas: (i) pela emissão de um fóton, (ii) pela relaxação não radiativa através do acoplamento a um sítio de supressão (por exemplo o OH), ou (iii) pela transferência de energia para um íon Er^{3+} vizinho [65]. Neste último mecanismo a excitação pode migrar através do vidro, e quando um íon Er^{3+} é encontrado, o qual se acopla a um grupo OH ou a um defeito da rede, a excitação é perdida.

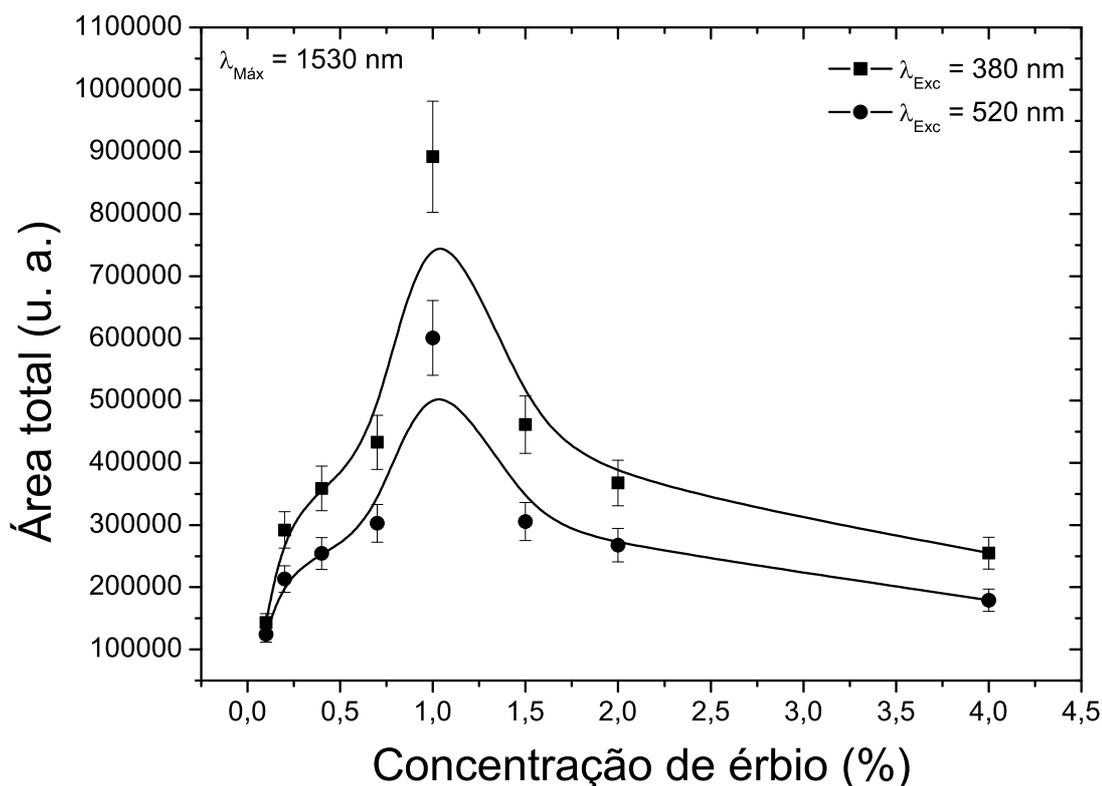
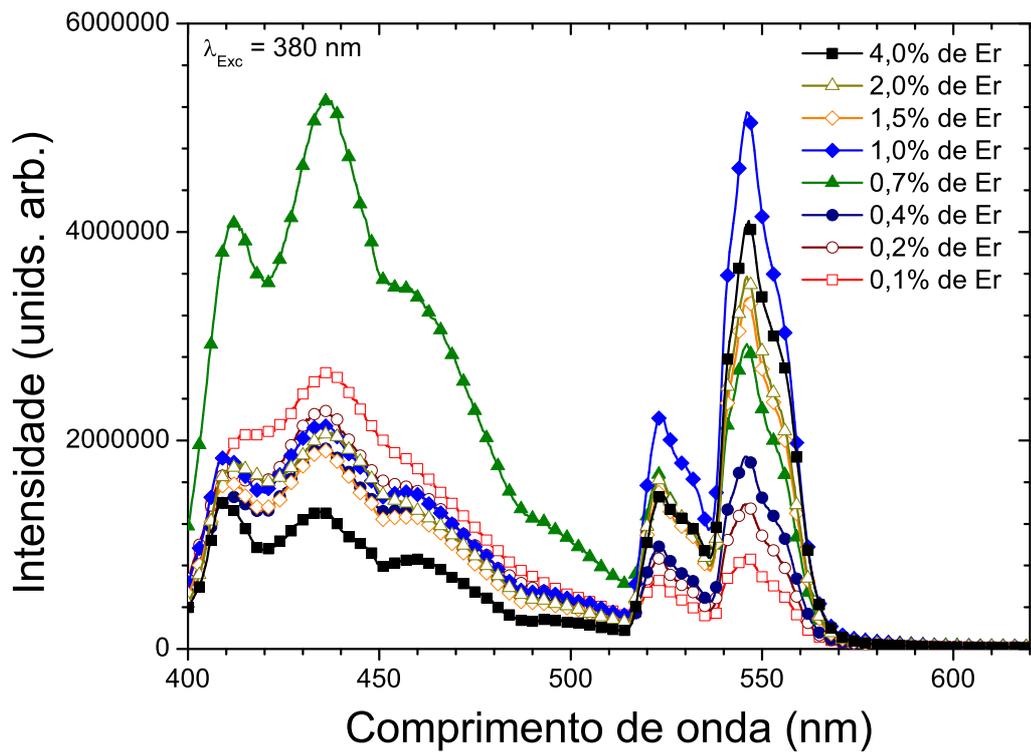


Figura 3.19 : Variação da área da banda de emissão, centrada em 1530 nm, com a concentração de érbio dos pós com 30 mol% de $\text{YO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5}$ tratados a 1000 °C, obtida dos espectros das Figuras 3.17 e 3.18.

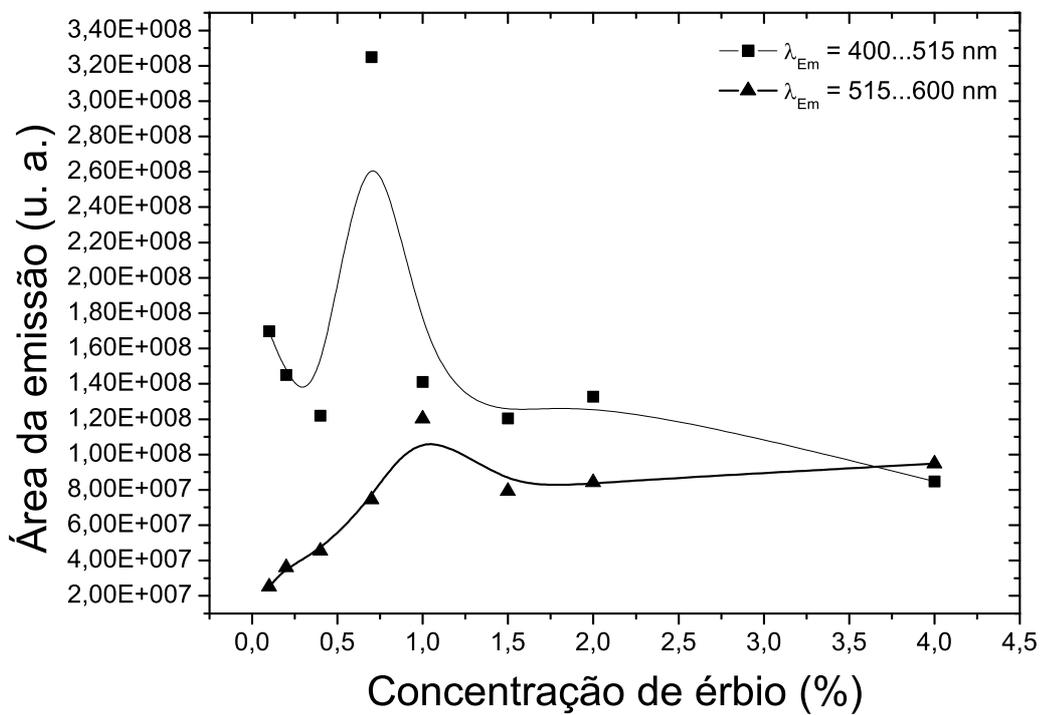
A Figura 3.20(a) apresenta os espectros de emissão visível das composições com diversas dopagens de érbio, excitadas em 380 nm monitorando a emissão de 400 a 620 nm.

Como era de se esperar, verificamos as mesmas bandas de emissão no azul e no verde, cujas formas não se alteraram, ao compararmos com as obtidas anteriormente para as outras composições, mostradas na Figura 3.15. Observamos também que a variação na intensidade de emissão azul não se comporta como a da emissão verde, o que nos conduz à mesma conclusão anterior: as emissões distintas surgem de diferentes fontes.

Para fazer uma análise mais quantitativa dos espectros calculamos a área desta emissão visível mostrada na Figura 3.20(a), plotamos o gráfico de sua variação com a quantidade de érbio das composições e apresentamos na Figura 3.20(b).



(a)



(b)

Figura 3.20 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente para as amostras com 30 mol% de $\text{YO}_{1.5} + \text{AlO}_{1.5}$ tratadas a 1000 °C, excitadas a 380 nm e (b) área da banda de emissão azul (400 a 515 nm) e verde (515 a 600 nm), variando com a concentração de érbio.

O aspecto mais nítido da emissão azul é que esta é mais intensa que a verde, devido não só à sua estrutura de níveis (ou bandas), mas também da probabilidade de transição. Ambas as emissões possuem um pico: a do azul ocorre na composição com 0,7% de érbio (YASER071000) e a do verde na composição com 1% de érbio (AM031000). Após o pico a emissão azul sofre uma queda e continua a diminuir com o aumento da quantidade de dopante, o que mostra que a adição de érbio na matriz prejudica esta emissão. Já a emissão verde tem uma queda após o pico mas volta a crescer lentamente com a adição de érbio, mostrando que este favorece esta emissão, de forma que com 4% de érbio a emissão verde se torna mais intensa que a azul.

A Figura 3.21 mostra os espectros de excitação, monitorando a emissão em 546 nm com o comprimento de onda de excitação variando de 300 a 526 nm, das composições com diferentes quantidades de érbio.

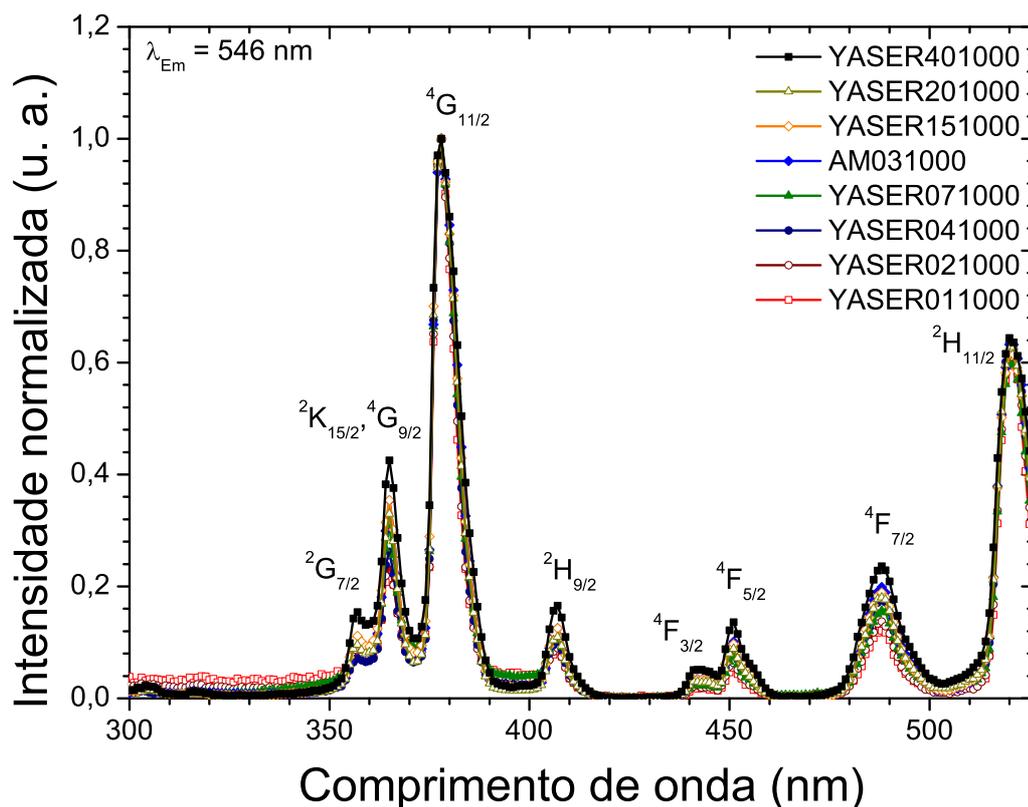


Figura 3.21 : Espectros normalizados de excitação das composições tratadas a 1000 °C, com diferentes quantidades de érbio, monitorando a emissão em 546 nm.

Observamos que nem a forma nem a posição dos espectros muda significativamente, a única alteração perceptível é a diferença de intensidades dos espectros, que é máxima para

a composição YASER401000, contendo a maior quantidade de érbio (4,0%), referente ao nível $^4G_{11/2}$.

Os valores das posições das bandas de excitação associadas às transições de seu respectivos níveis ao estado fundamental $^4I_{15/2}$ são mostrados na Tabela 3.5. Esta ilustra que de fato não houve mudança nas posições das bandas de excitação mostradas na Figura 3.21.

Tabela 3.5 : Bandas de excitação no visível e suas transições associadas do Er^{3+} em compostos do sistema $3(YO_{1,5}+AlO_{1,5})+7SiO_2$ dopados com diferentes concentrações de érbio.

Transições		Posição do pico na composição com x% de érbio, x=							
Estado fundamental	Estado excitado	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,5	2,0	4,0
$^4I_{15/2}$	$^2G_{7/2}$	357	357	357	357	357	357	357	357
	$^4G_{9/2}, ^2K_{15/2}$	365	365	365	365	365	365	365	365
	$^4G_{11/2}$	379	379	379	379	379	379	379	379
	$^2H_{9/2}$	407	407	407	407	407	407	407	407
	$^4F_{3/2}$	442	442	442	442	442	442	442	442
	$^4F_{5/2}$	451	451	451	451	451	451	451	451
	$^4F_{7/2}$	488	488	488	488	488	488	488	488
	$^2H_{11/2}$	521	521	521	521	521	521	521	521

A diferença entre espectros de excitação pode ser causada por um grau de diferença do desdobramento Stark. A exata localização dos níveis de energia e, portanto, as distâncias entre certos níveis de energia são influenciados pelo campo elétrico causado pelos íons ao redor no material hospedeiro [66]. Uma alteração na simetria cristalina em torno do íon érbio, portanto, pode mudar a distância entre os níveis de energia, o que é refletido nos comprimentos de onda de excitação. Por conseguinte, ao manter a mesma composição do material hospedeiro nas amostras, variando somente a concentração do dopante, era de se esperar que não ocorresse variação na posição dos comprimentos de onda das transições destas composições.

3.3.3 Processo de conversão ascendente de energia (Upconversion)

Sob uma contínua excitação de 980 nm, os pós podem exibir a emissão de upconversion (UC) na região visível à temperatura ambiente. Como pode ser observado nos espectros de emissão visível das figuras apresentadas a seguir, existem duas bandas de emissão a aproximadamente 522 e 545 nm. A emissão verde a 522 nm é atribuída à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e a emissão 545 nm à ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Para obter mais informações sobre os mecanismos de UC, a intensidade I , foi medida como função da potência de bombeio incidente, P . Para o processo de UC, a intensidade de emissão I será proporcional a uma potência n de P

$$I \propto P^n$$

onde n é o número de fótons a 980 nm por fóton visível emitido [67]. O coeficiente n , obtido pelo ajuste da curva de intensidade de UC como função da potência de excitação, indica o número de fótons envolvidos no processo de UC.

A Figura 3.22(a) mostra a emissão verde de UC da composição YASER071000 variando com a potência que vai de 500 a 4000 mW. Podemos ver que até 1000 mW as intensidades das bandas em 523 e 546 nm são quase as mesmas, já a partir de 1500 mW a banda em 523 nm cresce mais rápido do que a banda em 546 nm. O ajuste linear da curva log-log (Figura 3.22(b)) nos forneceu os valores n de 2,30 e 1,63 para as bandas em 523 e 546 nm, respectivamente. Estes valores indicam que dois fótons estão envolvidos no processo de UC.

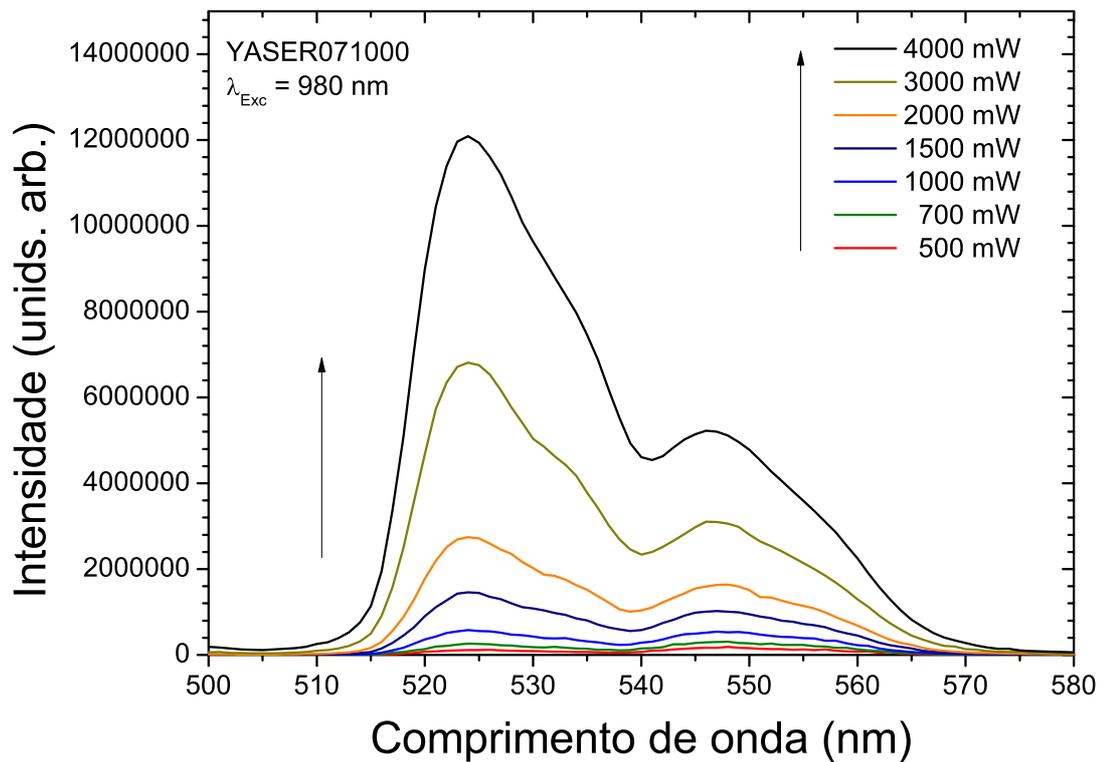
Diferentemente do que foi observado na Figura 3.22(a) a Figura 3.23(a) mostra que na composição com 1% de Er a intensidade da banda em 543 nm (${}^4S_{3/2}$) e era maior do que a da banda em 521 nm (${}^2H_{11/2}$) de 900 até 3500 mW, em 4000 mW eram quase iguais e as intensidades inverteram em 4500 mW, este fenômeno, que será explicado detalhadamente mais adiante, ocorre devido ao aumento da temperatura do material. Obtivemos para o valor de n , 2,41 (${}^2H_{11/2}$) e 1,77 (${}^4S_{3/2}$), indicando que existem dois fótons envolvidos no processo (Figura 3.23(b)).

A análise das curvas da emissão de UC da Figura 3.24(a) mostra que até 2000 mW as duas emissões têm praticamente a mesma intensidade, mas, de 2500 a 4000 mW a emissão em 521 nm fica maior. Os valores de n obtidos (vistos na Figura 3.24(b)) foram

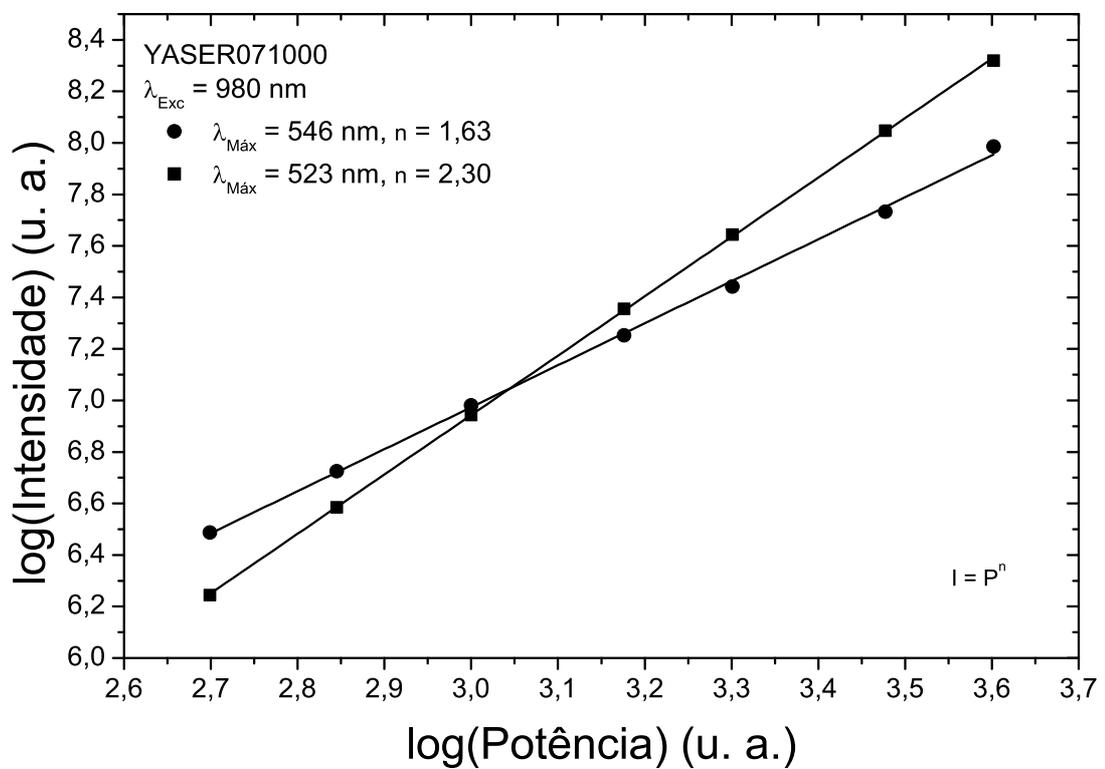
de 2,56 (${}^2H_{11/2}$) e 1,85 (${}^4S_{3/2}$), o que leva à mesma conclusão anterior.

O que inferimos da emissão verde mostrada na Figura 3.25(a) para a composição YASER201000 é que o emprego desta quantidade excessiva de dopante na composição se refletiu no alargamento das banda de emissão e, também, nas suas intensidades. A máxima intensidade desta composição com 2% de érbio é quase três vezes a da emissão da composição anterior com 1,5%. Nesta emissão a banda em 522 nm cresce mais rápido a partir de 1500 mW. Obtivemos n igual a 2,29 (${}^2H_{11/2}$) e 1,93 (${}^4S_{3/2}$) (Figura 3.25(b)).

A dopagem com 4% de érbio da composição YASER401000 se refletiu numa emissão verde bem mais larga que as anteriores e verificamos um aumento de 10% no máximo de intensidade com relação à composição com 2% de érbio (Figura 3.26(a)). Este aumento pouco significativo, pode estar relacionado, também, às outras emissões descritas mais adiante. Vemos também que a diferença de intensidades das duas emissões não foi muito grande com o aumento da potência. A regressão linear da curva log-log mostrada na Figura 3.26(b) forneceu n igual a 2,26 (${}^2H_{11/2}$) e 1,85 (${}^4S_{3/2}$). Como ocorrido em todas as emissões verdes de UC aqui apresentadas: dois fótons estão envolvidos no processo.

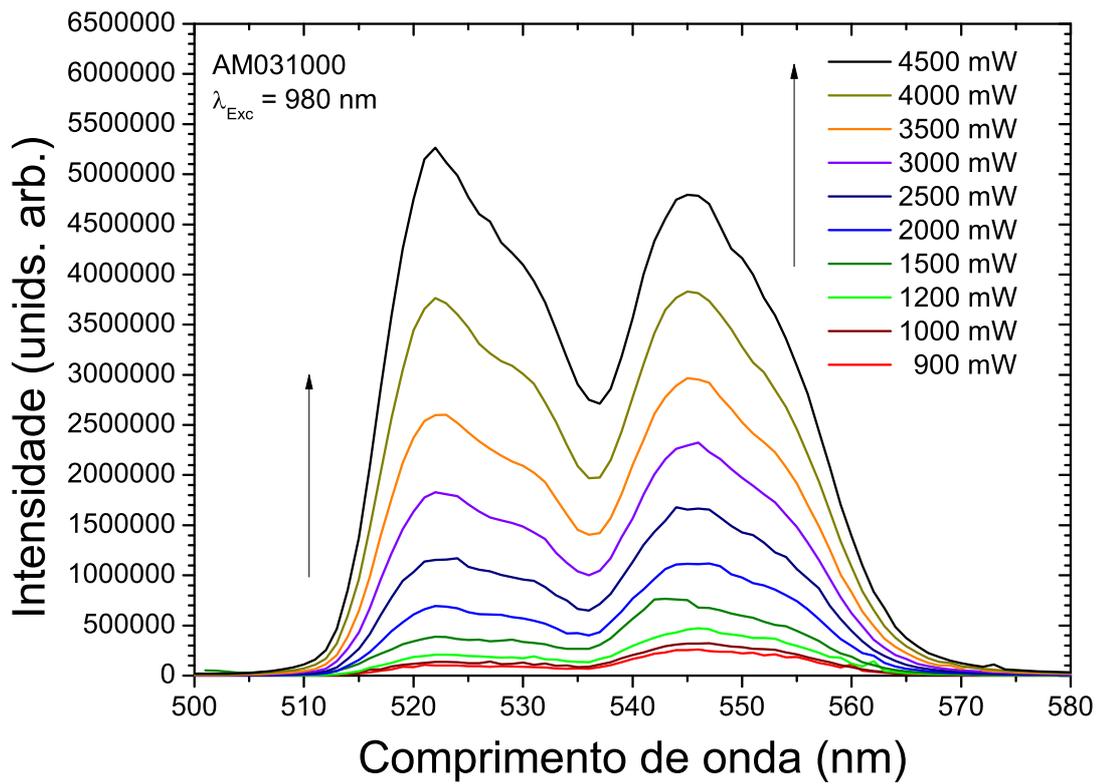


(a)

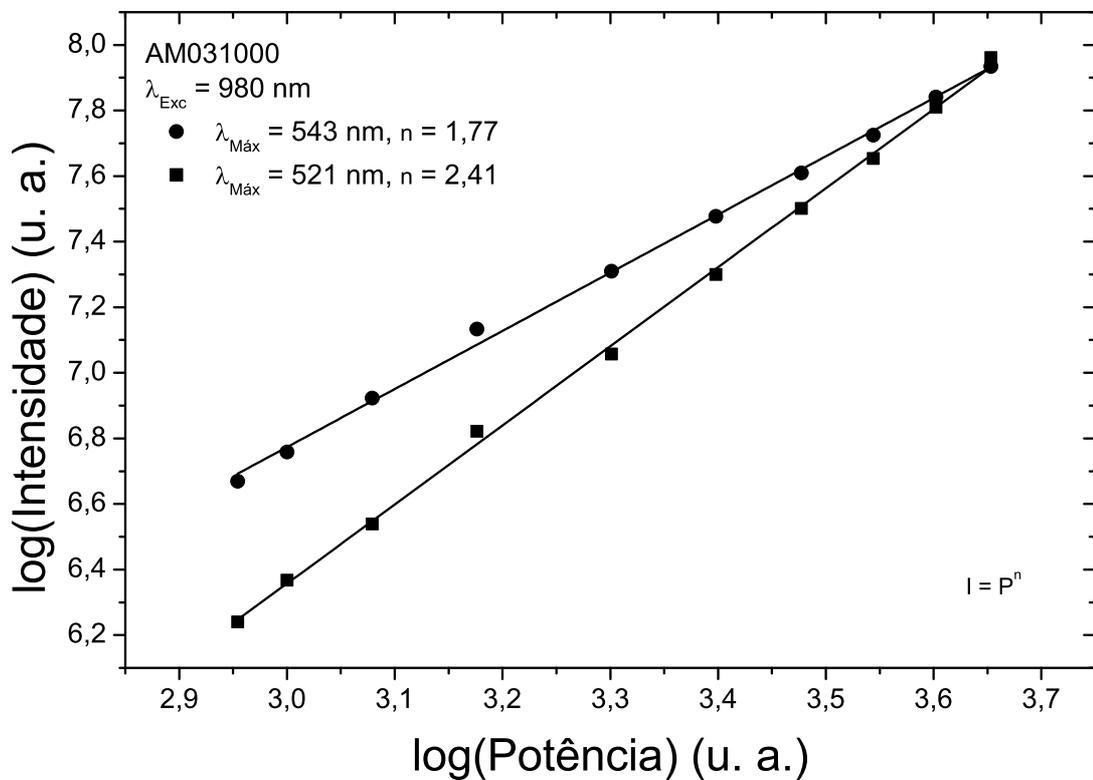


(b)

Figura 3.22 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER071000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.

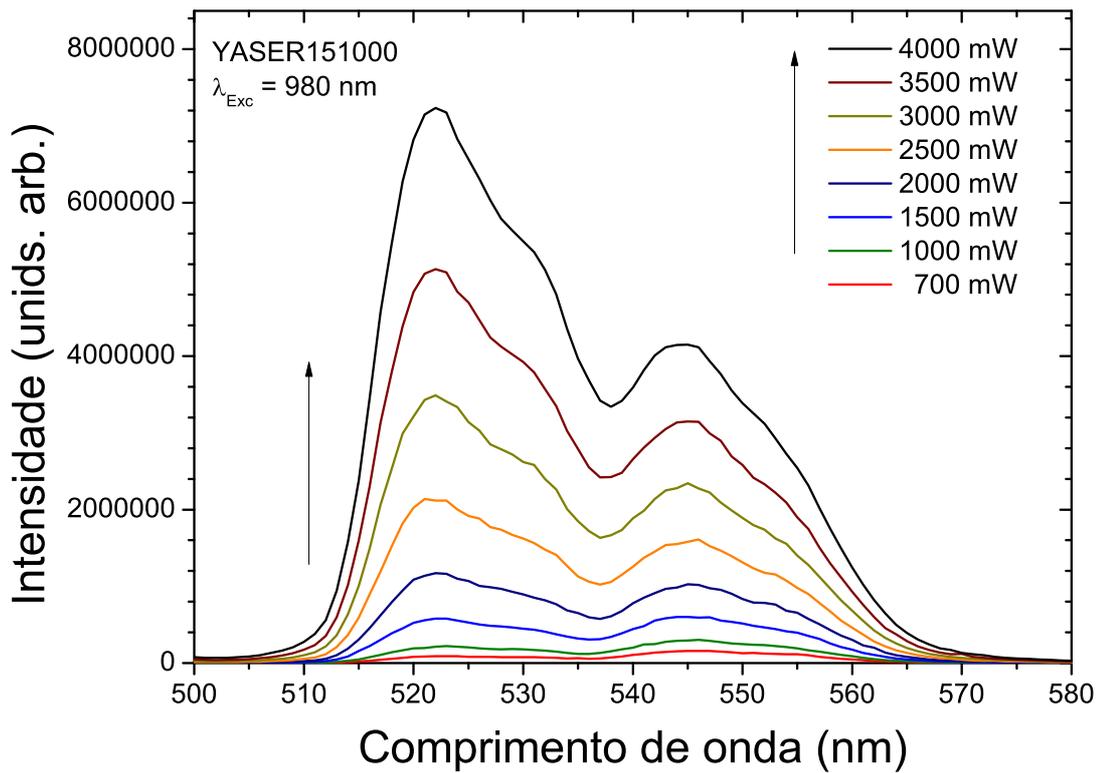


(a)

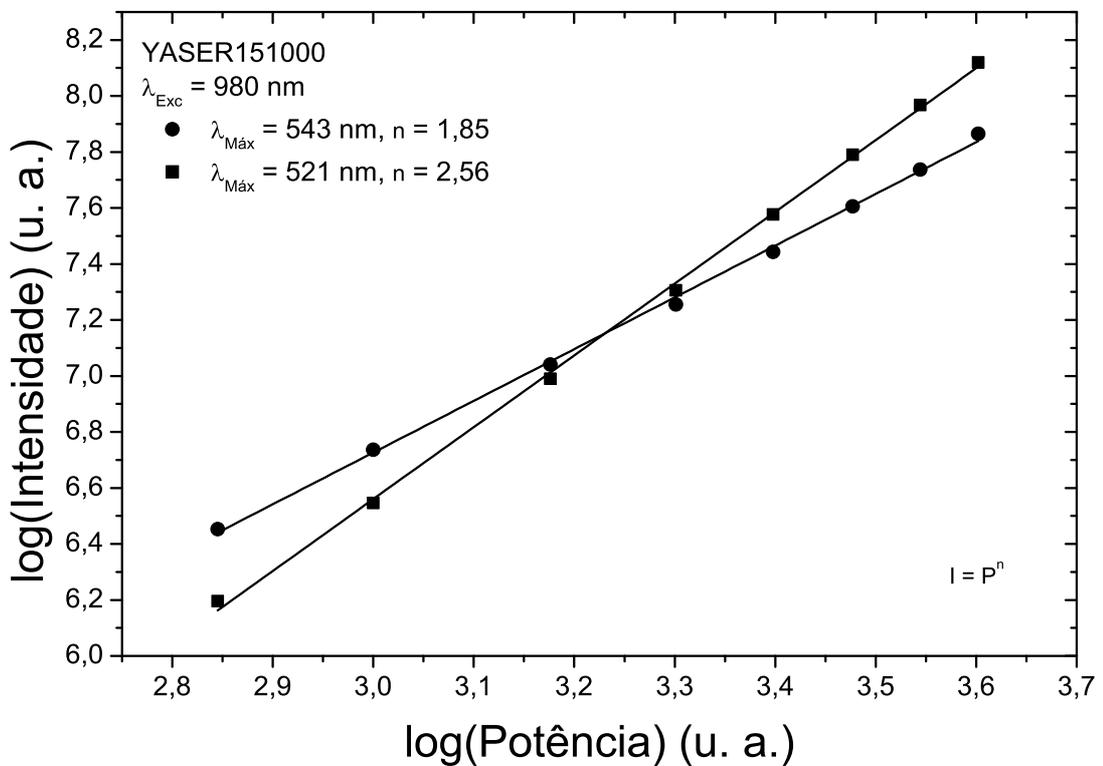


(b)

Figura 3.23 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó AM031000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.

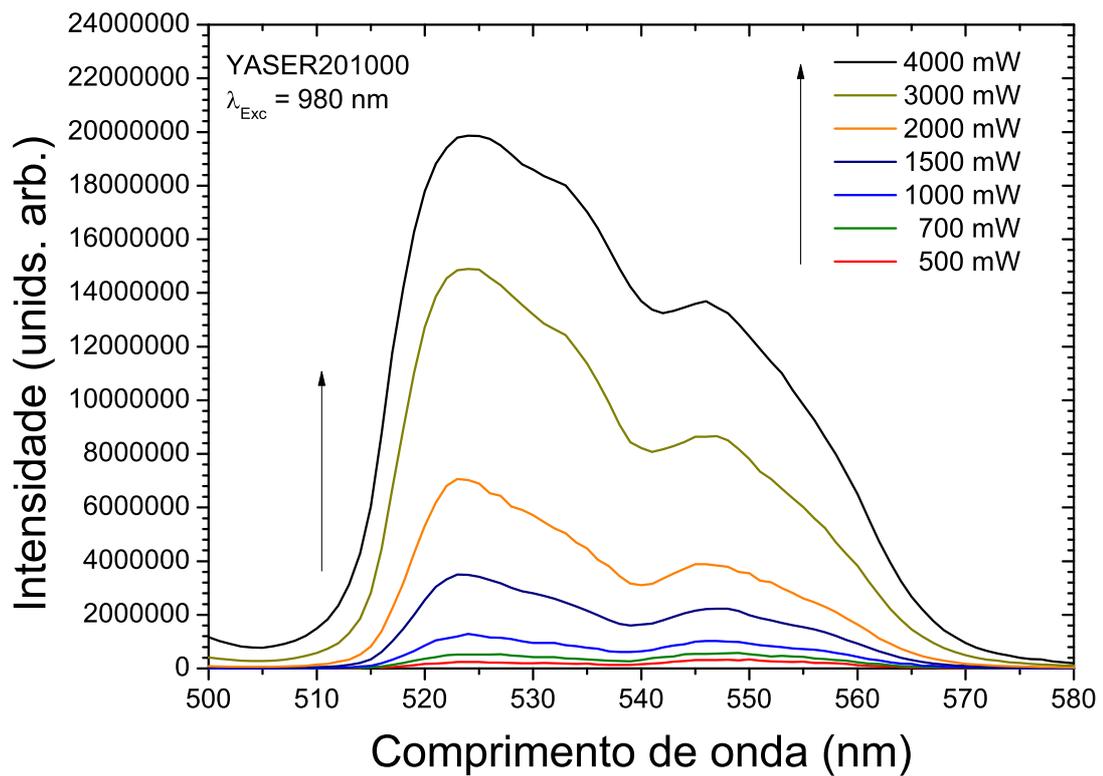


(a)

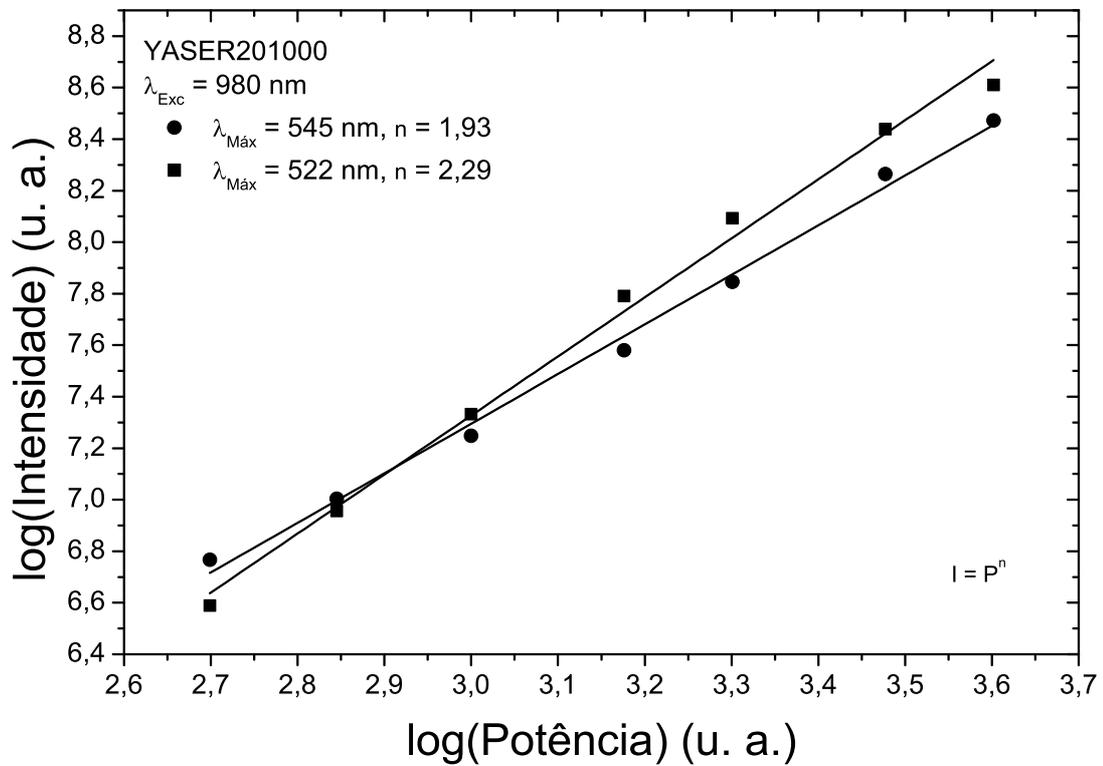


(b)

Figura 3.24 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER151000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.

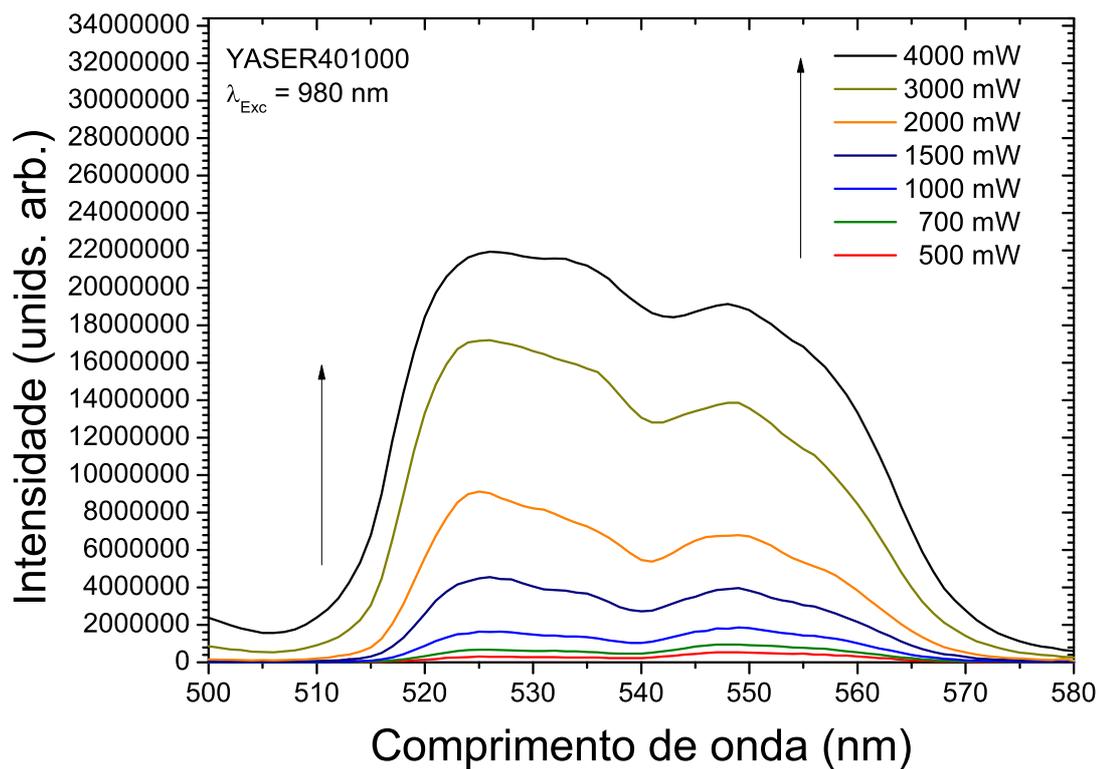


(a)

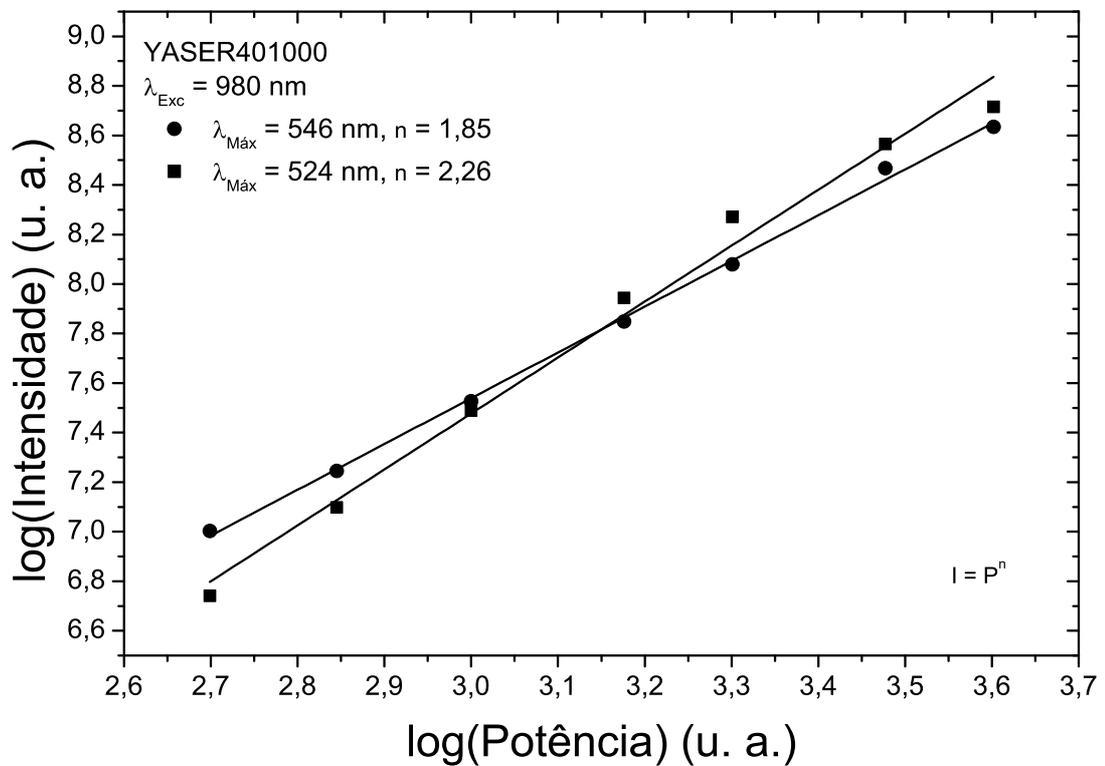


(b)

Figura 3.25 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER201000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.



(a)



(b)

Figura 3.26 : (a) Espectros de emissão fotoluminescente de UC do pó YASER401000, sob alta potência de excitação. (b) Curva log-log da dependência das intensidades de emissão de UC com a potência de excitação a 980 nm.

Um aspecto que se observa na emissão de upconversion das composições YASER071000, YASER151000 e YASER201000 é a grande diferença entre as intensidades das bandas em 523 e 546 nm, percebe-se que de 500 a 1000 mW as duas bandas possuem quase os mesmos valores de intensidade, mas, à medida que a potência vai sendo aumentada até atingir 4000 mW a banda em 523 nm cresce mais rápido do que a banda em 546 nm. Isto ocorre porque os níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$ (523 nm) e ${}^4\text{S}_{3/2}$ (546 nm) podem ser considerados estando em um equilíbrio quase-térmico uma vez que $k_{\text{B}}T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ seja comparável à máxima energia de fônon destes vidros. Como tal, somente um fônon é necessário para atingir a diferença de energia entre os dois níveis verdes, dessa forma, populando o nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ à temperatura ambiente [68]. A termalização do nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ pelo nível ${}^4\text{S}_{3/2}$ tem um efeito dependente da temperatura sobre a razão das emissões radiativas destes dois níveis assim como os tempos de vida dos estado excitados. A estatística de Boltzmann pode simplesmente descrever o acoplamento térmico entre estes níveis e pode levar a estas mudanças nas suas intensidades de emissão. A razão entre as intensidades é uma função da temperatura e é escrita como

$$\frac{I_{{}^2\text{H}_{11/2}}}{I_{{}^4\text{S}_{3/2}}} = \frac{r_{\text{H}}g_{\text{H}}\hbar\omega_{\text{H}}}{r_{\text{S}}g_{\text{S}}\hbar\omega_{\text{S}}} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (3.1)$$

onde I é a intensidade de emissão integrada para um nível particular, r é a taxa total de emissão espontânea, g é a multiplicidade (ou degenerescência) $2J + 1$ de cada multiplete, $\hbar\omega_{\text{H}}$ ($\hbar\omega_{\text{S}}$) é energia do nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ (${}^4\text{S}_{3/2}$), e ΔE é a energia de separação entre os níveis. De acordo com a eq. 3.1, à medida que a temperatura é aumentada, causada pelo acréscimo na potência, o nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ é populado mais eficientemente e uma fração cada vez maior da população do ${}^4\text{S}_{3/2}$ é rapidamente promovida para o nível mais alto e, conseqüentemente, a razão entre as emissões cresce de modo que a emissão do ${}^2\text{H}_{11/2}$ fica mais forte, se refletindo na inversão das emissões da composição AM031000 (Figura 3.23(a)) além da grande diferença nas intensidades das emissões de todas as composições para as potências mais altas.

Dois possíveis mecanismos podem produzir a emissão verde de UC: a absorção de estado excitado (ESA, do inglês) e conversão ascendente por transferência de energia (ETU, do inglês). No mecanismo de ESA, um íon Er^{3+} é excitado ao nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ por absorção de estado fundamental (GSA, do inglês); então um segundo fóton de mesma energia é absorvido levando o íon excitado para o nível ${}^4\text{F}_{7/2}$. Este íon excitado decai não-radiativamente para os níveis mais baixos ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^2\text{H}_{11/2}$ (Figura 3.27).

No mecanismo de ETU, dois íons Er^{3+} excitados no estado $^4\text{I}_{11/2}$ trocam energia. Um deles decai para o estado fundamental e o outro é excitado para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. Depois desta transferência o íon no nível $^4\text{F}_{7/2}$ relaxa não-radiativamente para os níveis mais baixos $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ e finalmente ocorre a emissão destes estados.

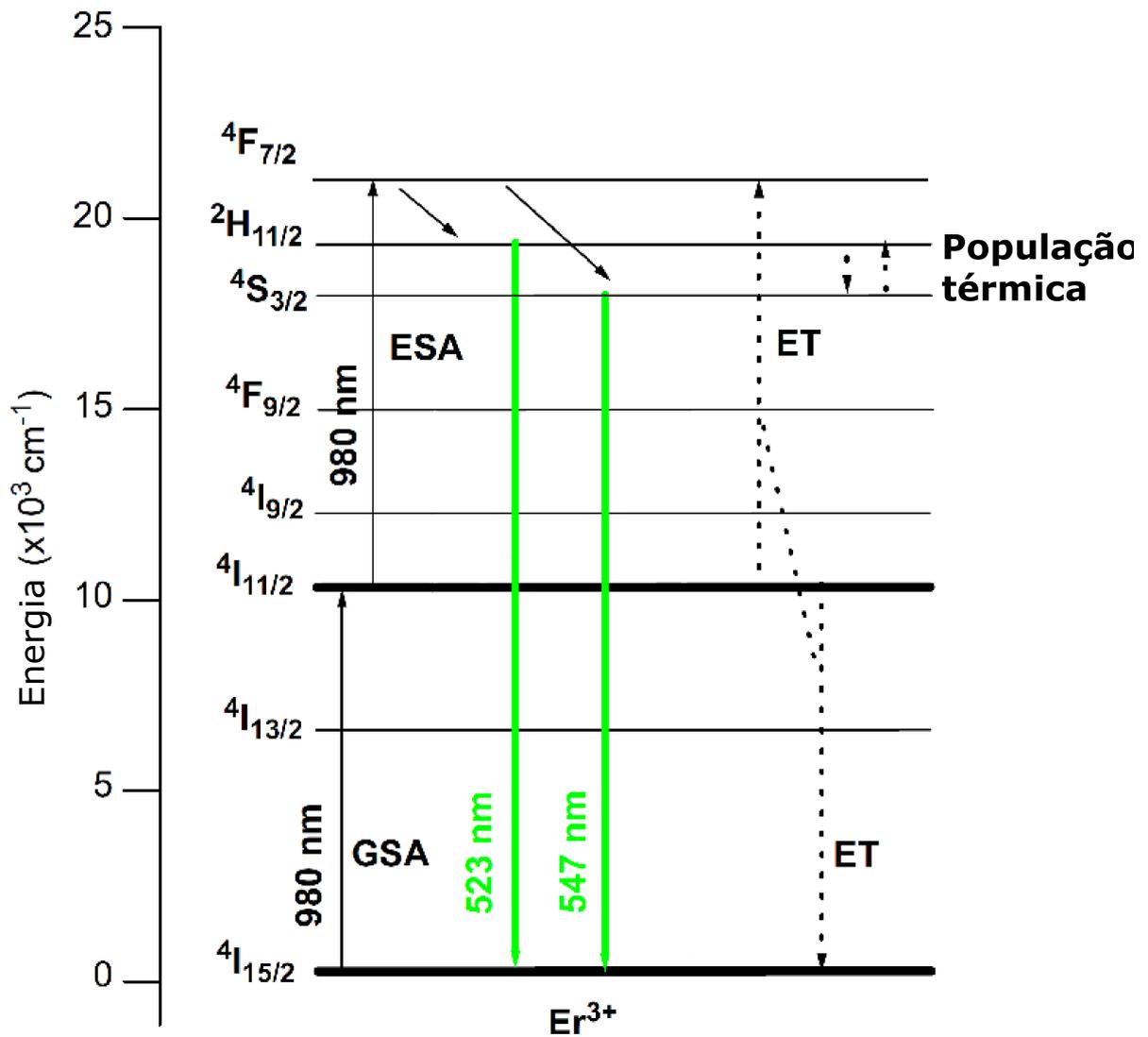


Figura 3.27 : Diagrama parcial de níveis de energia para o processo de emissão de UC verde nos pós YASER sob bombeio a 980 nm.

A composição que apresentou a maior intensidade de emissão verde de UC (YASER401000) forneceu 2,26 ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e 1,85 ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) fótons envolvidos no processo de UC, que são valores bem próximos destes encontrados na literatura: 1,90 ($^2\text{H}_{11/2}$) e 1,81 ($^4\text{S}_{3/2}$) para pós de $\text{LaOBr}:\text{Er}^{3+}$ [69], 1,90 ($^4\text{S}_{3/2}$) para vidros germanatos codopados com érbio e itérbio [70] e 1,90 ($^4\text{S}_{3/2}$) para compostos do sistema $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ dopados com érbio [71]. Certamente todos estes valores não inteiros se deve ao fato de não ocorrer somente o mecanismo de absorção do estado excitado no processo de UC,

mas, juntamente com este, concorrem a transferência de energia e a relaxação cruzada.

Apesar de não incluirmos nas figuras, também verificamos a emissão de UC no vermelho, caracterizada por uma banda centrada em 655 nm correspondente à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, inclusive observamos que tal emissão foi mais intensa que a verde na composição YASER401000. Um possível esquema que pode explicar o comportamento da emissão de UC vermelha é uma subsequente transferência de energia por relaxação cruzada realizando-se pelas duas transições (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$), Figura 3.28: ETU-2. Um outro processo de transferência de energia é possível via duas transições (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) e (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$) (Figura 3.28: ETU-3). Estes últimos processos de transferência de energia incluem transições não ressonantes. Em seguida, os processos ETU-2 e ETU-3 tem que ser concluídos por absorção multi-fônon e/ou emissão para conservar a energia [72]. De fato, os ETU-2 e ETU-3 são mais eficientes que o ETU-1 em função do aumento da concentração de Er^{3+} .

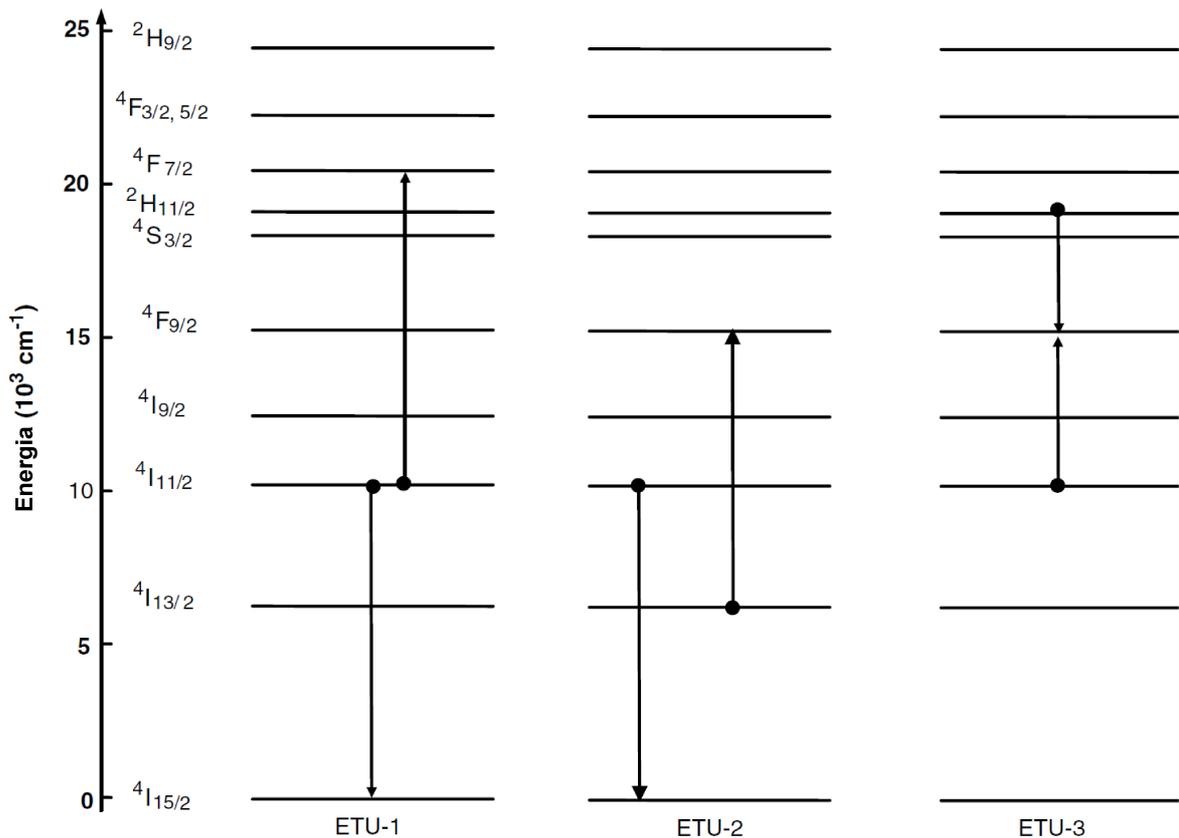


Figura 3.28 : Representação esquemática dos mecanismos de upconversion por transferência de energia.

Os processos que levam às luminescências de UC verde e vermelha podem envolver: (i) mecanismo de absorção de dois fótons: absorção do estado fundamental e

em seguida do estado excitado, (ii) conversão ascendente de transferência de energia e (iii) mecanismo *looping* (LM). Este mecanismo é submetido às condições limite de excitação [72] e existe para muitos íons terras-raras.

Neste trabalho, nós não temos evidências experimentais para fornecer a explicação exata da luminescência de upconversion no Er^{3+} por um dos mecanismos citados acima ou para fornecer a mais eficiente delas, que produz upconversion. Acreditamos que os três mecanismos coexistam para produzir a luminescência de upconversion. Ao escolher diferentes comprimentos de onda de excitação ou níveis de concentração, é possível favorecer um mecanismo em detrimento de outro.

5 Conclusões

Géis e pós do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dopados com Er foram obtidos por meio de uma rota mista (sol-gel/Pechini). A rota utilizada combina a tecnologia do sol-gel tradicional pela hidrólise controlada do TEOS e a metodologia Pechini de imobilização de íons metálicos numa rede polimérica inorgânica em meio alcoólico sem necessidade de atmosfera especial.

O tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$ foi suficiente para eliminar a maior parte dos orgânicos presentes nas composições e os subsequentes tratamentos foram eficientes na densificação dos pós e na eliminação de hidroxilas.

Foi possível manter as composições amorfas a altas temperaturas até ($900\text{ }^\circ\text{C}$), só cristalizaram as composições AM021000, AM031000, AM041000, AM041100, AM051000 e AM051100.

Medimos o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} excitando as composições a 530 nm e obtivemos o valor máximo de $4,4\text{ ms}$ para a composição AM031000 e, ao comparar, encontramos maiores valores na literatura para vidros produzidos por sol-gel e por fusão.

As medidas de luminescência das composições AM01 e AM04 nos mostraram que a maior intensidade obtida ocorreu nas composições tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$, mostrando que a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ os íons de érbio passam a ser segregados na matriz, diminuindo a intensidade da emissão infravermelha. A maior largura à meia altura dessas medidas foi de 49 nm na composição AM041000.

Excitamos à 380 e 520 nm as composições AM011000, AM021000, AM031000, AM041000 e AM051000 e monitoramos a emissão infravermelha entre 1400 e 1700 nm . Verificamos que a emissão mais intensa ocorreu na composição com $30\text{ mol}\%$ de Y e Al (AM031000), o que nos determinou qual a composição do sistema YAS era ideal para se avaliar que mudanças ocorrem na luminescência das composições, decorrentes da variação na dopagem de érbio.

Monitoramos a emissão visível de 400 a 580 nm ao excitar as composições a 380 nm e verificamos a emissão verde caracterizada por duas bandas em 526 nm

(${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 547 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e a emissão azul caracterizada por quatro bandas centradas em 412, 435, 462 e 496 nm. De acordo com o que encontramos na literatura esta emissão azul, provavelmente, decorre de defeitos na matriz. A máxima emissão verde ocorreu na composição AM031000 e a azul na AM041000, observamos também que a emissão azul é mais intensa que a verde.

As medidas de excitação, monitorando a emissão em 546 nm mostraram que não houve mudanças significativas na posição dos níveis de energia do érbio com a variação da quantidade de Y e Al.

Estudamos o efeito da variação da concentração de érbio, sobre a luminescência das composições com 0,1, 0,2, 0,4, 0,7, 1,0 (pela segunda vez), 1,5, 2,0 e 4,0 % de Er.

A emissão infravermelha permaneceu máxima na composição com 1% de Er (AM031000), e nas medidas de luminescência no visível a máxima emissão azul foi observada na composição com 0,7% de Er e verde permaneceu na composição com 1% de Er. Novamente a emissão azul foi mais intensa que a verde. Os espectros de excitação, como era de se esperar, não variaram.

Um interessante resultado que obtivemos foi o da emissão visível de *upconversion*. Observada ao se excitar à 980 nm com feixe de alta potência (500 a 4500 mW) os pós com 0,7, 1,0, 1,5, 2,0 e 4,0% de Er. A emissão verde de UC se caracterizou por duas bandas centradas em, aproximadamente, 523 e 546 nm.

Calculamos o número máximo de fótons envolvidos na emissão de UC e verificamos que dois estavam envolvidos no processo. Também propusemos um modelo que explica esta emissão de UC, a qual ocorre devido aos mecanismos de ESA e de ETU anteriormente explicados.

Com relação à perspectiva de trabalhos futuros, pretendemos sintetizar novas composições na tentativa de otimizar as propriedades ópticas dos materiais através de novas concentrações de Y e Al e da codopagem com o itérbio. As concentrações que tiverem as propriedades ópticas otimizadas serão escolhidas para a preparação de filmes finos. Estes serão submetidos às técnicas de: transmitância na região do UV-Vis e medidas do índice de refração, medidas de luminescência, espectroscopia m-line, MEV-FEG e MFA entre outros, para que se descubra quais filmes têm potencial para aplicação em fotônica, especialmente como guias de onda amplificadores ópticos.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Wang and G. Z. Cao. Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides. *Chemistry Of Materials*, **18**, 2787–2804, 2006.
- [2] C. N. R. Rao and A. K. Cheetham. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. *Journal Of Materials Chemistry*, **11**, 2887–2894, 2001.
- [3] W. J. Miniscalco. *Rare Earth Doped Fibre Lasers and Amplifiers*, chapter 2: "Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses", 17–112. Marcel Dekker, New York, 2001.
- [4] M. B. Lee, J. H. Lee, B. G. Frederick, and N. V. Richardson. Surface structure of ultra-thin Al_2O_3 films on metal substrates. *Surface Science*, **448**, L207–L212, 2000.
- [5] J. H. Yang, S. X. Dai, N. L. Dai, S. Q. Xu, L. Wen, L. L. Hu, and Z. H. Jiang. Effect of Bi_2O_3 on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses. *Journal of the Optical Society of America B-optical Physics*, **20**, 810–815, 2003.
- [6] P. Florian, M. Gervais, A. Douy, D. Massiot, and J. P. Coutures. A multi-nuclear multiple-field nuclear magnetic resonance study of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase diagram. *Journal Of Physical Chemistry B*, **105**, 379–391, 2001.
- [7] M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui. Glycothermal synthesis of rare earth aluminium garnets. *Journal of Alloys and Compounds*, **226**, 146–151, 1995.
- [8] D. Hreniak, M. Jasiorski, A. Hreniak, W. Dudzinski, K. Maruszewski, and W. Streck. Preparation and Optical Properties of Submicron SiO_2 Spheres Doped with YAG:Nd^{3+} Nanocrystallites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**, 971–976, 2003.
- [9] F. Auzel and P. Goldner. Coherent light sources with powder: stimulated amplification versus super-radiance. *Journal of Alloys and Compounds*, **300**, 11–17, 2000.
- [10] J. B. Gruber, A. S. Nijjar, D. K. Sardar, R. M. Yow, C. C. Russell, T. H. Allik, and B. Zandi. Spectral analysis and energy-level structure of $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ in polycrystalline ceramic garnet $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Applied Physics*, **97**, 2005.

- [11] M. Stalder, W. Luthy, and H. P. Weber. Five new 3- μm laser lines in $\text{YAlO}_3\text{:Er}$. *Opt. Lett.*, **12**, 602–604, 1987.
- [12] J. Breguet, A.F. Umyskov, S.G. Semenov, W. Luthy, H.P. Weber, and I.A. Shcherbakov. Comparison of threshold energy of selectively excited $\text{YAlO}_3\text{:Er}$ and YAG:Er lasers. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **28**, 2563–2566, 1992.
- [13] J. R. Lo and T. Y. Tseng. Phase development and activation energy of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system by a modified sol-gel process. *Materials Chemistry And Physics*, **56**, 56–62, 1998.
- [14] Z. H. Sun, D. R. Yuan, H. Q. Li, X. L. Duan, H. Q. Sun, Z. M. Wang, X. C. Wei, H. Y. Xu, C. N. Luan, X. Dong, and M. Lv. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) by a new sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **379**, L1–L3, 2004.
- [15] P. A. Tanner, P. T. Law, K. L. Wong, and L. S. Fu. Preformed sol-gel synthesis and characterization of YAlO_3 . *Journal Of Materials Science*, **38**, 4857–4861, 2003.
- [16] P. A. Tanner, P. T. Law, and L. S. Fu. Preformed sol-gel synthesis and characterization of lanthanide ion-doped yttria-alumina materials. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, **199**, 403–415, 2003.
- [17] S. A. Hassanzadeh-Tabrizi, E. Taheri-Nassaj, and H. Sarpoolaky. Synthesis of an alumina-YAG nanopowder via sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, **456**, 282–285, 2008.
- [18] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, and R. Mahiou. Structural and optical characterizations of YAG : Eu^{3+} elaborated by the sol-gel process. *Optical Materials*, **26**, 101–105, 2004.
- [19] D. Hreniak and W. Streck. Synthesis and optical properties of Nd^{3+} -doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanoceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **341**, 183–186, 2002.
- [20] M. L. Saladino, E. Caponetti, D. C. Martino, S. Enzo, and G. Ibba. Effect of the dopant selection (Er, Eu, Nd or Ce) and its quantity on the formation of yttrium aluminum garnet nanopowders. *Optical Materials*, **31**, 261–267, 2008.
- [21] A. K. Pradhan, K. Zhang, and G. B. Loutts. Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics. *Materials Research Bulletin*, **39**, 1291–1298, 2004.

- [22] X. Li, H. Liu, J. Y. Wang, H. M. Cui, F. Han, X. D. Zhang, and R. I. Boughton. Rapid synthesis of YAG nano-sized powders by a novel method. *Materials Letters*, **58**, 2377–2380, 2004.
- [23] Z. G. Wu, X. D. Zhang, W. He, Y. W. Du, N. T. Jia, P. C. Liu, and F. Q. Bu. Solvothermal synthesis of spherical YAG powders via different precipitants. *Journal of Alloys and Compounds*, **472**, 576–580, 2009.
- [24] A. Chiasera, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, S. Pelli, G. C. Righini, R. R. Goncalves, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, C. Armellini, M. Ferrari, and L. Zampedri. Er³⁺/Yb³⁺ co-activated silica-alumina monolithic xerogels. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **26**, 943–946, 2003.
- [25] I. A. Bonder and F. Y. Galakov. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **7**, 1325–1326, 1963.
- [26] U. Kolitsch, H. J. Seifert, T. Ludwig, and F. Aldinger. Phase equilibria and crystal chemistry in the Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system. *Journal of Materials Research*, **14**, 447–455, 1999.
- [27] C. O’Meara, G. L. Dunlop, and R. Pompe. Phase relationships in the system SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃. *High Tech Ceramics*, 265–270, 1987.
- [28] J. E. Shelby, S. M. Minton, C. E. Lord, and M. R. Tuzzolo. Formation And Properties Of Yttrium Aluminosilicate Glasses. *Physics And Chemistry Of Glasses*, **33**, 93–98, 1992.
- [29] M. J. Hyatt and D. E. Day. Glass Properties In The Yttria-Alumina-Silica System. *Journal Of The American Ceramic Society*, **70**, C283–C287, 1987.
- [30] A. Makishima, Y. Tamura, and T. Sakaino. Elastic-Moduli And Refractive-Indexes Of Aluminosilicate Glasses Containing Y₂O₃, La₂O₃, And TiO₂. *Journal Of The American Ceramic Society*, **61**, 247–249, 1978.
- [31] I. H. Arita, D. S. Wilkinson, and G. R. Purdy. Crystallization Of Yttria Alumina Silica Glasses. *Journal Of The American Ceramic Society*, **75**, 3315–3320, 1992.
- [32] P. Jander. An investigation of novel materials for active optical devices. Tese de Doutorado, Optoelectronics Research Centre, Faculty of Engineering and Applied Science, University of Southampton, Reino Unido, 2002.

- [33] R. Weber, S. Hampton, P. C. Nordine, T. Key, and R. Scheunemann. Er³⁺ fluorescence in rare-earth aluminate glass. *Journal of Applied Physics*, **98**, 2005.
- [34] B. Dussardier, W. Blanc, and G. Monnom. Luminescent Ions in Silica-Based Optical Fibers. *Fiber and Integrated Optics*, **27**, 484–504, 2008.
- [35] E. H. Bernhardt, H. A. G. M. van Wolferen, L. Agazzi, M. R. H. Khan, C. G. H. Roeloffzen, K. Wörhoff, M. Pollnau, and R. M. de Ridder. Low-Threshold, Single-Frequency Distributed-Feedback Waveguide Laser in Al₂O₃:Er³⁺ on Silicon. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*, OSA Technical Digest (CD), CTuU4, 2010.
- [36] J. D. B. Bradley, R. Stoffer, L. Agazzi, F. Ay, K. Wörhoff, and M. Pollnau. Widely Wavelength-Selective Integrated Ring Laser in Al₂O₃:Er³⁺. In *Conference on Lasers and Electro-Optics*, OSA Technical Digest (CD), CMQ2, 2010.
- [37] M. C. Paul, S. W. Harun, N. A. D. Huri, A. Hamzah, S. Das, M. Pal, S. K. Bhadra, H. Ahmad, S. Yoo, M. P. Kalita, A. J. Boyland, and J. K. Sahu. Wideband EDFA Based on Erbium Doped Crystalline Zirconia Ytria Alumino Silicate Fiber. *Journal of Lightwave Technology*, **28**, 2919–2924, 2010.
- [38] J. E. Aronson. A spectroscopic investigation of novel doped glasses for active infrared devices. Tese de Doutorado, Optoelectronics Research Centre, University of Southampton, Reino Unido, 2006.
- [39] O. Meza, L. A. Diaz-Torres, P. Salas, E. De la Rosa, and D. Solis. Color tunability of the upconversion emission in Er-Yb doped the wide band gap nanophosphors ZrO₂ and Y₂O₃. *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*, **174**, 177–181, 2010.
- [40] G. H. Dieke. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers, New York, 1968.
- [41] M. A. Cebim. Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺, Pr³⁺. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- [42] T. Forster. 10th Spiers Memorial Lecture - Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. *Discussions of the Faraday Society*, 7–17, 1959.

- [43] D. L. Dexter. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.*, **21**, 836–850, 1953.
- [44] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi. Preparation Of Bi-Based Ferroelectric Thin-Films By Sol-Gel Method. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, **34**, 5096–5099, 1995.
- [45] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, **104**, 3893–3946, 2004.
- [46] M. Kakihana. "Sol-Gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, **6**, 7–55, 1996.
- [47] M. P. Pechini. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. U. S. Patent N° 3.330.697, 1967.
- [48] P. C. A. Jerónimo. Sensores ópticos de matriz sol-gel com interesse na análise farmacêutica e clínica. Tese de Doutorado, Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, Portugal, 2005.
- [49] P. A. P. Wendhausen, G. V. Rodrigues, and O. Marchetto. *Análises Térmicas, Apostila Técnica*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- [50] J. G. Solé, L. E. Bausá, and Jaque D. An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. Wiley, Inglaterra, 2005.
- [51] H. Lemerrier, T. Rouxel, D. Fargeot, J. L. Besson, and B. Piriou. Yttrium SiAlON glasses: Structure and mechanical properties - Elasticity and viscosity. *Journal of Non-crystalline Solids*, **201**, 128–145, 1996.
- [52] N. Sadiki, J. P. Coutures, C. Fillet, and J. L. Dussossoy. Crystallization of lanthanum and yttrium aluminosilicate glasses. *Journal Of Nuclear Materials*, **348**, 70–78, 2006.
- [53] Y. B. Saddeek, M. S. Gaafar, and S. A. Bashier. Structural influence of PbO by means of FTIR and acoustics on calcium alumino-borosilicate glass system. *Journal of Non-crystalline Solids*, **356**, 1089–1095, 2010.

- [54] Z. Q. Sun, X. W. Zhu, M. S. Li, Y. C. Zhou, and Y. Sakka. Hydrolysis and Dispersion Properties of Aqueous $Y_2Si_2O_7$ Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, **92**, 54–61, 2009.
- [55] D. Caccina, H. Ylanen, S. Simon, and M. Hupa. The behaviour of selected yttrium containing bioactive glass microspheres in simulated body environments. *Journal of Materials Science-materials In Medicine*, **19**, 1225–1233, 2008.
- [56] Q. H. Nie, L. J. Lu, T. F. Xu, S. X. Dai, X. Shen, X. W. Liang, X. D. Zhang, and X. H. Zhang. Effect of hydroxyl groups on Er^{3+} doped Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**, 477–481, 2007.
- [57] L. G. Hwa, S. L. Hwang, and L. C. Liu. Infrared and Raman spectra of calcium alumino-silicate glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, **238**, 193–197, 1998.
- [58] K. I. Cho, K. H. Cho, S. H. Cho, and D. W. Shin. Effect of B_2O_3 on the fluorescence of Er-doped Ge-B-P- SiO_2 glasses for waveguide amplifier. *Optical Materials*, **28**, 888–892, 2006.
- [59] P. Jander and W. S. Brocklesby. Spectroscopy of yttria-alumina-silica glass doped with thulium and erbium. *IEEE Journal Of Quantum Electronics*, **40**, 509–512, 2004.
- [60] P. T. Nga, C. Barthou, P. Benalloul, P. N. Thang, L. N. Chung, P. V. Hoi, L. V. Luat, and P. T. Cuong. Effects of yttrium codoping on fluorescence lifetimes of Er^{3+} ions in SiO_2 - Al_2O_3 sol-gel glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, **352**, 2385–2389, 2006.
- [61] H. Y. Fan, G. N. A. Wang, K. F. Li, and L. L. Hu. Broadband 1.5- μm emission of high erbium-doped Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 glasses. *Solid State Communications*, **150**, 1101–1103, 2010.
- [62] S. Y. Chen, C. C. Ting, and C. H. Li. Fluorescence enhancement and structural development of sol-gel derived Er^{3+} -doped SiO_2 by yttrium codoping. *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1118–1123, 2002.
- [63] E. J. Bosze, G. A. Hirata, L. E. Shea-Rohwer, and J. McKittrick. Improving the efficiency of a blue-emitting phosphor by an energy transfer from Gd^{3+} to Ce^{3+} . *Journal of Luminescence*, **104**, 47–54, 2003.

- [64] C. F. Song, M. K. Lu, P. Yang, D. Xu, and D. R. Yuan. Study on the photoluminescence properties of sol-gel Ti^{3+} doped silica glasses. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **25**, 113–119, 2002.
- [65] E. Snoeks, P. G. Kik, and A. Polman. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. *Optical Materials*, **5**, 159–167, 1996.
- [66] C. Strümpel. Application of erbium-doped up-converters to silicon solar cells. Tese de Doutorado, Universität Konstanz, Alemanha, 2007.
- [67] V. Singh, R. P. S. Chakradhar, I. Ledoux-Rak, L. Badie, F. Pelle, and S. Ivanova. Infrared and visible emission of Er^{3+} in combustion-synthesized CaAl_2O_4 phosphors. *Journal of Luminescence*, **129**, 1375–1380, 2009.
- [68] J. M. Ward, D. G. O’Shea, B. J. Shortt, and S. N. Chormaic. Optical bistability in Er-Yb codoped phosphate glass microspheres at room temperature. *Journal of Applied Physics*, **102**, 2007.
- [69] H. Guo. Two- and three-photon upconversion of $\text{LaOBr} : \text{Er}^{3+}$. *Optical Materials*, **29**, 1840–1843, 2007.
- [70] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier, and B. Champagnon. Energy transfer processes in $(\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+})$ -codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications. *Materials Science & Engineering C-biomimetic and Supramolecular Systems*, **26**, 523–529, 2006.
- [71] R. R. Gonçalves, G. Carturan, L. Zampedri, M. Ferrari, A. Chiasera, M. Montagna, G. C. Righini, S. Pelli, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq. Infrared-to-visible CW frequency upconversion in erbium activated silica-hafnia waveguides prepared by sol-gel route. *Journal of Non-crystalline Solids*, **322**, 306–310, 2003.
- [72] A. Kanoun, N. Jaba, and A. Brenier. Time-resolved up-converted luminescence in Er^{3+} -doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ glass. *Optical Materials*, **26**, 79–83, 2004.