



THIN FILMS PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃ SYSTEM FOR INTEGRATED OPTICAL AMPLIFIERS

Lauro June Queiroz Maia

► To cite this version:

Lauro June Queiroz Maia. THIN FILMS PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE Y₂O₃-Er₂O₃-Al₂O₃ SYSTEM FOR INTEGRATED OPTICAL AMPLIFIERS. Atomic Physics [physics.atom-ph]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Portuguese. NNT : . tel-00117576

HAL Id: tel-00117576

<https://theses.hal.science/tel-00117576>

Submitted on 2 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DO SISTEMA
 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ PARA APLICAÇÃO COMO AMPLIFICADORES
ÓPTICOS PLANARES**

Lauro June Queiroz Maia

Tese em cotutela apresentada ao Instituto de Física de São Carlos - USP, Brasil e a Université Joseph Fourier, Grenoble, França para obtenção do título de Doutor em Ciências: Física Aplicada.

Orientador Brasileiro

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Orientador Francês

Dr. Alain Ibanez

2006

THESE

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
Sciences, Technologie, Medicine
Ecole Doctorale de Physique

Laboratoire de Cristallographie – Centre National de la Recherche Scientifique

Spécialité: Physique des Matériaux et des Nanostructures

PREPARATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DU SYSTEME Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 POUR LA REALISATION D'AMPLIFICATEURS OPTIQUES PLANAIRES

par

Lauro June QUEIROZ MAIA

Thèse en cotutelle entre l'Institut de Physique de São Carlos – USP (Brésil) et
l'Université Joseph Fourier, Grenoble (France).

Soutenue le 18 Octobre 2006 à l'Institut de Physique de São Carlos (Brésil) en
vue de l'obtention du titre de Docteur en Sciences, Spécialité Physique des
Matériaux et des Nanostructures devant la commission d'examen:

M. Valmor R. MASTELARO
M. Sidney J. L. RIBEIRO
Mme. Andréa S.S. de CAMARGO
M. Alain IBANEZ
M. Alain MICHALOWICZ
M. Jochen FICK

Président et directeur de thèse
Rapporteur et examinateur
Examineur
Examineur et directeur de thèse
Rapporteur
Examineur

2006

MAIA, Lauro June Queiroz

“Síntese e Caracterização de Filmes Finos do Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ para Aplicação como Amplificadores Ópticos Planares”/ Lauro June Queiroz Maia – São Carlos, 2006

Tese (Doutorado) – Cotutela – Área de Física da Universidade de São Paulo, 2006 – Páginas: 200

Orientadores: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e Dr. Alain Ibanez

1. Sistema $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. 2. Filmes Finos. 3. Guias de ondas. 4. Propriedades Estruturais, Microestruturais e Ópticas.

I. Título.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Valmor R. MASTELARO (Orientador brasileiro), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

Dr. Alain IBANEZ (Orientador francês), Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique associé à l'Université Joseph Fourier, Grenoble, França.

Prof. Dr. Sidney J. L. RIBEIRO, Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, Brasil.

Dr. Jochen FICK, Laboratoire de Spectrometrie Physique, Centre National de la Recherche Scientifique e Université Joseph Fourier, Grenoble, França.

Prof. Dra. Andréa S. S. de CAMARGO, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.

Este trabalho contou com o apoio financeiro da
FAPESP (Processo nº 02/13748-9) e da
CAPES/COFECUB (Processo nº 455/04)

Dedico este trabalho à minha querida mãe, Maria Joana (“In memorian”), às minhas irmãs, Maria Auxiliadora e Silvanía, à minha linda sobrinha, Grasielle, e à uma pessoa especial, Maria Aparecida “Cidinha”, que me deram forças para atingir os meus objetivos. À todas pelo amor, carinho, companheirismo e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Valmor Roberto Mastelaro professor do Instituto de Física de São Carlos da USP e ao Dr. Alain Ibanez diretor de pesquisas do CNRS de Grenoble, por terem me acolhido em seus laboratórios de pesquisa, pelo interesse demonstrado no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança, oportunidade, incentivo, valiosa orientação recebida, pela disponibilidade que sempre tiveram no decorrer destes anos de convívio e principalmente pela amizade e paciência. O meu muito obrigado à vocês!

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandez, coordenador do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos e do projeto CAPES-COFECUB no Brasil, pela oportunidade, pela constante disponibilidade e amizade.

Ao Dr. Jochen Fick, pesquisador do “Laboratoire de Spectrometrie Physique” da UJF e CNRS, pela sua presença na comissão julgadora desta tese, por ter gentilmente me acolhido em seu grupo de pesquisa, pelas discussões, colaboração e amizade.

À Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo pela presença na comissão julgadora desta tese, pelas discussões e amizade.

Aos Profs. Drs. Alain Michalowicz e Sidney José Lima Ribeiro por terem gentilmente aceitado o convite para ser “rapporteur” desta tese, pelas discussões e amizade. Agradeço também ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro pela presença na comissão julgadora desta tese.

Aos colaboradores e amigos: Prof. Dr. Máximo Siu Li, Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, Dra. Cynthia Regina Ferrari e Dr. Fábio S. de Vicente do Instituto de Física de São Carlos/USP; Prof. Dr. Elson Longo e Prof. Dr. Edson Roberto Leite do Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica - Depto. Química da UFSCar; Prof. Dr. Oscar Peilt do Laboratório de Materiais Vítreos - Depto. de Eng. de Materiais da UFSCar; Dr. Luc Ortega, Dra. Pauline Martinetto, Dra. Nathalie Sanz e Dr. Eric Dooryhee do “Laboratoire de Cristallographie” do CNRS de Grenoble; por terem em muito contribuído para a realização deste trabalho, pelas valiosas discussões, amizade e ambiente de trabalho familiar.

Às amigas/irmãs Dra. Maria Inês Basso Bernardi e Profa. Dra. Dorotéia de Fátima Bozano pela grande amizade, apoio, incentivo e todos os ensinamentos.

Aos técnicos: Sébastien Pairis, Amélie Lecchi e Jérôme Debray do “Laboratoire de Cristallographie” do CNRS de Grenoble/França; Gregory Grosa e Aude Bouchard do “Institut de Microélectronique, Électromagnétisme et Photonique” do CNRS-INPG-UJF de Grenoble/França; Geraldo J. M. Frigo, Manoel Ricardo Rocon, Elderson Cássio Dominicucci, Luiz Carlos Caraschi, José Augusto L. Da Rocha e Nelson J.H. Gallo do

Instituto de Física de São Carlos/USP; Rorivaldo Camargo e Maria Teresa (Tetê) do Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica - Depto. de Química da UFSCar, pela amizade e auxílio em diversos momentos.

À Dra. Isabelle Gautier-Luneau, Dr. Julien Zaccaro, Prof. Dr. Alain Mosset e Eng. Bertrand Ménaert pelas discussões, amizade e valiosas contribuições.

Aos amigos e colegas: Ademir O. Soares, Adriana Marques, Agnaldo Garcia, Alcione Garcia, Alexandre Mesquita, Anderson R. L. Caires, André L. Martinez, Ariane B. Lourenço, Aparecida M. Queiroz, Aude Nemoz, Auxiliadora Queiroz (Dora), Benoît Hackens, Bogdana Borca, Bruno Feres, Bruno Ometto, Bruno Z. Saggioro, Carlos A. C. Feitosa, Claudio Lopes, Carolina H. Marques, Cléia L. da Silva, Cristiane Lenz, Cristiane N. Santos, Cristina Macovei, Cynthia Regina Ferrari, Daniela Baleroni, Davi C. Neves, Delphine Phanon, Divania N. da Silva, Eduardo Antonelli, Elaine Paris, Elena Nazarenko, Emmanuel Verloop, Erika Andreetta, Erika valadão, Fabiana, Fabiano Yokaichiya, Fábio R. Dias, Fábio S. de Vicente, Fabrizio Miaki, Florin Popa, Francisco Maia, Frederico J. R. Martins, Geisa Abreu, Hervé Mayot, Higor Favarim, Igor Medeiros, Iurimiler L. Ruiz, Izabel Bornichelli, Jean Claude M'Peko, João Marcelo, João S. Fossa, Joatan Rodrigues, José Emilio F. P. Lopes, José Ezequiel Souza, José Luiz Carneiro, Juliana M. de Almeida, Karine C. Souza, Karol Marty, Kelly Schneider, Larissa M. Rodrigues, Leandro Lopes, Lilian C. Fontes, Luis Presley S. Santos, Marcelo B. R. Andreetta, Marcelo Gonçalves, Marcelo P. da Silva, Mário Rodrigues, Marlene O. Soares, Marli O. Soares, Maxime LeTonturier, Michaela Valerianova, Miguel Silveira, Mohamed Taouti, Natalia Coroian, Newton M. Barbosa Neto, Nicolai, Nivaldo Júnior, Péron P. Neves, Presley S. Santos, Renato Almeida, Rodrigo F. Smirmaul, Rogério G. Souza, Rogério Silveira, Ronaldo S. da Silva, Rosiane Batista, Sandra Dimis, Seila S. Rojas, Silvia Cristina, Stéphanie Garaudée, Suzana, Suzicleia C. Viana, Tânia Giraldi, Tânia M. M. Mendonça, Thatyana Piola, Valdeci B. Santos, Valter A. do Nascimento, Virginie Monnier, Waldir Avansi Junior e Zélia S. Macedo.

À todos os pesquisadores e funcionários do "Laboratoire de Cristallographie" e do CNRS de Grenoble pelo ambiente familiar e amizade.

Às secretárias do grupo crescimento de cristais e materiais cerâmicos, Erika R.F. Signini et Mirian C.B.S. Franzin; do departamento, à Wladerez A.G. Caiado e à Cristiane G.L. Estella da seção de pós-graduação, às bibliotecárias do IFSC pela eficiência e pronto atendimento. Aos professores e demais funcionários do IFSC.

As agências de fomento FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.

Aos centros de pesquisa e universidades onde realizei meus trabalhos de pesquisa e cursos: CNRS, SPECTRO, IMEP, UJF, ESRF, LNLS e IFSC/USP.

À todos os familiares, em especial à minha mãe, Maria Joana (In memorian), às minhas irmãs, Maria Auxiliadora G. Queiroz e Silvania G. Q. Santos, à minha sobrinha, Grasielle G. Santos, ao meu cunhado, Sebastião G. Santos, à minha prima, Rony Iramar Garcia, e à todos os tios, tias, primos, primas pela amizade, amor, carinho e companheirismo.

Peço desculpas àqueles que esqueci de mencionar, mas saibam que estou muito feliz por ter conhecido profissionais excelentes e amigos sinceros que enriqueceram tanto a minha vida neste período.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Dr. Valmor Roberto Mastelaro, Professeur à « Instituto de Física de São Carlos da USP », et au Dr. Alain Ibanez, « Directeur de Recherche au CNRS de Grenoble », pour leur encadrement, leur confiance, leur soutien et leur disponibilité tout au long de ces années de thèse, ainsi que pour leur amitié et leur patience. Merci beaucoup à vous!

Je remercie également le Professeur Antônio Carlos Hernandes, coordinateur du groupe « Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos » et du projet CAPES-COFECUB au Brésil, pour l'opportunité qu'il m'a donné de travailler dans son groupe, pour sa constante disponibilité et son amitié.

Je remercie également chaleureusement le Dr. Jochen Fick, chercheur au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'UJF-CNRS, pour sa présence dans mon jury de thèse, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, pour la collaboration et pour son amitié.

J'adresse également mes remerciements au Prof. Dr. Andrea Simone Stucchi de Camargo pour sa participation à mon jury de thèse ainsi que pour les discussions scientifiques très enrichissantes que j'ai eues avec elle.

Je remercie vivement les Professeurs Alain Michalowicz et Sidney José Lima Ribeiro d'avoir bien voulu être les rapporteurs de cette thèse et pour les discussions scientifiques très constructives que j'ai eues avec eux.

J'exprime également mes remerciements aux collaborateurs et amis: Prof. Dr. Máximo Siu Li, Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, Dr. Cynthia Regina Ferrari et Dr. Fábio S. de Vicente du "Instituto de Física de São Carlos/USP" au Brésil; Prof. Dr. Elson Longo et Prof. Dr. Edson Roberto Leite du "Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica - Depto. Química/UFSCar" au Brésil; Prof. Dr. Oscar Peilt du "Laboratório de Materiais Vítreos - Depto. de Eng. de Materiais/UFSCar" au Brésil; Dr. Luc Ortega, Dra. Pauline Martinetto, Dra. Nathalie Sanz et Dr. Eric Dooryhee du Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble.

Je désire également témoigner ma gratitude à mes sœurs/amies Dr. Maria Inês Basso Bernardi et Prof. Dr. Dorotéia de Fátima Bozano pour leur amitié, leur soutien et leur enseignements.

Je tiens à remercier tous les techniciens et ingénieurs qui m'ont aidé au cours de ma thèse: Sébastien Pairis, Amélie Lecchi et Jérôme Debray du Laboratoire de Cristallographie de CNRS de Grenoble; Gregory Grosa et Aude Bouchard de l'Institut de Microélectronique, Électromagnétisme et Photonique du CNRS-INPG-UJF de Grenoble;

Geraldo J. M. Frigo, Manoel Ricardo Rocon, Elderson Cássio Dominicucci, Luiz C. Caraschi, José Augusto L. da Rocha et Nelson J. H. Gallo du «Instituto de Física de São Carlos/USP» au Brésil; Rorivaldo Camargo et Maria Teresa (Tetê) du «Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica - Depto. de Química/UFSCar» au Brésil.

Je remercie aussi Prof. Isabelle Gautier-Luneau, Dr. Julien Zaccaro, Prof. Dr. Alain Mosset et l'Ingénieur Bertrand Ménaert pour les discussions scientifiques et leur amitié ainsi que pour l'ambiance de travail familiale.

Remerciements chaleureux également à mes amis et collègues: Ademir O. Soares, Adriana Marques, Agnaldo Garcia, Alcione Garcia, Alexandre Mesquita, Anderson R. L. Caires, André L. Martinez, Ariane B. Lourenço, Aparecida M. Queiroz, Aude Nemoz, Auxiliadora Queiroz (Dora), Benoît Hackens, Bogdana Borca, Bruno Feres, Bruno Ometto, Bruno Z. Saggioro, Carlos A. C. Feitosa, Carolina H. Marques, Claudio Lopes, Cléia L. da Silva, Cristiane Lenz, Cristiane N. Santos, Cristina Macovei, Cynthia Regina Ferrari, Daniela Baleroni, Davi C. Neves, Delphine Phanon, Divania N. da Silva, Eduardo Antonelli, Elaine Paris, Elena Nazarenko, Emmanuel Verloop, Erika Andreeta, Erika valadão, Fabiana, Fabiano Yokaichiya, Fábio R. Dias, Fábio S. de Vicente, Fabrizio Miaki, Florin Popa, Francisco Maia, Frederico J. R. Martins, Geisa Abreu, Hervé Mayot, Higor Favarim, Igor S. Medeiros, Iurimiler L. Ruiz, Izabel Bornichelli, Jean Claude M'Peko, João Marcelo, João S. Fossa, Joatan Rodrigues, José Emilio F. P. Lopes, José Ezequiel Souza, José Luiz Carneiro, Juliana M. de Almeida, Karine C. Souza, Karol Marty, Kelly Schneider, Larissa M. Rodrigues, Leandro Lopes, Lilian C. Fontes, Luis Presley S. Santos, Marcelo B. R. Andreeta, Marcelo Gonçalves, Marcelo P. da Silva, Mário Rodrigues, Marlene O. Soares, Marli O. Soares, Maxime LeTonturier, Michaela Valerianova, Miguel Silveira, Mohamed Taouti, Natalia Coroian, Newton M. Barbosa Neto, Nicolai, Nivaldo Júnior, Péron P. Neves, Presley S. Santos, Renato A. Silva, Rodrigo F. Smirmaul, Rogério G. Souza, Rogério Silveira, Ronaldo S. da Silva, Rosiane Batista, Sandra Dimis, Seila S. Rojas, Silvia Cristina, Stéphanie Garaudée, Suzana, Suzicleia C. Viana, Tânia Giraldi, Tânia M. M. Mendonça, Thatyana Piola, Valdeci B. Santos, Valter A. do Nascimento, Virginie Monnier, Waldir Avansi Junior et Zélia S. Macedo.

Merci aussi à tous les chercheurs et les employés du Laboratoire de Cristallographie et du CNRS de Grenoble pour l'ambiance de travail amicale et très conviviale qu'ils ont su développer.

Un grand merci aux secrétaires du «Departamento de Física et Ciência dos Materiais» ainsi qu'à Mesdames Erika R.F. Signini et Mirian C.B.S. Franzin du groupe «Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos » et Mesdames Wladerez A.G. Caiado et Cristiane G.L. Estella de la «seção de pós-graduação» du IFSC/USP, aux bibliothécaires

du IFSC/USP pour leur efficacité ainsi qu'aux professeurs et les autres employés du IFSC/USP.

À la FAPESP et la CAPES pour le support financier.

Je remercie enfin les centres de recherche et les universités où j'ai réalisé mes travaux de recherche et où j'ai suivie mes cours: CNRS, SPECTRO, IMEP, UJF, ESRF, LNLS et IFSC/USP.

Je dédie cette thèse à toute ma famille, et tout particulièrement à la mémoire de ma mère, Maria Joana mais aussi à mes sœurs, Maria Auxiliadora G. Queiroz et Silvania G. Q. Santos, à ma nièce, Grasielle G. Santos, à mon beau-frère, Sebastião G. Santos, à ma cousine, Rony Iramar Garcia, et à tous mes oncles, tantes, cousins et cousines.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS.....	xxii
RESUMO.....	xxiii
RESUME.....	xxiv
ABSTRACT.....	xxv
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
Referências bibliográficas.....	7
CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS E ASPECTOS TEÓRICOS.....	10
2.1 – Materiais vítreos e cristalinos.....	11
2.2 – Vidros óxidos.....	12
2.3 – Estrutura dos sistemas boratos.....	15
2.4 – Sistema $R_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$ (R = Y e/ou Er).....	17
2.5 – Monocristais de alumino borato de ítrio (YAB) puros e dopados com íons lantanídeos.....	18
2.6 – Filmes finos de alumino borato de ítrio ($YAl_3(BO_3)_4$, YAB).....	20
2.7 – Fundamentos teóricos.....	20
2.7.1 – Íons de terras raras e suas propriedades eletrônicas.....	20
2.7.2 – Interações entre a radiação eletromagnética e átomos.....	27
2.7.2.1 – Descrição do meio material.....	27
2.7.2.2 – Troca de energia entre um sistema atômico de dois níveis e um quantum de radiação.....	29
2.7.2.2.1 – Emissão espontânea.....	29
2.7.2.2.2 – Absorção.....	31
2.7.2.2.3 – Emissão estimulada.....	32
2.7.2.2.4 – Relações entre as taxas de emissão e de absorção.....	33
2.7.2.2.5 – Alargamento das linhas de emissão.....	34
2.7.2.2.5.1 – Alargamento homogêneo.....	34
2.7.2.2.5.2 – Alargamento não homogêneo.....	35
2.7.2.2.6 – Desexcitação não radiativa de energia.....	35
2.7.2.2.7 – Mecanismos de transferência não radiativa de energia.....	36
2.7.2.2.8 – Eficiência quântica para um dado nível.....	38
2.7.2.2.9 – Amplificação óptica.....	39

2.7.3 – Óptica integrada.....	41
2.7.3.1 – Guias de onda ópticos.....	42
2.7.3.1.1 – Modos de propagação no guia de onda dielétrico.....	43
2.7.3.1.2 – Distribuição dos campos.....	46
2.7.3.1.3 – Guia dielétrico retangular.....	48
2.7.3.1.4 – Condições limite de guiamento num guia planar.....	48
2.7.3.1.5 – Perdas ópticas.....	49
2.8 – Referências bibliográficas.....	50
 CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	 53
3.1 – Métodos químicos de preparação dos materiais na forma pó e filmes finos.....	53
3.1.1 – O método dos precursores poliméricos.....	54
3.1.2 – O método sol-gel.....	55
3.1.2.1 – Principais precursores utilizados no método sol-gel.....	58
3.2 – Materiais e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho.....	60
3.2.1 – Preparação das resinas através do método dos precursores poliméricos..	61
3.2.2 – Preparação dos sóis através do método sol-gel.....	61
3.2.3 – Preparação dos géis, das resinas, das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos.....	63
3.3 – Técnicas de caracterização utilizadas.....	65
3.3.1 – Caracterização das amostras na forma de pó.....	65
3.3.1.1 – Técnicas de análise térmica.....	65
3.3.1.2 – Técnica de difração de raios X (XRD).....	67
3.3.1.3 – Técnica de espectroscopia Raman.....	68
3.3.1.4 – Técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	68
3.3.1.5 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de alta resolução (FEG).....	69
3.3.2 – Caracterização das amostras na forma de filmes finos.....	69
3.3.2.1 – Medidas da espessura.....	70
3.3.2.2 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de alta resolução (FEG).....	70
3.3.2.3 – Técnica de microscopia de força atômica (AFM).....	70
3.3.2.4 – Técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	71
3.3.2.5 – Técnica de espectroscopia de transmissão nas regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo.....	72
3.3.2.6 – Técnica de espectroscopia “m-line”.....	73
3.3.2.7 – Medidas de espectros de fotoluminescência.....	76

3.3.2.8 – Medidas do tempo de vida (τ_{exp}).....	77
3.4 – Referências bibliográficas.....	78
RESULTADOS.....	81
CAPÍTULO 4 – ESTABILIZAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS E SÓIS COLOIDAIIS E PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS.....	82
4.1 – Método dos precursores poliméricos.....	82
4.1.1 – Otimização do processo de síntese de resinas poliméricas.....	82
4.1.2 – Deposição de filmes finos.....	84
4.2 – Método sol-gel.....	90
4.2.1 – Otimização do processo de síntese dos sóis.....	90
4.2.1.1 – Uso de acetilacetona como solvente.....	92
4.2.1.2 – Uso de ácido propiônico como solvente.....	95
4.2.2 – Deposição de filmes finos.....	96
4.3 – Resumo dos resultados.....	99
4.4 – Referências bibliográficas.....	101
CAPÍTULO 5 – ESTUDO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ: PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS.....	102
5.1 – Síntese de amostras na forma de pó através do método dos precursores poliméricos.....	102
5.1.1 – Resultados da análise térmica.....	102
5.1.1.1 – Composição $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (BAER10-PP).....	102
5.1.1.2 – Estudo do efeito da adição em excesso de boro ou de alumínio.....	110
5.1.1.3 – Estudo do efeito da adição de diferentes concentrações de érbio.....	111
5.1.2 – Resultados da caracterização por Difração de raios X.....	112
5.1.1.4 – Estudo do efeito da adição de diferentes concentrações de érbio na formação da solução sólida Er:YAB.....	117
5.1.1.5 – Estudo do efeito da taxa de aquecimento e do excesso de alumínio e boro na formação da solução sólida Er:YAB.....	118
5.1.1.6 – Refinamento estrutural da composição B45AER através do método de Rietveld.....	120
5.1.3 – Resultados de espectroscopia vibracional.....	121
5.1.4 – Resultados de espectroscopia Raman.....	125
5.1.5 – Resultados de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG).....	126
5.2 – Síntese de amostras na forma de pó através do método sol-gel.....	127
5.2.1 – Resultados da análise térmica.....	127
5.2.2 – Resultados das caracterizações por difração de raios X.....	131

5.2.3 – Resultados de espectroscopia vibracional.....	134
5.2.4 – Resultados de espectroscopia Raman.....	135
5.2.5 – Resultados de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG).....	136
5.3 – Resumo dos resultados.....	138
5.4 – Referências bibliográficas.....	139
 CAPÍTULO 6 – ESTUDO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE FILMES FINOS.....	 141
6.1 – Propriedades microestruturais e estruturais dos filmes finos.....	141
6.1.1 – Filmes finos sintetizados através do método dos precursores poliméricos	141
6.1.2 – Filmes finos sintetizados através do método sol-gel.....	153
6.1.3 – Resumo dos resultados.....	164
6.2 – Propriedades Ópticas dos Filmes.....	165
6.2.1 – Filmes finos sintetizados através do método dos precursores poliméricos	165
6.2.1.1 – Propriedades de guiamento dos filmes finos de composição BAER10-PP.....	168
6.2.1.2 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio nos filmes finos de composição BAER10-PP.....	171
6.2.1.3 – Propriedades espectroscópicas dos filmes finos em função da quantidade de íons érbio.....	177
6.2.1.4 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio em filmes finos de composição BAERYB10-PP.....	180
6.2.2 – Filmes finos sintetizados através do método sol-gel.....	182
6.2.2.1 – Propriedades de guiamento dos filmes finos de composição BAER10-SG.....	185
6.2.2.2 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio nos filmes finos de composição BAER10-SG.....	186
6.2.2.3 – Propriedades espectroscópicas dos filmes contendo diferentes concentrações de érbio.....	190
6.2.2.4 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio em filmes finos de composição BAERYB10-SG.....	194
6.2.3 – Resumo dos resultados.....	195
6.3 – Referências bibliográficas.....	196
 CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 197
Propostas de trabalhos futuros.....	200
 APÊNDICE A	
APÊNDICE B	
APÊNDICE C	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Ilustração esquemática da variação do volume específico com a temperatura. L = Líquido; SR = Líquido super-resfriado; T_g = Temperatura de transição vítrea; T_f = Temperatura de fusão.....	13
Figura 2.2 – Grupos ou unidades superestruturais de vidros boratos: (1) unidade ortoborato, (2) tetraédro com dois átomos de oxigênio ligantes (“bridging”) e dois não ligantes (“non-bridging”), (3) tetraédro $B\emptyset_4^-$, (4) unidade piroborato, (5) anel metaborato, (6) anel boroxol, (7) unidade triborato, (8) cadeia metaborato, (9) unidade diborato e (10) unidade pentaborato. Círculos fechados representam átomos de boro e os círculos abertos os átomos de oxigênio. Note que $\emptyset$ indica oxigênio ligante (“bridging”) e O^- indica oxigênio não ligante (“non-bridging”) [15].	16
Figura 2.3 – Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} . ΔE corresponde a ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis [47].....	24
Figura 2.4 – Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência 3+, de acordo com Dieke e Crosswhite [53].....	26
Figura 2.5 – Exemplo da distribuição de energia de um átomo ou de uma molécula. Em (a) temos o diagrama de energia do átomo de Neônio, somente alguns níveis eletrônicos estão representados, a seta indica uma transição eletrônica. Em (b) temos o diagrama de energia esquemático mostrando somente os dois níveis E_1 e E_2 da transição eletrônica [54].....	28
Figura 2.6 – Modelo de Einstein para (a) emissão espontânea, (b) absorção e (c) emissão estimulada. As setas onduladas representam os fótons. O átomo em cinza, após a transição, aumenta a população nos respectivos níveis dos átomos em branco [54].....	30
Figura 2.7 – Os fótons, representados pelas setas onduladas, se propagam em uma direção perpendicular a superfície S. Aqueles que atravessam S num instante t percorrem durante o tempo dt a distância cdt . Os fótons que atravessaram S durante o tempo dt ocupam um volume $Scdt$ [54].....	31
Figura 2.8 – Diagramas hipotéticos de níveis para processo de transferência de energia: (a) por migração (ME), (b) assistida por fônons e (c) por relaxação cruzada (RC) ou relaxação cruzada inversa (RCI).....	37
Figura 2.9 – Guia dielétrico planar [57].....	43
Figura 2.10 – Método gráfico de determinação dos modos à partir das condições de fase para um guia óptico [57].....	45
Figura 2.11 – Distribuição dos modos de um guia planar [57].....	47
Figura 2.12 – Direções dos campos E e H para os modos TE e TM de um guia planar [57].....	47
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do acoplamento de luz no filme.....	74

Figura 3.2 – Diagrama esquemático do processo de clivagem (a) e da configuração experimental para as medidas dos espectros de fotoluminescência (b).....	76
Figura 3.3 – Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência.....	77
Figura 3.4 – Montagem experimental para as medidas do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+}	78
Figura 4.1 – Espessura dos filmes de composição BAER10-PP em função da velocidade de rotação para tempos de rotação de 5 e 30 s. Medida realizada após calcinação à 500 °C durante 2 horas.....	85
Figura 4.2 – Espessura dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 780 °C por 2 horas em função da viscosidade da resina precursora. Filmes depositados utilizando uma velocidade de 2500 rpm e tempo de rotação de 5 s..	85
Figura 4.3 – Microestrutura da superfície de filmes finos de composição BAER10-PP tratados termicamente à 780 °C por 2 horas e obtidos a partir de soluções com diferentes viscosidades: (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 mPa.s.....	86
Figura 4.4 – Rugosidade média e tamanho médio de grãos dos filmes de composição BAER10-PP tratados termicamente à 780 °C por 2 horas em função da viscosidade da resina precursora.....	87
Figura 4.5 – Espectros de transmissão na região do infravermelho dos filmes de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas durante 2 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min.....	88
Figura 4.6 – Espectros de transmissão na região do infravermelho de filmes de composição BAER10-PP tratados à 700 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e posteriormente à 780 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.....	89
Figura 4.7 – Espessura dos filmes a partir de soluções estabilizadas com o solvente acetilacetona.....	94
Figura 4.8 – Micrografia por SEM da superfície do filme fino utilizando o solvente acetilacetona.....	94
Figura 4.9 – Espessuras dos filmes de composição BAER10-SG em função do tempo de secagem dos sóis à 80 °C utilizando diferentes quantidades de ácido propiônico e etanol.....	97
Figura 4.10 – Micrografias por SEM da superfície de filmes finos de composição BAER10-SG tratados termicamente à 500 °C com uma razão de aquecimento de: (a) 2°C/min e (b) 1°C/min.....	98
Figura 4.11 – Espectro de transmissão na região do infravermelho do filme de composição BAER10-SG obtido pelo método sol-gel tratado à 700 °C com uma razão de aquecimento de 2 °C/min e posteriormente à 780 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.....	99

Figura 5.1 – Curva de TG e a sua derivada de primeira ordem da resina de composição BAER10-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$) seca à 80°C. Medidas realizadas com a razão de 2 °C/min em atmosfera de O ₂	103
Figura 5.2 – (a) Curva de DSC da resina de composição BAER10-PP, previamente seca à 80 °C por 14 dias, em função da razão de aquecimento. (b) Detalhe das reações que ocorrem entre 700 e 1000 °C das curvas ilustradas no item (a). As medidas foram coletadas em atmosfera de O ₂	104
Figura 5.3 – Curvas de DSC da amostra na forma de pó de composição BAER10-PP previamente seca à 80 °C / 14 dias e calcinada à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h. As medidas foram realizadas com razão de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de oxigênio.....	107
Figura 5.4 – Curvas de DSC do pó de composição previamente seco à 80 °C / 14 dias e calcinado à 400 °C e à 700 °C / 24 h. As medidas foram realizadas em atmosfera rica em oxigênio.....	107
Figura 5.5 – Curvas de DSC do pó de composição BAER10-PP calcinado à 400 °C e à 700 °C / 24 h. A curva tracejada (---) refere-se à um 1º aquecimento até 800 °C seguido de um resfriamento até 100 °C e por fim seguida de um 2º aquecimento até 1000 °C. A curva contínua (___) corresponde a medida em atmosfera de argônio e razão 5 °C/min, com aquecimento direto até 1000 °C. A curva pontilhada-tracejada (-.-.-) refere-se a medida em atmosfera de oxigênio e razão de 5 °C/min, com aquecimento direto até 1000 °C.....	108
Figura 5.6 – Curva de DTA da amostra na forma de pó de composição BAER10-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$) calcinada à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h. Medidas em atmosfera rica em oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.....	110
Figura 5.7 – Curvas de DSC da amostra de composição BAER10-PP e das amostras contendo excesso de alumínio ou boro. Medidas realizadas em atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.....	111
Figura 5.8 – Curvas de DSC das amostras de composição YAB e com diferentes concentrações de érbio. Os pós foram previamente calcinados à 400 °C/24h e à 700 °C/24h. As medidas realizadas em atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.....	112
Figura 5.9 – Difrátogramas de raios X obtidos “in-situ” sob atmosfera de ar da amostra de composição BAER10-PP em função da temperatura.....	113
Figura 5.10 – Difrátogramas de raios X das amostras previamente calcinadas e tratadas em diferentes temperaturas com razão de aquecimento de 5 °C/min seguido pelo resfriamento com 5 °C/min.....	115
Figura 5.11 – Diagrama esquemático de formação de fases em função da temperatura de tratamento térmico para a composição BAER10-PP obtida pelo método dos precursores poliméricos.....	116

Figura 5.12 – Difrátogramas de raios X das amostras de composição $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ tratadas à 1150°C com $x = 0$ (YAB-PP), 0,02 (BAER02-PP), 0,05 (BAER05-PP), 0,1 (BAER10-PP), 0,3 (BAER30-PP), 0,5 (BAER50-PP) e 1 (EAB-PP). ($\blacktriangledown = Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ e $\nabla = YBO_3$ ou $ErBO_3$).....	117
Figura 5.13 – Difrátogramas de raios X do composto BAER10-PP cristalizado à 1000 °C sob atmosfera de oxigênio em função da taxa de aquecimento.....	118
Figura 5.14 – Difrátogramas de raios X do composto BAER10-PP cristalizado à 1150 °C sob atmosfera de oxigênio em função da taxa de aquecimento.....	119
Figura 5.15 – Difrátogramas de raios X das amostras contendo excesso de alumínio ou boro tratadas à 1150 °C sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min em comparação com a amostra BAER10-PP tratada sob as mesmas condições.....	119
Figura 5.16 – Difrátogramas de raios X observado e calculado da amostra cristalizada de composição B45AER-PP tratada à 1150 °C.....	121
Figura 5.17 – (a) Espectros de FT-IR no modo transmissão das amostras de composição BAER10-PP tratadas em diferentes temperaturas sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min. (b) espectro da composição B45AER-PP cristalizado à 1150°C.....	122
Figura 5.18 – Espectros Raman das amostras de composição BAER10-PP e B45AER-PP cristalizadas à 1150 °C.....	125
Figura 5.19 – Imagens obtidas por FEG do pó de composição BAER10-PP: (a) amorfo após calcinação e (b) cristalizado à 1150 °C. $\square$ corresponde ao pó de partida e $\triangle$ são regiões com fase líquida.....	126
Figura 5.20 – Curvas de TG (a), DTG (b) e de DSC (c) do gel de composição BAER10-SG seco à 80 °C durante 14 dias.....	129
Figura 5.21 – Medida de DSC da amostra BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas. Medida sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.....	130
Figura 5.22 – Curva de DTA da amostra de composição BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas. Medida sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.....	131
Figura 5.23 – Difrátogramas de raios X da amostra BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas e tratada termicamente em diferentes temperaturas.....	132
Figura 5.24 – Diagrama esquemático de formação de fases em função da temperatura de tratamento térmico da composição BAER10-SG amorfa obtida pelo método sol-gel.....	133
Figura 5.25 – Espectros de FT-IR no modo transmissão da amostra de composição BAER10-SG tratada em diferentes temperaturas sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min.....	134

Figura 5.26 – Espectro Raman da amostra BAER10-SG obtida pelo processo sol-gel e tratada à 1150 °C.....	136
Figura 5.27 – Micrografias obtidas por FEG da amostra de composição BAER10-SG: (a) calcinada à 400 °C/24h e à 700 °C/24h e (b) – (c) tratada posteriormente à 1150 °C.....	137
Figura 6.1 – Imagens obtidas por FEG da seção transversal fraturada de filmes finos de composição BAER10-PP formado por 8 camadas sobre substratos de silício e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C e (e) 850 °C durante 2 horas.....	143
Figura 6.2 – Micrografias obtidas por FEG da superfície de filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre silício e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C, (e) e (f) 850 °C durante 2 horas.....	144
Figura 6.3 – Imagens tridimensionais obtidas por AFM da superfície de filmes de composição BAER10-PP depositados sobre sílica e tratados termicamente durante 2 horas à: (a) 740, (b) 780 e (c) 820 °C.....	146
Figura 6.4 – Difractogramas de raios X dos filmes de composição BAER10-PP depositados sobre sílica e tratados de 740 a 820 °C durante 2 horas.....	147
Figura 6.5 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre silício e tratados termicamente à 700, 740, 780, 820 e 850 °C durante 2 horas.....	148
Figura 6.6 – Espectros Raman coletados à temperatura ambiente de filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre substratos de silício e tratados à 700, 740, 780, 820 ou 850 °C durante 2 horas.....	151
Figura 6.7 – Imagens obtidas por FEG da seção transversal fraturada de filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre substrato de silício, formados por 7 camadas e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C e (e) 850 °C durante 2 horas.....	154
Figura 6.8 – Micrografias obtidas por FEG da superfície de filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre silício e tratados durante 2 horas à: (a) 700, (b) 740, (c) 780, (d) 820, (e) e (f) 850 °C.....	156
Figura 6.9 – Imagens obtidas por AFM da superfície dos filmes de composição BAER10-SG depositados sobre sílica e tratados à: (a) 740, (b) 780, (c) 820 e (d) 850 °C.....	157
Figura 6.10 – Difractogramas de raios X de filmes de composição BAER10-SG obtidos pelo método sol-gel, depositados sobre sílica e tratados em diferentes temperaturas.....	158
Figura 6.11 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre silício e tratados termicamente à 700, 740, 780, 820 e 850 °C durante 2 horas e de um substrato de silício utilizado como referência.....	159

Figura 6.12 – Espectros Raman à temperatura ambiente de filmes finos depositados sobre substratos de silício e tratados durante 2 horas à 700, 740, 780, 820 ou 850 °C. O espectro do filme tratado à 700 °C está multiplicado por um fator 4.....	162
Figura 6.13 – Espectros de transmissão na região do UV-Visível-Infravermelho próximo dos filmes finos de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas.....	165
Figura 6.14 – Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda do filme de composição BAER10-PP tratado à 740 °C.....	166
Figura 6.15 – Índice de refração em 980 nm dos filmes de composição BAER10-PP tratados térmicamente à diferentes temperaturas.....	167
Figura 6.16 – Espessura média dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico.....	168
Figura 6.17 – Espectros “m-line” dos filmes de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas.....	169
Figura 6.18 – (a) Espectros de emissão da amostra de composição BAER10-PP tratadas à 700, 740 e 780 °C; (b) Diagrama parcial de níveis de energia do Er^{3+} representando a emissão observada sob bombeio do nível fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) ao nível $^4\text{I}_{11/2}$	172
Figura 6.19 – Espectros de emissão normalizados dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 700, 740 e 780 °C.....	172
Figura 6.20 – Espectros de emissão detectados por retro-espalhamento dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 700, 740 e 780 °C durante 2 horas: (a) como coletados e (b) normalizados. O detalhe na Figura (a) refere-se a variação da área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.....	173
Figura 6.21 – (a) Espectros de emissão do filme de composição BAER10-PP tratado à 700 °C para diferentes potências de bombeio. (b) Área da banda de emissão em função da potência de bombeio.....	174
Figura 6.22 – (a) Curvas da evolução temporal da luminescência referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\lambda \sim 1530$ nm) do filme de composição BAER10-PP tratado em diferentes temperaturas. (b) Curvas da evolução temporal em escala semilogarítmica. ∇ refere-se a evolução temporal do sinal de bombeio ($\lambda = 980$ nm) quando bloqueado pelo “chopper”.....	175
Figura 6.23 – Espectros de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes finos tratados à 740 °C em função da concentração de Er_2O_3 : (a) como coletado e (b) espectros normalizados. O detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da concentração.....	177
Figura 6.24 – Curvas de decaimento do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em filmes finos tratados à 740 °C em função da concentração dos íons Er^{3+} e (escala semilogarítmica).....	178

Figura 6.25 – Tempo de vida em função da concentração de Er_2O_3 nos filmes finos tratados à 740 °C.....	179
Figura 6.26 – (a) Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} e o processo de excitação do érbio pela transferência de energia do íterbio para érbio e a emissão em torno de 1530 nm. (b) Espectro de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes de composição BAERYB10-PP tratados à 740 °C.....	181
Figura 6.27 – Imagem fotográfica da emissão na região do verde nos guias de onda de composição BAERYB10-PP sintetizados à 740 °C.....	181
Figura 6.28 – Espectros de transmissão nas regiões UV-Vis-IR próximo dos filmes finos formados por 7 camadas obtidos pelo método sol-gel e tratados em diferentes temperaturas.....	183
Figura 6.29 – Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda de filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 780 °C.....	183
Figura 6.30 – (a) Índice de refração obtido em 980 nm e (b) a espessura dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados em diferentes temperaturas.....	184
Figura 6.31 – Espectros “m-line” dos filmes de composição BAER10-SG tratados à 740, 780 e 820 °C.....	185
Figura 6.32 – (a) Espectros de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 740 e à 780 °C; (b) Espectros de emissão normalizados. Detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.....	187
Figura 6.33 – (a) Espectros de emissão dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 740, 780, 820 e 850 °C, coletados na geometria de retro-espalhamento. (b) Espectros de emissão normalizados. O detalhe na Figura (a) refere-se a área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.....	188
Figura 6.34 – (a) Espectros de emissão nos filmes de composição BAER10-SG tratados à 780 °C sob diferentes potências de bombeio. (b) Área da banda da emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da potência de bombeio em 980 nm.....	189
Figura 6.35 – Curvas da evolução temporal da emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para diferentes temperaturas de tratamento térmico em filmes de composição BAER10-SG (escala semilogarítmica).....	190
Figura 6.36 – Espectros de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes finos com diferentes concentrações de Er_2O_3 tratados à 780 °C: (a) como coletados e (b) normalizados. O detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da concentração.....	191
Figura 6.37 – Curvas da evolução temporal da emissão luminescente da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em filmes finos contendo diferentes concentrações de érbio e tratados à 780 °C (escala semilogarítmica).....	192

Figura 6.38 – Tempo de vida radiativo em função da concentração de Er_2O_3 nos filmes finos tratados à 780 °C.....	193
Figura 6.39 – Espectros de emissão dos íons érbio no filme fino de composição BAERYB10-SG tratado à 780 °C.....	194

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica de alguns íons de terras raras e dos íons de valência 3+ correspondentes.....	23
Tabela 4.1 – Coeficiente de absorção calculado, α_{OH} , em 3330 cm^{-1} dos filmes finos de composição BAER10-PP tratados com diferentes razões de aquecimento e temperatura.....	89
Tabela 5.1 – Dados cristalográficos para a fase $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ obtidos do refinamento Rietveld.....	121
Tabela 5.2 – Frequências obtidas através da análise das curvas apresentadas na Figura 5.17a.....	123
Tabela 5.3 – Frequências dos diferentes modos de vibração da amostra BAER10-SG tratada em diferentes temperaturas.....	135
Tabela 6.1 – Fração molar nominal e experimental determinado pela técnica de EDX dos elementos Y, Er e Al dos filmes de composição BAER10-PP.....	142
Tabela 6.2 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros apresentados na Figura 6.5.....	149
Tabela 6.3 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros mostrados na Figura 6.6.....	152
Tabela 6.4 – Fração molar nominal e experimental determinado pela técnica de EDX dos elementos Y, Er e Al dos filmes de composição BAER10-SG.....	153
Tabela 6.5 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros apresentados na Figura 6.11.....	160
Tabela 6.6 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros mostrados na Figura 6.12.....	163
Tabela 6.7 – Ângulo de guiamento dos modos, índice de refração eficaz, intensidade máxima de acoplamento e o índice de refração do filme de composição BAER10-PP obtido a partir dos espectros “m-line”	170
Tabela 6.8 – Valores de tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ em função da temperatura de tratamento térmico.....	176
Tabela 6.9 – Propriedades ópticas de guiamento obtidas através da espectroscopia “m-line” para os filmes finos de composição BAER10-SG tratados em diferentes temperaturas.....	186

RESUMO

Esse trabalho de tese descreve a síntese e a caracterização de materiais amorfos e cristalinos na forma de pó e de filmes finos pertencentes ao sistema $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. O principal objetivo do trabalho foi o de obter filmes finos amorfos contendo íons Er^{3+} próximo à composição $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB), visando sua aplicação como amplificador em dispositivos ópticos integrados. Na síntese das amostras foi empregado o método dos precursores poliméricos e o método sol-gel. Uma vez estabelecida às condições de síntese das resinas e de sóis estáveis, diferentes parâmetros foram otimizados visando à deposição de filmes relativamente espessos e amorfos. As propriedades térmicas, estruturais e ópticas de amostras cristalinas ou amorfas, na forma de pó e na forma de filmes finos, foram caracterizadas através das técnicas de análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, microscopia de força atômica, espectroscopia “m-line”, medidas de espectros de luminescência. Baseado na análise térmica e estrutural das amostras na forma de pó, foi possível realizar a síntese de amostras na forma de filmes finos de composição $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ que apresentaram características estruturais, microestruturais e ópticas adequadas à aplicação desejada. Através do estudo das propriedades térmicas e estruturais, foi observado que as amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos e do método sol-gel apresentam respectivamente uma temperatura de transição vítrea (T_g) à 723 °C e à 746 °C e uma temperatura de cristalização (T_c) à 814 °C e à 830°C. O tratamento térmico à aproximadamente 1150 °C da amostra amorfa na forma de pó de composição $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ contendo boro em excesso levou a obtenção de uma solução sólida cristalina de composição $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. No que se refere às propriedades dos filmes finos, as melhores condições de densificação, homogeneidade, eficiência de guiamento, emissão luminescente e tempo de vida foram observadas quando os filmes de composição $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ foram tratados entre as temperaturas de T_g e T_c . Os filmes amorfos de composição $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ se comportam como guias monomodos, apresentando alta emissão luminescente e um tempo de vida comparável a outros sistemas amorfos a base de boro. Esse comportamento mostra a viabilidade de aplicação desses filmes amorfos como amplificadores ópticos planares.

RESUME

Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de matériaux amorphes et cristallin sous forme de poudres et de couche minces du système $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. L'objectif principal du travail a été de préparer des couches minces amorphes dopées erbium dont la composition est proche de $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB), en vue de la réalisation d'amplificateurs pour l'optique guidée. Pour la synthèse des échantillons, les méthodes des précurseurs polymériques et sol-gel ont été utilisées. Une fois établies les conditions de synthèse pour obtenir des résines et des sols stables, nous avons défini les conditions de dépôt conduisant à l'élaboration de couches amorphes et relativement épaisses, de l'ordre du micromètre. Les caractérisations thermiques, structurales et optiques des échantillons, sous forme de poudre et de couches minces, ont été réalisées par l'analyse thermogravimétrique, microcalorimétrie différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique, spectroscopie "m-line", et de luminescence. L'ensemble de ces résultats nous a permis de parfaitement contrôler l'élaboration de couches minces vitreuses de compositions $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0,02; 0,05; 0,1; 0,3$ et $0,5$) qui présentent une très bonne homogénéité chimiques et de bonnes propriétés optiques. Les couches préparées par la méthode des précurseurs polymériques et la méthode sol-gel possèdent respectivement une transition vitreuse (T_g) à 723°C et 746°C ainsi qu'une température de cristallisation (T_c) à 814°C et à 830°C . Les recuits thermiques des poudres effectués à 1150°C ont permis d'obtenir la phase cristalline $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ pure en utilisant au départ un léger excès de bore afin de compenser la faible perte d'oxyde de bore (B_2O_3) à haute température. Les couches minces recuites à des températures comprises entre T_g et T_c , présentent les meilleures conditions pour obtenir des dépôts très denses et homogènes, conduisant à de bonnes efficacité de guidage, d'émission de luminescente et de durées de vie. Les couches vitreuses de composition $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ et d'épaisseurs comprises entre 500 et 800 nm sont des guides d'onde monomodes qui présentent des intensités d'émission de luminescente élevées et des durées de vie qui sont comparables à d'autres systèmes borates amorphes relevés dans la littérature. Ces résultats confirment la possibilité d'utilisation de ces couches amorphes comme amplificateurs planaires pour l'optique guidée.

ABSTRACT

This work specifies the synthesis and the characterization of amorphous and crystalline powder and thin films materials belonging to the $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. The main objective of this work was to develop amorphous thin film samples near the $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ composition with yttrium partially substituted by erbium ($\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$), with the aim of applying these thin films as waveguide amplifiers in integrated optical systems. The polymeric precursor and the sol-gel methods were applied in order to produce such thin films. After the first step where the conditions to obtain very stable resins and sols was established, different parameters were adjusted aiming the deposition of thick and stable thin films. To well define the best conditions to obtain amorphous and dense thin films, the powder samples of the same compositions were first characterized by thermal analysis techniques, X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopies, high resolution electron microscopy and atomic force microscopy. From thermal analysis and structural results, it was observed that the samples prepared from the polymeric precursor and sol-gel methods exhibit glass transition temperatures, T_g , at 723 and 746 °C and crystallisation temperatures, T_c , at 814 and 830 °C, respectively. The heat treatment at around 1150 °C of $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ powder sample containing a smaller amount of boron in excess produced by both methods lead to the formation of a crystalline solid solution of the same composition without the presence of secondary phases. These results show that dense, free of cracks, thick and homogeneous thin films could be obtained when they were submitted at a heat treatment in temperatures between T_g and T_c . From the “m-line” spectroscopy technique and luminescence measurements we observed that the $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ amorphous thin films can be considered as monomode waveguides showing a high luminescence intensities and a lifetime similar to other amorphous borate systems. These results show the potentiality to apply such amorphous thin films as optical planar amplifiers.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Existe uma grande tendência atualmente na substituição de dispositivos eletrônicos a base de materiais semicondutores, como por exemplo o silício, por dispositivos puramente ópticos devido à possibilidade de poder aumentar em várias ordens de grandeza a velocidade de processamento de informações digitais e a capacidade de armazenamento em dispositivos mais compactos e de menor custo.

O estudo de materiais dopados com íons terras-raras realizado nos últimos cinquenta anos gerou importantes resultados com relação às aplicações tecnológicas destes materiais nesta área, principalmente devido às propriedades ópticas especiais apresentadas por estes íons. Dentre estas aplicações, podemos citar o desenvolvimento em 1974 de um laser contendo o cristal de $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ dopado com íons de Nd^{3+} ($\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$) e a construção da tela dos televisores a cores, a qual contém vários íons fosforescentes, como o európio emitindo na região do vermelho do espectro visível.

Mais recentemente, surgiu o amplificador óptico na forma de fibras de sílica dopadas com érbio (EDFA, “Erbium-doped fiber amplifiers”), o que tornou possível o envio de um fluxo de informações muito superior ao até então atingido. O sucesso alcançado com o uso da fibra dopada com érbio está relacionado à sua banda de emissão em 1530 nm, que se encontra no centro da terceira janela (composta pelas bandas E, S, C, L e U) das telecomunicações (1360 – 1675 nm), onde a absorção das fibras ópticas atuais é a menor possível [1,2]. A utilização de diferentes íons de terras-

raras permite assim cobrir uma boa parte dos comprimentos de onda do azul ($\lambda \approx 380$ nm) ao infravermelho próximo ($\lambda \approx 3950$ nm) [3,4].

Uma forte demanda de dispositivos ópticos ativos para serem utilizados em telecomunicações fez com que a pesquisa sobre os materiais dopados com íons de terras raras apresentasse um avanço significativo. O principal objetivo é o de integrar em um “chip” óptico de dimensão de alguns centímetros de comprimento funções como a amplificação e a multiplexagem de diversos canais. Os guias de onda dopados com érbio utilizados como amplificadores (EDWA, “Erbium-doped waveguide amplifiers”) que foram desenvolvidos neste sentido, são baseados na emissão estimulada de íons Er^{3+} excitados através da luz de um laser de diodo operando normalmente em 800 ou 980 nm. Entretanto, a redução de dimensão do dispositivo gera algumas limitações quando comparado à fibra óptica onde a atenuação gerada por diferentes processos é compensada pela amplificação que ocorre em vários metros. Como nos guias de onda este mesmo processo deve ser realizado em apenas alguns centímetros, estes devem ser fortemente dopados a fim de atingir um ganho óptico comparável ao da fibra óptica para compensar as perdas em diversos dispositivos. Entretanto, uma elevada concentração de íons de terras raras pode levar a problemas de solubilidade e de interações não radiativas entre os íons [5-7]. Esta elevada concentração de íons terras raras representa o principal desafio na fabricação dos guias amplificadores.

Atualmente, uma grande parte das pesquisas nesta área se concentra em sistemas compactos constituídos por guias de luz planares e de canais [5,8-16]. Diferentes sistemas têm sido propostos na literatura com o intuito de aliar a redução das dimensões do meio amplificador de luz (quer seja para a construção de amplificadores ópticos quer seja para a construção de microlasers), com o bombeamento por diodos emissores de luz.

De acordo com a literatura [2], um sistema óptico integrado foi desenvolvido pela primeira vez sobre um substrato de silício recoberto por sílica (região amplificadora entre dispositivos WDM, “Wavelength Division Multiplexer”) com a região amplificadora na

forma de um filme fino de Al_2O_3 dopado com Er^{3+} com cerca de 600 nm de espessura. Em geral, os componentes “ativos” de dispositivos integrados encontrados na literatura são depositados na forma de filmes finos de sílica ou alumina dopados com os íons lantanídeos. Os substratos utilizados têm sido os mais diversos como, por exemplo, monocristais de silício recobertos por sílica ou mesmo vidros comuns [17-21].

Um filme para ser aplicado em um dispositivo óptico pode ser amorfo, monocristalino ou policristalino. Para o processamento do sinal no plano do filme (como no caso dos guias de onda), a presença de inomogeneidades no índice de refração deve ser reduzida a fim de minimizar as perdas por atenuação. Esta diminuição na atenuação é mais facilmente alcançada quando materiais amorfos ou monocristalinos são utilizados. Os contornos de grão em filmes policristalinos são regiões de descontinuidade estrutural e composicional produzindo variações indesejáveis no índice de refração e a formação de poros. Entretanto, esta limitação não exclui o uso de filmes policristalinos que apresentem um crescimento do tipo epitaxial. Para a utilização de filmes como guias de onda, estes devem apresentar uma atenuação preferencialmente menor que 1 dB/cm [22].

Materiais amorfos e cristalinos como a sílica dopada com alumínio ou fósforo, vidros oxidos multicomponentes, Al_2O_3 , LiNbO_3 , YBO_3 , Y_2O_3 , entre outros, tem sido explorados na utilização como guias de ondas planares. Entretanto, muitos destes materiais apresentam problemas relacionados à estabilidade química, a solubilidade dos íons de terras raras e a higroscopicidade em algumas matrizes. A presença de grupos hidroxilas (OH) nestes materiais leva a supressão do sinal luminescente reduzindo o ganho dos amplificadores ópticos. [5,8-13]

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.

Os métodos mais utilizados na preparação de materiais na forma de filmes finos podem ser divididos em dois grupos, o dos métodos físicos e dos métodos químicos [23-

28]. No caso dos métodos físicos, o material a ser depositado sobre um substrato pode ser vaporizado por meio de bombardeio por íons, por feixe de elétrons, através de aquecimento resistivo ou utilizando o feixe de um laser pulsado. A deposição de filmes através de métodos químicos consiste na preparação de uma solução através de diferentes processos como por exemplo sol-gel, que faz uso de alcóxidos; híbridos, que utilizam agentes quelantes; decomposição de compostos organometálicos; e o método dos precursores poliméricos no qual se utiliza agentes complexantes e polimerizantes. A deposição de filmes neste caso pode ser realizada através das técnicas de “spin-coating” e “dip-coating” [29-32].

O método sol-gel e o método dos precursores poliméricos têm se mostrado muito úteis na síntese de materiais óxidos complexos na forma de pó, filmes finos e cerâmicas [29-37]. O método sol-gel permite também a obtenção de vidros e fibras [38,39].

As vantagens inerentes dos processos químicos fizeram que esses métodos se tornassem muito populares. A utilização de reagentes químicos de alta pureza garante a pureza dos materiais sintetizados. A estequiometria dos diferentes elementos químicos pode ser facilmente controlada. A relativa baixa viscosidade da solução permite obter um material homogêneo em escala molecular bem como realizar um controle da espessura final do filme. Estas propriedades fazem do método sol-gel e do método dos precursores poliméricos escolhas apropriadas na elaboração de materiais amorfos ou cristalinos. A incorporação dos diferentes constituintes em solução permite a obtenção de uma grande variedade de compostos óxidos. As reações no método sol-gel ocorrem em geral à temperatura ambiente enquanto às do método dos precursores poliméricos entre 80 e 120 °C. Tratamentos térmicos são efetuados em uma etapa posterior com a finalidade de promover a pirólise dos compostos orgânicos e a densificação do material, seja ele na forma de pó ou na forma de filme fino. As temperaturas atingidas nos tratamentos térmicos restam entretanto relativamente baixas. Por exemplo, um vidro de sílica de boa qualidade pode ser obtido após um tratamento térmico por volta de 800 – 1000 °C

quando comparado aos 2000 °C necessários para obter a sílica na forma vítrea através da fusão do SiO₂ cristalino.

Neste contexto, a utilização do método sol-gel e do método dos precursores poliméricos na síntese dos compostos óxidos na forma de filmes apresenta um grande interesse por serem métodos de baixo custo quando comparados aos métodos físicos de deposição e permitir a obtenção de filmes finos com boa qualidade óptica [29,32,40,41].

Esta tese de doutorado apresenta uma contribuição ao projeto de pesquisa sobre materiais fotônicos realizado entre o grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos – USP e o grupo “Matériaux pour l’Optique” do “Laboratoire de Cristallographie – CNRS” associado à “Université Joseph Fourier” de Grenoble na França. Este projeto vem sendo desenvolvido dentro de um acordo de cooperação internacional entre o Brasil e a França (CAPES-COFECUB) cujo principal objetivo é o desenvolvimento de materiais óxidos em escala nanométrica na forma de filmes finos para guias de onda e amostras na forma de pó para obtenção de cerâmicas transparentes. Nesse contexto, esta tese de doutorado foi desenvolvida dentro de uma proposta de co-tutela através de um acordo firmado entre a Universidade de São Paulo e a “Université Joseph Fourier”.

Trabalhos anteriores realizados neste contexto tiveram por objetivo o estudo de filmes amorfos a base de fósforo (KAl(PO₃)₄) para serem aplicados como amplificadores óticos. Esses estudos mostraram que a cristalização ocorre em baixas temperaturas (~ 500 °C) e os filmes tornam-se higroscópicos. A baixa temperatura de cristalização não permite a completa remoção de compostos orgânicos e portanto não densificam satisfatoriamente para serem usados como amplificadores óticos planares.

A presente tese teve como objetivo principal a síntese através de duas rotas químicas não agressivas de pós e filmes finos amorfos ou policristalinos do sistema Er₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃, visando maximizar as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas deste sistema para aplicações como amplificadores em dispositivos óticos integrados. Foram realizadas caracterizações térmicas, estruturais, morfológicas e

ópticas. Além de estudar a evolução estrutural destes materiais na passagem do estado amorfo para o cristalino, foi avaliada a possível diferença estrutural dos materiais produzidos pelos dois diferentes métodos químicos e sua influência sobre as propriedades ópticas do material.

Mais especificamente, este trabalho está baseado na síntese e caracterização de materiais das composições $(1-x)Y_2O_3 - xEr_2O_3 - (1,5+y)Al_2O_3 - (2+z)B_2O_3$ com x variando de 0,01 a 0,5, e y e z entre 0 e 0,25. A composição para x , y e z iguais à zero refere-se à fórmula química do cristal $YAl_3(BO_3)_4$ (denominado YAB), que de acordo com a literatura [42], não pertence ao domínio vítreo do sistema ternário $Y_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$. A escolha da composição química próxima a do cristal YAB decorre de suas excelentes propriedades ópticas como ampla transparência desde o infravermelho próximo a região do ultravioleta, por apresentar entre os cristais boratos o maior coeficiente de geração de segundo harmônico e por possuir boas propriedades de luminescência para lasers do estado sólido [43,44]. Além disso, esse sistema apresenta uma alta solubilidade dos elementos terras raras através da substituição do elemento ítrio [45,46]. Outros fatores que influenciaram nossa escolha foram sua alta estabilidade física e química, alta condutividade térmica e boa resistência mecânica [43].

Esta tese está organizada da seguinte forma: O capítulo 2 apresenta considerações gerais sobre vidros, cristais, a estrutura dos compostos boratos, uma breve revisão sobre materiais pertencentes ao sistema alumino-borato contendo íons terras raras e os principais aspectos teóricos sobre o desenvolvimento de filmes finos ativos, guias de onda planares, amplificadores ópticos e da interação da radiação com a matéria. O capítulo 3 trata dos métodos químicos de deposição de filmes finos com especial atenção ao método sol-gel e ao método dos precursores poliméricos, os materiais precursores utilizados na síntese dos sóis, géis e resinas e uma breve apresentação das técnicas de caracterização utilizadas. Os processos de otimização das soluções precursoras estáveis e da deposição de filmes obtidos através de ambos os métodos químicos utilizados são descritos no capítulo 4. No capítulo 5, são apresentados

os resultados e discussões sobre as propriedades térmicas, estruturais e microestruturais das amostras na forma de pó e no capítulo 6 os resultados e discussões das propriedades estruturais, microestruturais e ópticas das amostras na forma de filmes finos. No capítulo 7 são apresentadas as considerações finais e conclusões, bem como as propostas de trabalhos futuros.

Referências bibliográficas

- [1] R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jauncey, D.N. Payne, *Electron. Lett.* **23**, 1026 (1987).
- [2] E. Desurvire, *Erbium-doped fibre amplifiers*, Wiley, New York, 1994.
- [3] M. Yamane, A. Yoshiyuke, *Glass for photonics*, Cambridge University Press, 1^a ed., 2000.
- [4] E. A. Bahaa, M. C. Teich, *Fundamentals of photonics*, John Wiley & Sons, INC., 1998.
- [5] R. M. Almeida, X. M. Du, D. Barbier, X. Orignac, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **14**, 209 (1999).
- [6] D. Barbier, X. Orignac, X. M. Du, R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 1013 (1997).
- [7] H. Aizawa, K. Takei, T. Katsumata, S. Komuro, T. Morikawa, H. Ishizawa, E. Toba, *Rev. of Scient. Instrum.* **76**, 094902 (2005).
- [8] P. G. Kik, A. Polman, *MRS Bulletin April*, 48 (1998).
- [9] L. Lou, D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, E. Bernstein, R. Mahiou, J. Mugnier, *Optical Materials* **15**, 1 (2000).
- [10] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, A. Brioude, J. Mugnier, *Optical Materials* **24**, 35 (2003).
- [11] T. T. Van, J. P. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 011907 (2005).
- [12] A.S. Jacqueline, V. Petit, F. Gourbilleau, P. Camy, J.L. Doualan, R. Moncorgé, R. Rizk, *Optical Materials* **28**, 868 (2006).
- [13] B. Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung, *Optical Materials* **28**, 374 (2006).
- [14] R. R. Gonçalves, *Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos*, Tese de Doutorado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2001.
- [15] P. Jenouvrier, *Relations entre Propriétés Spectroscopiques et Microstructurales de Couches Minces de Titanates de Terres Rares Elaborés par Sol-Gel et Intégration*

- dans des Dispositifs Actifs*, Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França, 2003.
- [16] A. J. Barbosa, *Preparação de guias de onda planares e canais para óptica integrada*, Dissertação de Mestrado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2006.
- [17] M. J. Li, M. P. DeMicheli, D. B. Ostrowsky, E. Lallier, J. M. Breteau, M. Papuchon, J. P. Pocholle, *Electron. Lett.* **24**, 914 (1988).
- [18] E. Lallier, J. P. Pocholle, M. Papuchon, C. Grezes-Besset, E. Pelletier, M. DeMicheli, M. J. Li, Q. He, D. B. Ostrowski, *Electron. Lett.* **25**, 1491 (1989).
- [19] M. Haruna, H. Sewai, H. Nishihara, S. Ikunishi, T. Gozen, H. Tanaka, *Electron. Lett.* **30**, 412 (1994).
- [20] T. Kitagawa, K. Hattori, M. Shimizu, Y. Omori, M. Kobayashi, *Electron. Lett.* **27**, 334 (1991).
- [21] M. Nakazawa, Y. Kimura, *Electron Lett.* **28**, 2054 (1992).
- [22] D. R. Uhlmann, J. M. Boulton, G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids* **196**, 26 (1996).
- [23] F. M. L. Pontes, *Filmes finos de (Ba,Sr)TiO₃ para capacitores de alta densidade em memórias*, Tese de Doutorado, UFSCar/CCET/DQ, São Carlos/SP - Brasil, 2001.
- [24] D. Biggemann, D. Mustafa, L. R. Tessler, *Optical Materials* **28**, 842 (2006).
- [25] G. C. Righini, S. Pelli, M. Brenci, M. Ferrari, C. Duverger, M. Montagna, R. Dall'Igna, *J. Non-Cryst. Solids* **284**, 223 (2001).
- [26] E. Snoeks, G. N. van der Hoven, A. Polman, B. Hendriksen, M. B. J. Diemeer, F. Priolo, *J. Opt. Soc. Am.* **B 12**, 1468 (1995).
- [27] Q. Xiang, Y. Zhou, B. S. Ooi, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, *Thin Solid Films* **370**, 243 (2000).
- [28] J. Fick, É. J. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda, K. A. Richardson, *J. Non-Cryst. Solids* **272**, 200 (2000).
- [29] S. Mahanty, S. Roy S, S. Sen, *J. Crystal Growth* **261**, 77 (2004).
- [30] C.L. Mak, B. Lai, K.H. Wong, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **18**, 225 (2000).
- [31] F. Pontes, J.H. Rangel, E.R. Leite, E. Longo, J. Varela, E.B. Araújo, J.A. Eiras, *Thin Solid Films* **366**, 232 (2000).
- [32] L.J.Q. Maia, M.I.B. Bernardi, C.A.C. Feitosa, V.R. Mastelaro, A.R. Zanatta, A.C. Hernandez, *Thin Solid Films* **457**, 246 (2004).
- [33] M. Villanueva-Ibanez, C. LeLuyer, C. Dujardin, J. Mugnier, *Mat. Sci and Eng.* **B 105**, 12 (2003).
- [34] W.T. Hsu, W.H. Wu, C.H. Lu, *Mat. Sci and Eng.* **B 104**, 40 (2003).
- [35] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimaki, S. Leppavuori, *Mat. Sci. In Semicond. Processing* **5**, 215 (2002).

- [36] S.M. Zanetti, *Síntese e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico*, Tese de Doutorado, Departamento de Química – UFSCar, São Carlos/SP - Brasil, 2001.
- [37] M.A.L. Nobre, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Mat. Lett.* **28**, 215 (1996).
- [38] S. Grandi, P. Mustarelli, S. Agnello, M. Cannas, A. Cannizzo, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 915 (2003).
- [39] S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama, *J. Non-Cryst. Solids* **306**, 300 (2002).
- [40] A. Bahtat, M.C. Marco de Lucas, B. Jacquier, B. Varrel, M. Bouazaoui, J. Mugnier, *Optical Materials* **7**, 173 (1997).
- [41] M.L. Pang, J. Lin, *J. Crystal Growth* **284**, 262 (2005).
- [42] I. N. Chakraborty, H. L. Rutz, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **84**, (1986).
- [43] J. Liao, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang, *J. Crystal Growth* **267**, 134 (2004).
- [44] A. A. Filimonov, N. I. Leonyuk, L. B. Meissner, T. I. Timchenko, I. S. Rez, *Krist. u. Techn.* **9**, 63 (1974).
- [45] A. Watterich, P. Aleshkevych, M. T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovács, *J. Physics: Condensed Matter* **15**, 3323 (2003).
- [46] R. Martínez Vásquez, R. Osellame, M. Marangoni, R. Ramponi, E. Diéguez, *Optical Materials* **26**, 231 (2004).

CAPÍTULO 2 – CONSIDERAÇÕES GERAIS E ASPECTOS TEÓRICOS

Materiais vítreos pertencentes ao sistema borato contendo íons de terras raras apresentam uma larga gama de propriedades físicas de interesse fundamental e com potencial de aplicação na área de laser e opto-eletrônica [1]. Os íons de terras-raras podem ser incorporados na matriz vítrea em grandes ou em pequenas quantidades fazendo com que estes sistemas apresentem certas vantagens quando comparados, por exemplo, aos vidros silicatos, fosfatos e fluoretos. A introdução dos íons de terras-raras 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 [1].

Comparados aos vidros silicatos, os vidros boratos tem sido menos estudados pelo fato de apresentarem uma menor estabilidade química. Entretanto, a estabilidade química destes vidros pode ser substancialmente melhorada através da substituição adequada de óxido de boro por outros elementos, como por exemplo, o óxido de alumínio.

Neste capítulo são apresentados alguns aspectos sobre materiais vítreos e cristalinos e são feitas algumas considerações sobre sistemas boratos tanto na forma vítrea como cristalina. São apresentadas também informações estruturais que estão intimamente relacionadas às propriedades ópticas destes materiais e os aspectos

teóricos sobre a interação da radiação com a matéria, guias de onda e amplificadores ópticos.

2.1 – Materiais vítreos e cristalinos

Materiais sólidos podem apresentar ordenamento dos átomos em três escalas de comprimento. Uma delas é a ordem local ou de curto alcance ($\sim 5 \text{ \AA}$), a segunda é a ordem de médio alcance ($\sim 5 - 15 \text{ \AA}$) e por fim a ordem de longo alcance (superior a $15 \text{ \AA}$). [2] A ausência de ordem de longo alcance num material classifica o como sendo amorfo. Apesar do vidro ser classificado como um sólido amorfo, nem todo material amorfo é um vidro. A definição amplamente aceita de um material vítreo foi apresentada por Shelby: *“vidro é um sólido amorfo, com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo o fenômeno de transição vítrea. Quaisquer materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos, formado por qualquer método, que exiba o fenômeno de transição vítrea é um vidro”* [3].

Por outro lado, os materiais cristalinos apresentam uma estrutura que é caracterizada pela existência de uma cela unitária e pelo fato de ser possível através de uma operação de simetria, gerar uma estrutura cristalina de longo alcance. A existência de ordem de longo alcance gera anisotropia espacial em escala macroscópica e padrões de difração de raios X com linhas estreitas que seguem à Lei de difração de Bragg. Devido às operações de simetria, a identificação da estrutura cristalina pode na maioria dos casos, ser resolvida através das informações da posição dos átomos na cela unitária [4,5].

2.2 – Vidros óxidos

Os vidros convencionais são produzidos pelo método de fusão e moldagem por um resfriamento rápido. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida por resfriamento rápido do fundido de forma a obter um sólido rígido não cristalino. Materiais vítreos podem também ser obtido por métodos alternativos que têm em comum o aspecto da consolidação a baixas temperaturas a fim de evitar sua cristalização. Podemos citar a deposição por vapor (condensação de vapor sobre um substrato frio), método sol-gel, irradiação ou bombardeio iônico (desordenamento de um material inicialmente cristalino) [6].

A Figura 2.1 representa o processo de formação de um vidro através do método de fusão seguida de um resfriamento. Um líquido (L) é submetido a um processo gradativo de resfriamento até atingir a temperatura denominada T_f (temperatura de fusão). Neste ponto, pode ocorrer a cristalização, sofrendo uma descontinuidade no volume específico (contração), ou passar a um estado de um líquido super-resfriado (SR) sem apresentar descontinuidade em T_f . Diminuindo ainda mais a temperatura, a viscosidade aumenta ($\sim 10^{13}$ Pa.s) e ao atingir T_g ele sofre uma mudança de fase passando ao estado vítreo.

A temperatura de transição vítrea, T_g , é um importante parâmetro num processo de produção ou caracterização de um vidro e depende da taxa de resfriamento do líquido. Para taxas de resfriamento elevadas, o valor de T_g é deslocado para a região de altas temperaturas. Para baixas taxas de resfriamento, o valor de T_g é deslocado para baixas temperaturas. Deste modo, costuma-se adotar um intervalo de temperatura T_g , delimitado pelos baixos e altos valores da taxa de resfriamento.

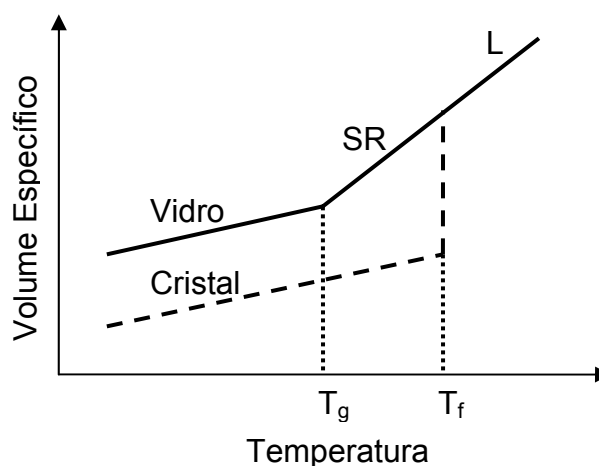


Figura 2.1 – Ilustração esquemática da variação do volume específico com a temperatura. L = Líquido; SR = Líquido super-resfriado; T_g = Temperatura de transição vítrea; T_f = Temperatura de fusão.

O material cristalino é caracterizado por um estado de equilíbrio termodinamicamente estável enquanto o vidro é caracterizado por um estado metaestável possuindo assim uma energia interna maior do que a do material cristalino. Para uma temperatura abaixo de T_g (Figura 2.1) observa-se que o volume do material cristalino é menor que o do vidro. Isso ilustra a metaestabilidade do vidro. [7]

A preparação de materiais vítreos na forma de “bulk” pelo método sol-gel é realizada de maneira diferente à apresentada na Figura 2.1. Em tal método, a obtenção de um sólido vítreo ocorre através do aumento lento e gradual da temperatura de aquecimento. Assim, ocorrerá uma redução do volume do material de partida (inicialmente muito poroso) até a região de T_g . A redução do volume do material ocorre devido à consolidação do mesmo, além da pirólise. Os processos de pirólise de compostos orgânicos devem ocorrer em temperaturas inferiores à consolidação dos corpos amorfos (eliminação de poros) que é mais acentuada entre T_g e T_c (T_c é a temperatura de cristalização e portanto inferior a T_f) para não formar o já bem conhecido “coração negro” que deteriora as propriedades do material.

Em princípio, qualquer substância pode formar vidro pelo método convencional de fusão desde que a taxa de resfriamento seja suficientemente rápida para evitar sua cristalização. Entretanto, isso não é válido na preparação através de métodos químicos.

Uma condição básica para a formação de um vidro é a que deva ocorrer a formação de longas redes tridimensionais não periódicas [8]. A partir desta condição, existem alguns critérios que permitem fazer uma previsão de quais substâncias tendem a formar vidros óxidos:

- Um átomo de oxigênio é ligado a não mais que dois átomos formadores;
- O número de coordenação dos átomos formadores é pequeno;
- Os políedros de oxigênio ligam-se uns aos outros pelos vértices, não pelas bordas ou faces; e
- Os políedros estão ligados numa rede tridimensional.

Deste modo, óxidos do tipo A_2O_3 , onde A é um átomo metálico, satisfazem as regras 1, 3 e 4 se os átomos de oxigênio formam pirâmides triangulares em torno de cada átomo A, enquanto os do tipo AO_2 ou A_2O_5 satisfazem as regras se os átomos de oxigênio formam tetraédros em torno de cada átomo A. Números de coordenação mais elevados são excluídos pela regra 2 e óxidos do tipo A_2O e AO não obedecem a essas regras.

Outras regras relativas à incorporação de íons alcalinos ou alcalinos terrosos na estrutura vítrea foram também definidas [8] e são elas: Os cátions são situados em vacâncias relativamente grandes da estrutura; e para cada oxigênio adicionado, uma ponte $A-O-A$ é quebrada tal que oxigênios não ligantes são formados. A carga positiva dos cátions introduzidos é localmente neutralizada pela carga negativa dos oxigênios não ligantes.

Esse efeito estrutural observado nos vidros óxidos é provocado pelos chamados modificadores da rede. Os modificadores da rede vítrea não formam poliedros tais como os formadores, mas tendem a “quebrar” a continuidade da rede.

Existem ainda os chamados óxidos intermediários, os quais tem o papel de estabilizar a rede vítrea através da substituição dos íons presentes na rede pelo cátion do óxido intermediário. Os compostos GeO_2 , As_2O_5 e P_2O_5 são conhecidos por formar unidades estruturais tetraédricas como a sílica. O composto B_2O_3 apesar de ser formado por unidades triangulares, pode formar um vidro, em alguns sistemas vítreos boratos são também encontradas unidades estruturais tetraédricas. Um dos compostos intermediários mais conhecidos é o Al_2O_3 , o qual pode atuar como formador ou modificador vítreo em sistemas boratos. Isso dependerá da concentração de Al_2O_3 .

2.3 – Estrutura dos sistemas boratos

Em geral o boro apresenta-se como íon trivalente e é um formador vítreo. Em um vidro B_2O_3 puro, a coordenação do oxigênio em torno de cada átomo de boro é 3. O boro está ligeiramente acima do plano dos três oxigênios, e todos os oxigênios são ligeiramente entre triângulos vizinhos, sendo então a unidade estrutural básica um triângulo $(\text{BO}_3)^{3-}$. O grupo estrutural presente consiste em um anel boroxol $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, formado a partir dos triângulos planares $(\text{BO}_3)^{3-}$. Cada triângulo $(\text{BO}_3)^{3-}$ é conectado a outro por meio de oxigênios ligantes. Além disso são comumente encontradas unidades tetraédricas $(\text{BO}_4)^{5-}$ em vidros boratos não puros [9]. A conversão de triângulos $(\text{BO}_3)^{3-}$ em tetraedros $(\text{BO}_4)^{5-}$ devido à adição em grandes quantidades de outros elementos alcalinos e o alumínio [9,10,11] produz oxigênios não-ligantes associados aos átomos de boro. Quando comparado ao vidro B_2O_3 puro, isso afeta significativamente a viscosidade do líquido em alta temperatura, o coeficiente de expansão térmica e a densidade do material.

Além de apresentarem uma estrutura contendo as unidades básicas, $(\text{BO}_3)^{3-}$ e $(\text{BO}_4)^{5-}$, os vidros boratos podem também possuir unidades superestruturais apresentadas na Figura 2.2. A proporção destas unidades depende da presença de

elementos modificadores de rede ou elementos intermediários [12]. Estas unidades superestruturais são formadas pela união das unidades básicas.

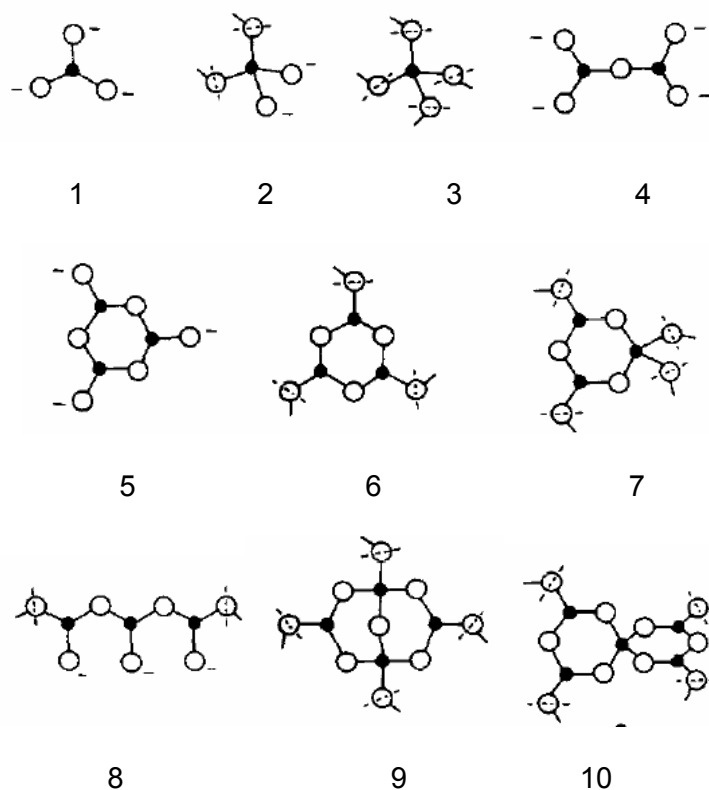


Figura 2.2 – Grupos ou unidades superestruturais de vidros boratos: (1) unidade ortoborato, (2) tetraédro com dois átomos de oxigênio ligantes (“bridging”) e dois não ligantes (“non-bridging”), (3) tetraédro BO_4^- , (4) unidade piroborato, (5) anel metaborato, (6) anel boroxol, (7) unidade triborato, (8) cadeia metaborato, (9) unidade diborato e (10) unidade pentaborato. Círculos fechados representam átomos de boro e os círculos abertos os átomos de oxigênio. Note que $\circ$ indica oxigênio ligante (“bridging”) e O^- indica oxigênio não ligante (“non-bridging”) [15].

Alguns trabalhos reportam sobre o efeito da adição de óxido de alumínio (Al_2O_3) na estrutura dos vidros boratos. Em geral, a adição de Al_2O_3 leva a uma redução do número de unidades BO_4 e portanto a um aumento das unidades BO_3 . Brow *et al.* [10] sugeriram que no caso de vidros do sistema $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$, as unidades BO_4 são substituídas por unidades AlO_4 . Konijnendijk e Stevels [11] realizaram um estudo estrutural de vidros boratos alcalinos e alcalinos terrosos e observaram que a adição de Al_2O_3 leva a um aumento de intensidade de uma banda Raman centrada em 806 cm^{-1} .

atribuída a anéis boroxol. Este aumento foi atribuído à formação de tetraedros AlO_4 . Segundo Konijnendijk e Stevels [11] e de acordo com Fukunaga *et al.* [13], os oxigênios do Na_2O não convertem unidades BO_3 em BO_4 mas formam tetraedros AlO_4 . Resultados similares foram observados quando da substituição do MgO por Al_2O_3 . Assim, a formação de anéis boroxol é atribuída à formação de tetraedros AlO_4 [14,15].

2.4 – Sistema $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (R = Y e/ou Er)

Com relação à síntese de materiais do sistema $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (R = Y e/ou Er) amorfo, poucos trabalhos foram encontrados na literatura [16]. Por outro lado, foi encontrada uma quantidade relativamente importante de trabalhos que relatam a síntese e caracterização de monocristais das fases $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y,Er})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ e $(\text{Y,Yb})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ [17-29]. Este fato deve-se a dificuldade da obtenção de materiais vítreos do sistema $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (R = Y e/ou Er) que estão relacionadas a alta temperatura de preparação (1400 – 1600 °C) e a viscosidade elevada dos líquidos [30,31].

Poucos são os trabalhos que relatam estudos sobre o diagrama de fase dos sistemas $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ e/ou $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ [22,24]. Beregi *et al.* [22] obtiveram corpos cerâmicos na forma de pastilhas de composição $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{B}_2\text{O}_3$ por reação de estado sólido entre 600 e 1300 °C. Estes autores verificaram que a fase cristalina de composição $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) tornou-se a fase majoritária em aproximadamente 1150 °C. Observaram também que a formação desta fase é precedida pela formação das fases YBO_3 em aproximadamente 700 °C e da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ entre 800 e 1100 °C. Segundo esses autores, a cristalização da fase YAB ocorre devido à reação entre os compostos YBO_3 e $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ complementada por um excesso do composto B_2O_3 amorfo presente no meio. Entretanto, foi observado que à 1150 °C ainda existe uma quantidade significativa não determinada de YBO_3 . Além disso, observaram que entre 1100 – 1150 °C a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ se decompõe em $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ devido à perda de boro e que

no intervalo de 1200 a 1300 °C, a fase YAB se decompõe em $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ e YBO_3 . Mencionam também que devido a reações de decomposição entre 1000 e 1200 °C, ocorre uma grande perda de boro devido a sua grande volatilidade a altas temperaturas, desbalanceando a estequiometria do composto de partida.

Madarász *et al.* [24] realizaram através da análise térmica diferencial (DTA) um estudo em pós e cerâmicas obtidas da mistura de óxidos do sistema $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Observaram que a formação da fase YBO_3 ocorre entre 700 e 1000 °C e em um estudo de DTA do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ observaram a formação da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ que ocorre entre 900 e 1000 °C e a sua decomposição na fase $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ seguida da perda de boro entre 1050 e 1150 °C. Através destes resultados, sintetizaram a fase YAB através da mistura estequiométrica do composto $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ e YBO_3 e pela adição do composto B_2O_3 em uma quantidade suficiente para garantir a estequiometria da fase YAB. Foi observada desta forma uma considerável quantidade da fase YAB que pôde ser obtida após 10 horas de sinterização à 1150 °C. Observaram que à 1300 °C ocorre uma decomposição da fase YAB e a formação das fases YBO_3 e $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$.

Não encontramos na literatura trabalhos relativos a síntese da fase YAB na forma de pó ou filmes finos através de métodos químicos.

2.5 – Monocristais de alumino borato de ítrio (YAB) puros e dopados com íons lantanídeos

O cristal de YAB pertence à classe dos materiais com estrutura cristalina do mineral $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (“huntite”) não centro-simétrica, grupo espacial R32 e constante de rede hexagonal $a = 9,295 \text{ \AA}$, $c = 7,243 \text{ \AA}$, $Z=3$ [32]. O cristal de YAB apresenta propriedades ópticas não-lineares e com amplo espectro de transmissão óptica até a região UV (inferior a 200 nm) possuindo o mais alto coeficiente óptico não-linear entre os boratos de estrutura conhecidos como “huntite” [33].

Alguns cristais de YAB dopados são considerados excelentes candidatos como materiais não-lineares ideais para aplicações em lasers.

Alguns trabalhos mencionam a obtenção do cristal de YAB dopado com Gd^{3+} apresentando um alto coeficiente óptico não-linear [33]. O sistema $Gd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ (GYAB) com $0,8 \geq x \geq 0,6$ possui uma baixa atenuação de ondas acústicas de alta frequência (8-9 Ghz) fazendo com que este material seja considerado na produção de dispositivos ópticos [34].

Cristais de YAB dopados com Cr^{3+} tem sido também considerados para serem utilizados como meio laser ativo [34,35].

Diferentes trabalhos mostram que monocristais YAB possuem alto coeficiente óptico não-linear quando estão dopados com neodímio [36], neodímio e lutécio [37] ou itérbio [38]. Estes materiais são candidatos em potencial para serem utilizados como meio laser ativo com propriedades de autoduplicação de frequência (“diode laser pumped self-frequency-doubling”).

Outros sistemas que apresentam esta mesma propriedade são o YAB-NAB não centro-simétrico com $0,08 \geq x \geq 0,04$ ($Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$) e o Nd^{3+} :YAB (NYAB) que apresenta uma elevada eficiência de geração de segundo harmônico [39]. Cristais de NYAB emitem luz laser verde quando bombeados com laser de diodo [40] e o cristal Cr^{3+} :YAB é utilizado como laser de diodo para bombeio (“laser diode pumping”). O cristal de composição $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB) tem a mais fraca supressão da luminescência (“quenching”) quando comparado ao cristal laser convencional Nd^{3+} :YAG [41].

O cristal de YAB dopado com Ce foi identificado como um bom candidato para detecção de nêutrons e/ou partículas alfa devido a sua larga fração em massa de boro (12%) que é a mais alta entre os materiais ortoboratos [42].

O cristal de composição YAB dopado com Er^{3+} (Er^{3+} :YAB) também é considerado um bom candidato a laser ativo com propriedades de autoduplicação de frequência (“self-frequency-doubling”).

O cristal YAB dopado em Er^{3+} e Yb^{3+} também tem sido estudado pelo fato dos íons Yb^{3+} terem uma larga banda de absorção por volta de 980 nm e uma maior seção de absorção que os íons Er^{3+} . A sobreposição entre a banda de emissão dos íons Yb^{3+} e da banda de absorção dos íons Er^{3+} possibilita a transferência ressonante de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} [43]. Por esse motivo, cristais de YAB são comumente co-dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} [44].

2.6 – Filmes finos de alumino borato de ítrio ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, YAB)

Não foram encontrados trabalhos na literatura sobre filmes finos de composição YAB puro ou dopados com íons terras-raras. Consequentemente, a preparação de filmes destas composições e o estudo de suas propriedades estruturais e ópticas foram uma grande motivação para a realização deste trabalho.

2.7 – Fundamentos teóricos

Nesta seção apresentaremos alguns conceitos sobre espectroscopia dos íons de terras raras, efeitos físicos da interação da radiação com a matéria, luminescência e alguns conceitos de óptica integrada com ênfase em guias de onda planares e amplificadores ópticos

2.7.1 – Íons de terras raras e suas propriedades eletrônicas

Os elementos terras-raras compõem a série dos lantanídeos da tabela periódica juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Com exceção dos elementos Sc e Y, as configurações eletrônicas desses elementos apresentam a configuração do gás nobre xenônio (Xe) seguida pelo preenchimento progressivo da camada 4f. Os íons lantanídeos

geralmente apresentam estado de oxidação $3+$ e possuem características espectroscópicas especiais de emissão luminescente. Estas características estão relacionadas à existência de inúmeros níveis metaestáveis que levam a transições radiativas desde o ultravioleta até a região do infravermelho próximo. A posição destes estados metaestáveis é influenciada pelo ambiente químico dos íons (campo ligante). A variação na estrutura local de cada íon lantânideo, que depende da matriz, faz com que ocorra uma distribuição na posição dos níveis de energia. Essa distribuição leva a emissão radiativa em diferentes comprimentos de onda, cada uma com sua largura intrínseca, tendo como principal efeito o alargamento da banda observada no espectro de emissão. Esse alargamento é denominado de não homogêneo. Nos materiais vítreos com estrutura intrínsecamente desordenada, a distribuição de níveis energéticos pode ser relativamente elevada podendo chegar a centenas de cm^{-1} [45].

Utilizando a luz laser na região do ultravioleta, visível ou mesmo infravermelho, elétrons de íons de terras-raras em níveis de menor energia podem ser promovidos a níveis metaestáveis. Em seguida, após um tempo característico denominado tempo de vida, estes elétrons são desexcitados radiativamente para níveis de menor energia emitindo fótons ou são desexcitados não radiativamente, transferindo neste caso uma parte da energia para a rede na forma fônons. Antes do processo de desexcitação radiativa, pode ainda ocorrer a transferência de energia entre íons.

Com a finalidade de compreender a origem das propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, torna-se necessário determinar as bandas de energia destes elementos, ou seja, a sua configuração eletrônica. Isso pode ser feito a partir do modelo simples do átomo de hidrogênio. Consideremos que, o átomo esteja isolado e que seus elétrons supostamente independentes, estejam submetidos a um potencial central. A resolução da equação de Schrödinger conduz a determinação dos números quânticos n , l , m_l , e m_s do elétron. Os números quânticos n e l representam, respectivamente, o número quântico principal e o número quântico orbital e designam a órbita na qual está o elétron que denotamos nl (ex: $4f$). À distância entre o núcleo e a camada eletrônica

cresce com n . Associa-se igualmente a cada elétron os números m_l , projeção do momento orbital, e m_s , projeção do momento de spin. A cada elétron está associada uma única combinação destes quatro números (Regra de Pauli). A repartição dos elétrons nas órbitas define a configuração eletrônica de um átomo. Por exemplo, se temos três elétrons externos no orbital $4f$, então a configuração do átomo será $4f^3$. Como não consideramos as interações entre elétrons neste estágio do modelo, esta configuração corresponde a um único nível energético, significando que os três orbitais têm a mesma energia. Este nível é então dito degenerado e o número de orbitais deste nível de energia é denominado de degenerescência [46-48].

A configuração eletrônica de alguns átomos de terras raras bem como aquela associada aos íons $3+$ é ilustrada na Tabela 2.1.

Quando estes íons estão no estado de valência $3+$, eles perdem seus dois elétrons $6s$ e o elétron $5d$ (ou um elétron $4f$ caso não possua elétron $5d$). É preciso enfatizar que o orbital correspondente aos elétrons $4f$ está mais próximo do núcleo que os orbitais $5s$ e $5p$. Estando estes últimos completos ($5s$ e $5p$), os elétrons no orbital $4f$ são blindados com relação à influência do exterior. Como veremos em seguida, as interações entre elétrons induzem uma separação dos orbitais $4f$ em diferentes níveis de energia. As transições ópticas no visível e infravermelho próximo ocorrem majoritariamente entre estes níveis. A blindagem do nível ($4f$) significa que as linhas de emissão dos íons de terras raras serão muito pouco afetadas quando incluídas em diferentes matrizes.

Para determinar a posição dos níveis de energia na camada $4f$, é preciso modificar o modelo inicial incluindo a interação entre os elétrons.

A primeira interação entre os elétrons a ser incluída é a eletrostática ou coulombiana que causa uma separação da camada $4f$ em diferentes níveis de aproximadamente 10^4 cm^{-1} . Estes níveis são denominados como ^{2S+1}L , onde L é o momento angular orbital dado por $L = \sum l_i$, e S é o momento de spin total dado por $S = \sum s_i$. O somatório sobre i corresponde ao conjunto de elétrons da órbita considerada. L é

representado pelas letras *S*, *P*, *D*, *F*, *G*, *H*, e *I* correspondendo respectivamente aos valores 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 [47]. A passagem de um único nível *4f* a vários níveis nos íons Er^{3+} está ilustrada na Figura 2.3.

Tabela 2.1 – Configuração eletrônica de alguns íons de terras raras e dos íons de valência 3+ correspondentes.

Elemento	Configuração eletrônica	
	átomo	Íon (3+)
Ítrio (Y)	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	$[\text{Kr}]$
Neodímio (Nd)	$[\text{Xe}] 4f^4 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Európio (Eu)	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Érbio (Er)	$[\text{Xe}] 4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Ítérbio (Yb)	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
$[\text{Kr}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$		
$[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$		

Uma análise mais precisa dos níveis de energia é realizada considerando a interação entre o momento magnético de spin dos elétrons e o momento magnético orbital, denominado de interação spin-órbita. Esta interação conduz a uma separação dos níveis ^{2S+1}L em aproximadamente 10^3 cm^{-1} . A representação dos níveis assim determinados é realizada através da notação de Russel-Saunders $^{2S+1}L_J$ completando a notação anterior introduzindo o momento orbital total *J* dado por $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. Da regra de Hund, o nível fundamental do íon é aquele que corresponde aos maiores valores de *S* e *L*. Para este nível, *J* é igual a $J_{\min} = |L - S|$ se a camada está com preenchimento inferior à metade, e $J_{\max} = |L + S|$ no caso do preenchimento ser superior à metade. Temos assim, uma boa descrição dos diferentes níveis de energia dos íons de terras raras. A posição destes níveis é em geral quase idêntica de um material hospedeiro a outro [46,47].

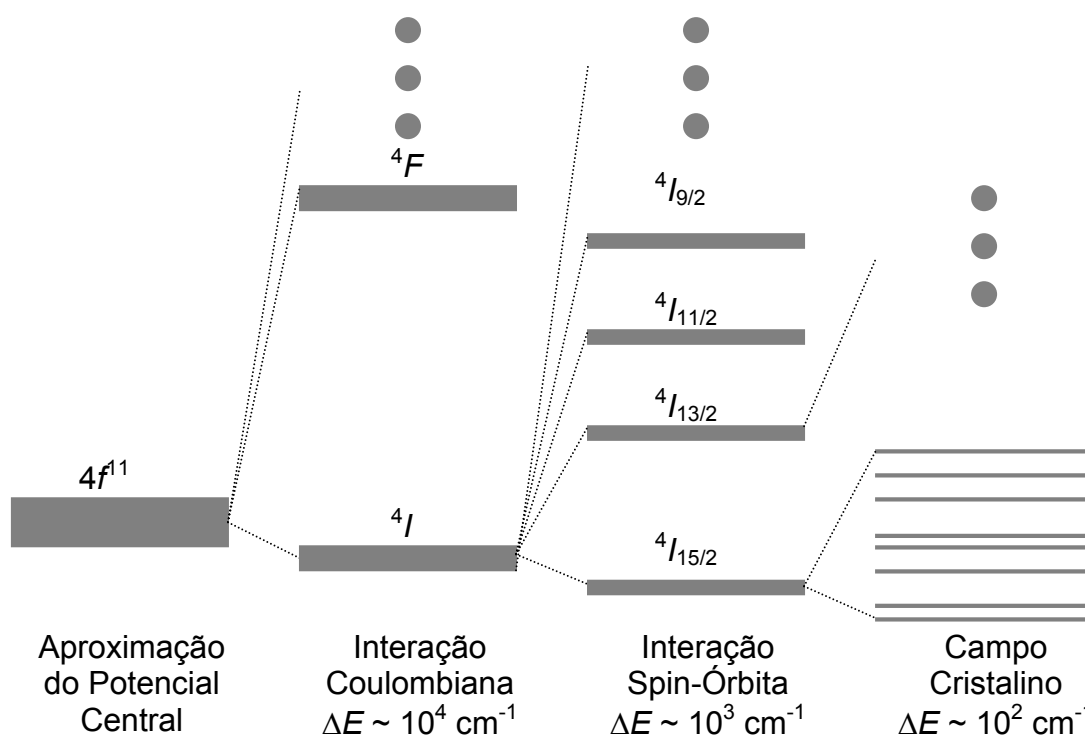


Figura 2.3 – Ilustração dos diferentes níveis de degenerescência no caso do íon Er^{3+} . ΔE corresponde a ordem de grandeza do desdobramento em energia entre os níveis [47].

Entretanto, quando analisamos os espectros de emissão obtidos experimentalmente, observa-se que a forma dos espectros é diferente de uma matriz à outra. A origem desta diferença decorre do fato de que o íon de terra rara na matriz hospedeira não poderá mais ser considerado como isolado. Os níveis $^{2S+1}L_J$ podem então ser parcialmente divididos em subníveis devido ao efeito Stark originado pela existência de um campo cristalino do meio hospedeiro [49]. A um valor de J correspondente ao nível $^{2S+1}L_J$ dado, corresponderá no máximo por exemplo no caso do érbio aos subníveis $J + 1/2$. A incidência do campo cristalino agindo sobre o sítio do íon é muito complexa. Num cristal cúbico, o nível $4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} estará separado em 5 subníveis Stark, enquanto que em outras estruturas cristalinas, o número de subníveis pode aumentar, chegando a 8 [50]. Os subníveis de mesmo valor J são separados de uma centena de cm^{-1} .

A determinação dos níveis de energia dos íons de terras raras em diferentes matrizes hospedeiras tem sido objeto de numerosas pesquisas teóricas e experimentais. A representação mais corrente dos níveis de energia dos íons de terras raras

corresponde aos níveis observados no cristal de LaCl_3 (Figura 2.4). A largura dos traços de cada nível corresponde à possível divisão dos níveis $^{2S+1}L_J$ em subníveis Stark.

De acordo com a mecânica quântica, as transições envolvendo somente a configuração $4f$ são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por apresentarem a mesma paridade. Contudo, essas emissões são observadas nos íons terras raras. Como exemplo, podemos citar a transição do Er^{3+} ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) que apresenta uma forte emissão e tem $\Delta J = 6$, violando assim, a regra de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$. Assim, existiu a necessidade da proposição de uma nova teoria que explicasse estas transições. Judd e Ofelt independentemente, formularam uma teoria que descreve perfeitamente as transições observadas via dipolo elétrico forçado para os estados da configuração $4f^n$, na qual eles consideraram uma mistura de estados $4f^n$ e $5d$ de maneira que a paridade dos estados $4f^n$ não é mais bem definida e as transições podem ocorrer. Detalhes sobre esta teoria podem ser obtidos nas referências [51] e [52].

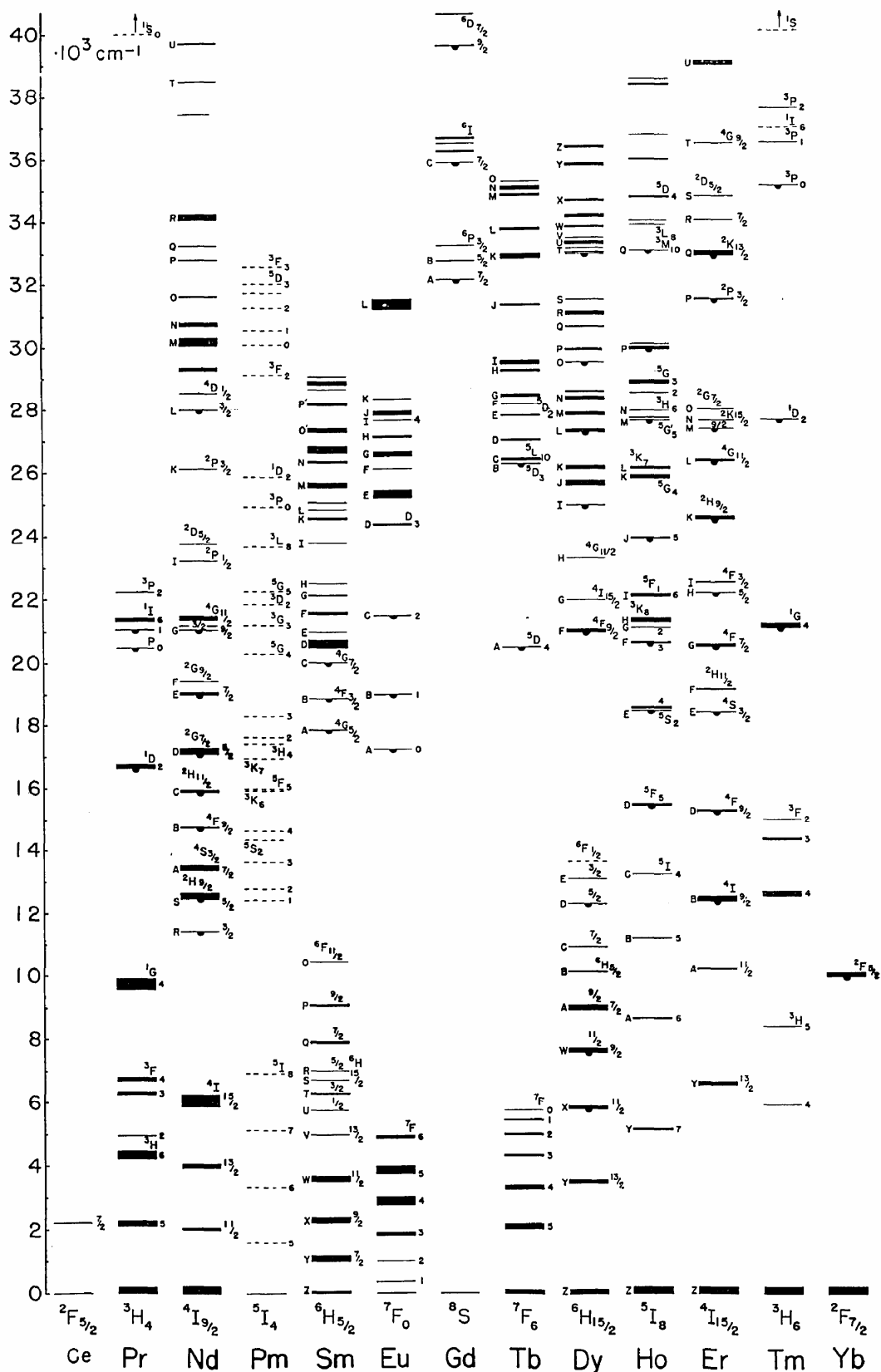


Figura 2.4 – Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos com valência 3+, de acordo com Dieke e Crosswhite [53].

2.7.2 – Interações entre a radiação eletromagnética e átomos

Faremos a seguir uma breve revisão sobre a interação entre a radiação eletromagnética e a matéria e das influências da matriz hospedeira sobre os íons ópticamente ativos. Isto permitirá a introdução dos fenômenos de emissão espontânea, absorção e emissão estimulada, entre outros.

2.7.2.1 – Descrição do meio material

O meio material amplificador de radiação pode ser constituído de átomos, moléculas ou íons [54]. Na sequência, faremos sempre referência a um meio atômico, mas as propriedades que utilizaremos não são específicas a este tipo de meio, e todas as discussões feitas neste capítulo também se aplicam ao meio molecular.

Um átomo ou uma molécula pode perder somente uma quantidade discreta de energia. A discretização da energia emitida por um átomo está relacionada aos níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais discretos. A Figura 2.5a mostra o diagrama de alguns níveis de energia eletrônicos do átomo de Neônio. Num meio molecular, a estrutura dos níveis é ainda mais complexa. Cada nível eletrônico contém um conjunto de subníveis vibracionais constituídos de subníveis rotacionais. Entretanto, na prática, os processos que serão descritos posteriormente são de um número de níveis específicos. Assim, é possível simplificar o diagrama de energia somente aos níveis essenciais para a descrição de um processo de transição eletrônica (Figura 2.5b). Desse modo, o processo de transição eletrônica em um átomo de somente 2 níveis de energia permite ilustrar, pelo menos qualitativamente, os processos de base da amplificação óptica nos quais são baseados os amplificadores ópticos na forma de guias de onda e lasers [54].

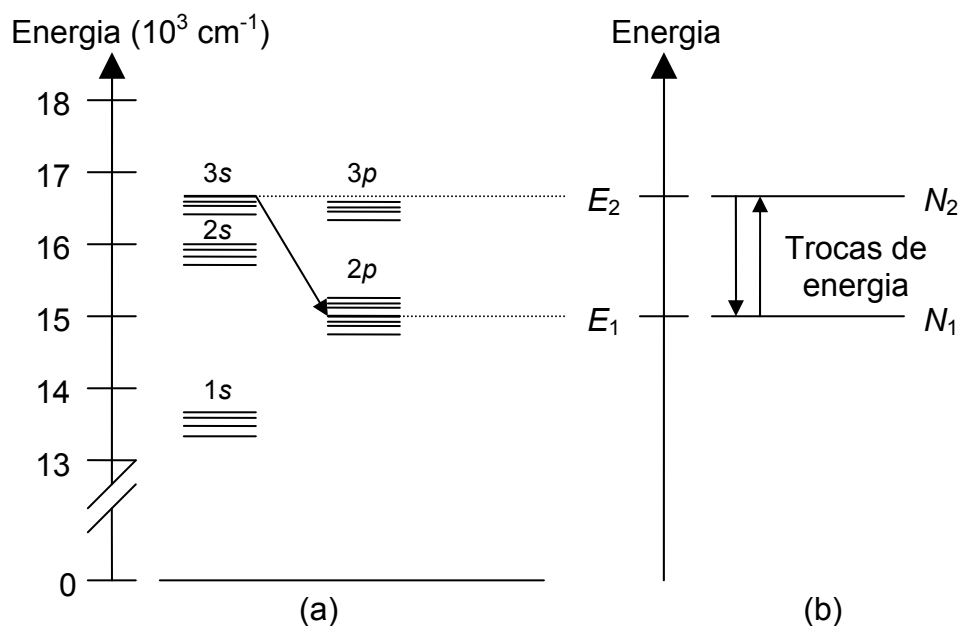


Figura 2.5 – Exemplo da distribuição de energia de um átomo ou de uma molécula. Em (a) temos o diagrama de energia do átomo de Neônio, somente alguns níveis eletrônicos estão representados, a seta indica uma transição eletrônica. Em (b) temos o diagrama de energia esquemático mostrando somente os dois níveis E_1 e E_2 da transição eletrônica [54].

Cada nível de energia é caracterizado pelas seguintes propriedades:

- Sua *energia* E_i ;
- Sua *degenerescência* g_i . Cada nível de energia pode então ser considerado como um conjunto de g_i subníveis de mesma energia;
- O número de átomos possuindo esta energia no sistema considerado. O número de átomos ativos por unidade de volume ocupando o meio hospedeiro é chamado de *densidade de população*, ou simplesmente *população* do nível i e é representado por N_i ;
- O *tempo de vida* τ_i do nível de energia E_i . Este é o tempo característico de decaimento da população deste nível: se a população do nível i é $N_i(0)$ no instante $t = 0$, num instante $t > 0$ será igual à $N_i(t) = N_i(0)e^{-t/\tau_i}$. A *taxa de relaxação* $\gamma_i = 1/\tau_i$ representa o inverso do tempo de vida. Vários processos são responsáveis pelo decaimento da população de um nível, como a emissão espontânea, as colisões entre átomos ou ainda a excitação de fônons num sólido.

No equilíbrio termodinâmico, a população dos níveis segue a lei de Boltzmann. A população dos níveis 1 e 2 são relacionadas por:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-(E_1-E_2)/k_B T}, \quad (2.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Por exemplo, se $E_2 > E_1$ e $g_1 = g_2$ (Figura 2.5b), a população no equilíbrio do nível 2 é inferior à do nível 1. O nível fundamental é o mais populado e a população é função decrescente da energia.

2.7.2.2 – Troca de energia entre um sistema atômico de dois níveis e um quantum de radiação

Apresentaremos a seguir os principais processos de interação entre um átomo de dois níveis de energia E_1 e E_2 (Figura 2.5b) e um quantum de radiação eletromagnética. Esses processos quânticos de emissão espontânea, absorção e emissão estimulada foram modelados por Albert Einstein em 1917 [54]. Em cada caso, o átomo sofre uma modificação de sua energia de uma quantidade $E_1 - E_2$ ao passo que perde ou ganha um fóton de frequência:

$$\nu_a = \frac{E_2 - E_1}{h}. \quad (2.2)$$

2.7.2.2.1 – Emissão espontânea

No processo de emissão espontânea, um átomo se desloca espontaneamente do nível 2 para o nível 1 emitindo um fóton de energia $h\nu_a$ (Figura 2.6a). Portanto, o nível 2 perde população beneficiando o nível 1. A probabilidade ou *taxa de emissão espontânea* por átomo e por unidade de tempo é denotada como A_{21} e denominada coeficiente de Einstein, expresso em s^{-1} . A população do nível 2 varia da quantidade $dN_{2\text{esp}}$ durante o intervalo de tempo dt segundo a equação:

$$dN_{2esp} = -A_{21}N_2 dt, \quad (2.3)$$

onde o sinal negativo indica a redução da população do nível 2. Esta equação também significa que o número de fótons emitidos por unidade de tempo e de volume é igual à $A_{21}N_2$. Ou seja, durante este processo, a população N_1 aumenta na mesma quantidade:

$$dN_{1esp} = +A_{21}N_2 dt. \quad (2.4)$$

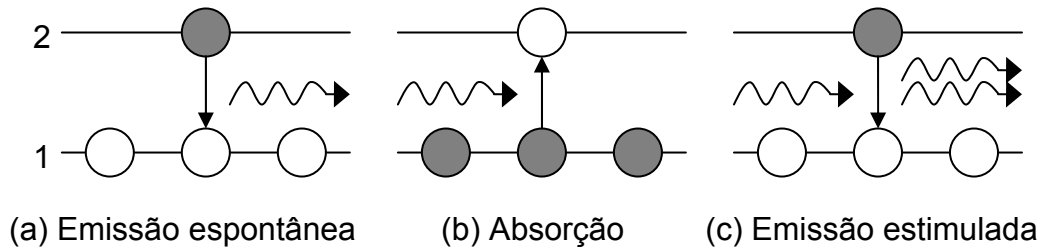


Figura 2.6 – Modelo de Einstein para (a) emissão espontânea, (b) absorção e (c) emissão estimulada. As setas onduladas representam os fótons. O átomo em cinza, após a transição, aumenta a população nos respectivos níveis dos átomos em branco [54].

A lei de desexcitação da população do nível 2 relacionada a emissão espontânea é exponencial e dada por:

$$N_2(t) = N_2(t=0)e^{-t/\tau}, \quad (2.5)$$

$\tau \equiv 1/A_{21}$ define o tempo de vida radiativo do nível 2. A taxa de emissão espontânea é uma característica do átomo e da transição considerados.

A emissão espontânea não é o único mecanismo que leva a perda de população dos níveis metaestáveis. A desexcitação não radiativa, ou seja sem emissão de fótons, pode igualmente ocorrer. Podemos citar por exemplo a desexcitação por colisão onde o átomo cede energia a outros do meio, ou ainda, em um meio sólido, uma excitação de fônons. Se consideramos todos os mecanismos, o tempo de vida τ_2 do nível 2 será portanto inferior ao seu tempo de vida radiativo τ ($A_{21} \leq \gamma_2$).

A intensidade do feixe de luz é proporcional ao fluxo de fótons Φ , ou seja, proporcional ao número de fótons incidentes por unidade de área e tempo (unidade $s^{-1}m^{-2}$). A variação da intensidade luminosa em termos do fluxo de fótons pode ser obtida

observando que os fótons que atravessam a área S durante o tempo dt ocupam o volume $Scdt$ (Figura 2.7), onde c é a velocidade da luz no meio (denotamos c_0 a velocidade da luz no vácuo). Os $A_{21}N_2$ fótons emitidos por unidade de tempo e de volume correspondem a uma variação de fluxo:

$$d\Phi_{\text{esp}} = A_{21}N_2 c dt. \quad (2.6)$$

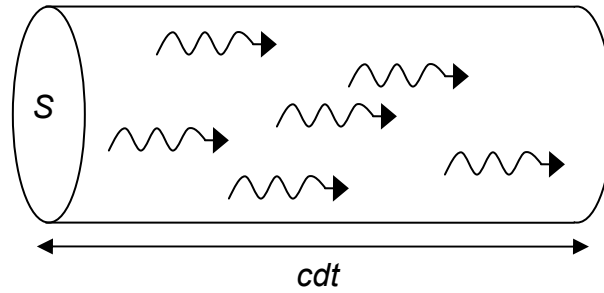


Figura 2.7 – Os fótons, representados pelas setas onduladas, se propagam em uma direção perpendicular a superfície S . Aqueles que atravessam S num instante t percorrem durante o tempo dt a distância cdt . Os fótons que atravessaram S durante o tempo dt ocupam um volume $Scdt$ [54].

Na física de lasers, a intensidade é definida como o produto do fluxo de fótons pela energia de um fóton. Ela é portanto igual a $h\nu\Phi$ e se exprime em W/m^2 . Devido a um abuso de linguagem, o termo “intensidade” também é utilizado para representar o fluxo de fótons e o quadrado do módulo do campo elétrico.

2.7.2.2.2 – Absorção

No processo de absorção, um átomo do nível 1 atinge o nível 2 absorvendo um fóton de energia $h\nu_a$: o nível 2 se popula às custas do nível 1 (Figura 2.6b). A absorção é um processo induzido pelo campo eletromagnético: a probabilidade da transição por átomo e por unidade de tempo é proporcional ao fluxo de fótons ($\sigma_{12}\Phi$, em s^{-1}). Sabendo a dimensão de Φ , o coeficiente de proporcionalidade σ_{12} possui dimensão de área e é denominado de *seção eficaz de absorção*, grandeza característica do meio atômico. Seu

valor é determinado na descrição quântica do acoplamento entre o campo e o meio atômico. O número de átomos do nível 2 varia da quantidade dN_{2abs} durante o intervalo de tempo dt segundo a equação:

$$dN_{2abs} = +\sigma_{12}\Phi N_1 dt, \quad (2.7)$$

no mesmo tempo, a população do nível 1 diminui:

$$dN_{1abs} = -\sigma_{12}\Phi N_1 dt, \quad (2.8)$$

e o número de fótons absorvidos é:

$$d\Phi = \sigma_{12}\Phi N_1 c dt. \quad (2.9)$$

2.7.2.2.3 – Emissão estimulada

O processo de emissão estimulada (ou induzida) é sem dúvida o menos intuitivo dos conceitos abordados até o momento. Entretanto, esse processo é à base de funcionamento dos sistemas de amplificação óptica bem como dos lasers. Quando ocorre a emissão estimulada, um fóton de energia $h\nu_a$ induz a desexcitação de um átomo do nível 2 para o nível 1. Esta desexcitação é acompanhada da emissão de um fóton de características idênticas aquelas do fóton indutor: mesma frequência, mesma direção de propagação e mesmo estado de polarização (Figura 2.6c). O feixe de luz incidente aumenta o número de fótons idênticos e ocorre a amplificação da luz. O resultado deste processo para as populações é o seguinte:

$$dN_{2est} = -\sigma_{21}\Phi N_2 dt, \quad (2.10a)$$

$$dN_{1est} = +\sigma_{21}\Phi N_2 dt. \quad (2.10b)$$

Para o número de fótons, temos:

$$d\Phi_{est} = \sigma_{12}\Phi N_2 c dt, \quad (2.11)$$

$\sigma_{12}\Phi$ é a probabilidade (ou taxa) de emissão estimulada e σ_{12} é a *seção eficaz de emissão estimulada*. Pode parecer que a emissão estimulada seja um processo similar a da emissão espontânea, entretanto, duas propriedades fundamentais as distinguem:

- Para que a emissão espontânea ocorra, não existe a necessidade da presença de fótons. Porém, na emissão estimulada é um fóton que desencadeia o processo;

- O fóton criado através da emissão estimulada possui as mesmas propriedades do fóton “desencadeador” (frequência, direção de propagação, estado de polarização). Estas características são a base da coerência dos feixes lasers. Já a emissão espontânea, é um processo desordenado com a radiação sendo emitida em todas as direções.

2.7.2.2.4 – Relações entre as taxas de emissão e de absorção

A condição de equilíbrio entre o átomo e o quantum da radiação se traduz por duas relações importantes:

- Se os níveis 1 e 2 possuem a mesma degenerescência, as seções eficazes de absorção e de emissão estimulada são iguais

$$\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma \quad . \quad (2.12)$$

- A relação entre a emissão estimulada e a emissão espontânea é escrita por:

$$\frac{\sigma\Phi}{A_{21}} = \frac{\lambda^2\Phi}{8\pi\Delta\nu} \quad , \quad (2.13)$$

onde $\lambda = c/\nu$ é o comprimento de onda da radiação e $\Delta\nu$ sua largura natural. Essa relação varia portanto com o quadrado do comprimento de onda.

2.7.2.2.5 – Alargamento das linhas de emissão

A largura das linhas de emissão está relacionada a inúmeros fenômenos [47]. Distinguem-se geralmente dois tipos de alargamento: o alargamento homogêneo e o alargamento não homogêneo. Um mecanismo denominado “homogêneo” conduz a um alargamento da emissão de cada átomo de maneira idêntica. Ao contrário, o mecanismo denominado “não-homogêneo” conduz a uma distribuição espectral das transições atômicas gerando um alargamento da emissão macroscópica sem alterar o alargamento da emissão individual de cada átomo.

2.7.2.2.5.1 – Alargamento homogêneo

A primeira fonte de alargamento homogêneo é devido à interação entre o átomo e os fônons da matriz, também chamada de “colisão”. Após uma colisão, ocorre uma mudança de fase aleatória nas funções de onda próprias Ψ_1 e Ψ_2 do átomo. Isto tem por consequência causar uma mudança de fase aleatória na parte oscilante do momento de dipolo (μ) com relação a onda eletromagnética incidente. Não existe assim, uma interação coerente entre o átomo e a onda eletromagnética. O tempo médio entre duas colisões é τ_c . O átomo não percebe mais uma onda monocromática, mas uma onda apresentando uma certa dispersão em comprimento de onda. Tal perturbação conduz portanto a um alargamento lorentziano da transição atômica e a forma espectral da transição $g(\nu - \nu_0)$ é dada por:

$$g(\nu - \nu_0) = \frac{2\tau_c}{1 + 4\pi^2\tau_c^2(\nu - \nu_0)^2} \quad (2.14)$$

A largura da transição é igual à $\Delta\nu_0 = 1/\pi\tau_c$.

A segunda fonte de alargamento homogêneo vem da emissão espontânea, denominado de alargamento natural. Ele conduz a uma forma espectral lorentziana e o

alargamento resultante é igual à $\Delta\nu_0 = 1/2\pi\tau_{\text{esp}}$, com τ_{esp} o tempo de vida do nível excitado.

2.7.2.2.5.2 – Alargamento não homogêneo

O alargamento não homogêneo nos sólidos está principalmente relacionado às variações locais na vizinhança dos átomos ativos. Estas variações locais do campo cristalino conduzem a uma perturbação das posições energéticas dos subníveis devido ao efeito Stark e influenciam diretamente a frequência das transições atômicas. A distribuição da frequência dos átomos segue uma lei gaussiana. A largura não homogênea depende diretamente do grau de não homogeneidade dos sítios atômicos no material.

Um outro caso de alargamento não homogêneo nos sólidos está relacionado à temperatura. A população dos subníveis Stark varia em função da temperatura segundo a estatística de Boltzmann. Um espectro contínuo decorrendo do recobrimento dos níveis discretos pode ser obtido se a energia de agitação térmica $k_B T$ for suficientemente grande. À temperatura ambiente, esta energia corresponde à $\sim 210 \text{ cm}^{-1}$ que é da ordem de grandeza da diferença entre dois níveis Stark ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) [47].

2.7.2.2.6 – Desexcitação não radiativa de energia

As interações entre um átomo no estado excitado e os modos vibracionais do material hospedeiro podem levar a uma relaxação não radiativa do átomo. Estes modos vibracionais podem ser os fônons da rede cristalina ou os modos de absorção das ligações moleculares de um vidro ou ainda de impurezas existentes na matriz. Representaremos todos estes modos sob o termo de fônons. Na maior parte dos casos, na região de interesse (do visível e infravermelho próximo), a energia das transições

eletrônicas entre o estado excitado e o estado fundamental é maior que aquela dos fônons mais energéticos. A desexcitação não radiativa por fônons é portanto um processo multi-fônon. Considerando o caso onde um só fônon de frequência ω é usado, a taxa de transição não radiativa W_{nr} será [47]:

$$W_{nr} = Ae^{-B\Delta E / \hbar\omega}, \quad (2.15)$$

onde A e B são constantes dependentes do material e ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis da transição. A taxa de transição decresce rapidamente quando o número de fônons necessários $n = \Delta E / \hbar\omega$ cresce. Ela varia muito de um material a outro pelo fato dos modos vibracionais variarem enormemente. De modo geral, a influência dessas interações conduz ao seguinte comportamento temporal:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_{nr}}, \quad (2.16)$$

onde introduz-se o tempo de vida não radiativo $\tau_{nr} = 1/W_{nr}$.

2.7.2.2.7 – Mecanismos de transferência não radiativa de energia

Os íons de terras raras em sólidos (vidros e cristais) somente podem ser considerados como isolados quando se encontram em baixas concentrações. Com o aumento da concentração dos íons, podem ocorrer interações entre os mesmos, levando a processos de transferência de energia. Descreveremos aqui alguns dos processos de transferência de energia que auxiliarão na discussão dos resultados apresentados no capítulo 6.

As interações dipolo-dipolo entre um átomo excitado (doador) e um outro átomo no estado fundamental (aceitador), conduzem igualmente a uma desexcitação não-radiativa dos níveis excitados. Esta interação conduz a uma transferência de energia do doador ao aceitador. Este mecanismo foi estudado de maneira detalhada nos sólidos por Dexter [55].

Para uma descrição detalhada dos processos de transferência de energia, considere dois íons, um que absorve a radiação eletromagnética, denominado de íon sensibilizador ou doador, e um outro, denominado de íon aceitador, ambos com diagrama de níveis representados na Figura 2.8.

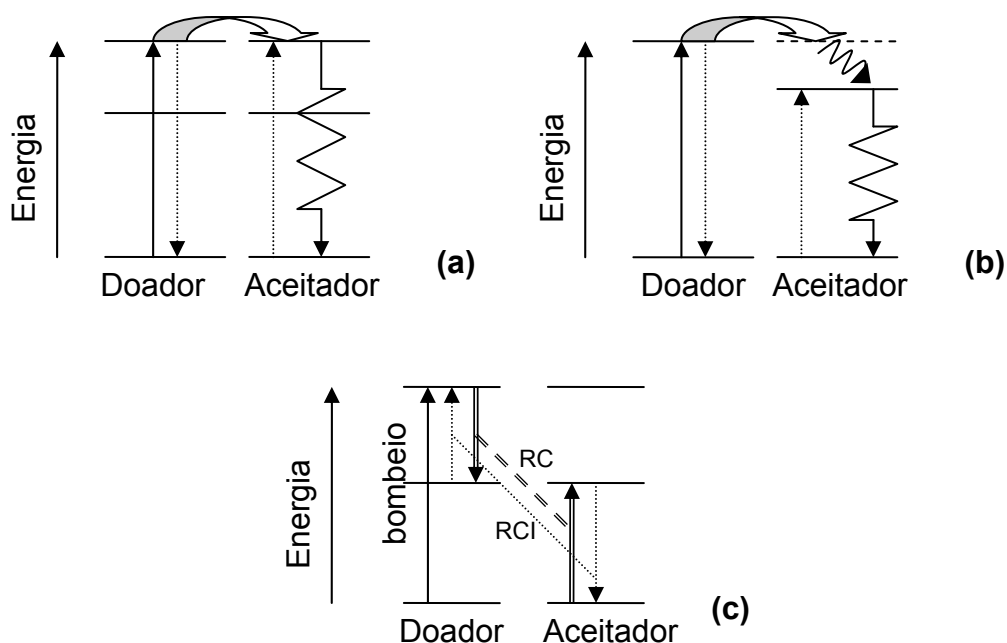


Figura 2.8 – Diagramas hipotéticos de níveis para processo de transferência de energia: (a) por migração (ME), (b) assistida por fônons e (c) por relaxação cruzada (RC) ou relaxação cruzada inversa (RCI).

As Figuras 2.8a e 2.8b representam, respectivamente, os processos de migração energia (ME) entre íons de mesmas e diferentes espécies. Na Figura 2.8a um íon doador absorve a radiação de bombeio e a transfere para outro íon próximo (aceitador) que emite o sinal fotoluminescente. No caso de íons diferentes, a Figura 2.8b ilustra a excitação de um íon doador de uma espécie, transferindo energia para um outro íon com a participação de fônons no processo. Isto se deve a diferença de energia entre os níveis dos átomos vizinhos ser da ordem da energia de fônon da matriz hospedeira, podendo igualmente ocorrer à participação de vários fônons. Este caso representa o processo Stokes (criação de fônons).

Um outro processo de transferência de energia é o de relaxação cruzada, conforme esquematizado na Figura 2.8c. Este ocorre quando a diferença de energia entre dois estados de dois íons próximos é igual ou muito próxima. Neste processo, o íon doador em um estado excitado transfere parte de sua energia para o íon aceitador, decaindo para um estado intermediário. O íon aceitador é então excitado para o nível intermediário. Este tipo de interação ocorre entre íons do mesmo tipo e é chamado de relaxação cruzada (RC). No caso do íon doador ser diferente do aceitador, a nomenclatura utilizada é a de transferência de energia. Entretanto, pode ocorrer o processo inverso onde o íon aceitador decai do nível intermediário para o nível fundamental. Neste caso ocorre a elevação do íon doador do nível intermediário para o nível superior, sendo este processo de transferência de energia chamado de relaxação cruzada inversa. Ambos processos de relaxação podem levar a aumento ou decréscimo da emissão luminescente de certas transições.

Estes processos podem ser eficazes para a emissão fotoluminescente ou podem levar a perdas significativas conhecidas como a supressão da luminescência (“quenching”). O “quenching” da luminescência pode ocorrer por relaxação de um nível para outro, com redução da intensidade da luminescência devido a decaimento não radiativo entre níveis, denominado decaimento multi-fônon. Esse processo pode ocorrer também pela transferência de energia para impurezas e migração de energia entre íons de mesma espécie, seguida da transferência de energia para defeitos. O processo de “quenching” faz com que a intensidade relativa da luminescência diminua à medida que a concentração de íons aumenta.

2.7.2.2.8 – Eficiência quântica para um dado nível

Considerando os processos radiativos e não-radiativos, a evolução do nível excitado 2 de um átomo de dois níveis pode ser descrita como [47]:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} N_2 = -\left(\frac{1}{\tau_{\text{esp}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}}\right) N_2, \quad (2.17)$$

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

$$N_2(t) = N_2(0)e^{-t/\tau_{\text{exp}}}. \quad (2.18)$$

Supondo que a relaxação radiativa do nosso átomo ocorre unicamente na direção do nível 1 com frequência ω_0 , a potência correspondente a emissão espontânea é dada por:

$$P(t) = \frac{N_2(t)\hbar\omega_0 V}{\tau_{\text{esp}}}, \quad (2.19)$$

onde V é o volume do material. Substituindo $N_2(t)$ pela equação (2.18), obtemos finalmente:

$$P(t) = \frac{N_2(0)\hbar\omega_0 V}{\tau_{\text{esp}}} e^{-t/\tau_{\text{exp}}}. \quad (2.20)$$

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

$$\eta = \frac{\int (P(t)/\hbar\omega_0) dt}{N_2(0)V} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{esp}}}. \quad (2.21)$$

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

2.7.2.2.9 – Amplificação óptica

Consideremos novamente o nosso átomo de dois níveis, com N_1 e N_2 as respectivas populações dos níveis 1 e 2, na presença de uma onda eletromagnética propagando na direção do eixo Oz e cuja distribuição espectral está centrada sobre a

transição do nível 2 para o nível 1. A evolução da intensidade luminosa I_ω em função da propagação segundo o eixo Oz é dada pela seguinte equação [47]:

$$\frac{dI_\omega}{dz} = (\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha)I_\omega, \quad (2.22)$$

onde σ_{12} e σ_{21} são as seções eficazes de absorção e de emissão estimulada e α corresponde a absorção do material além daquela devido aos átomos ativos. Esta absorção (α) compreende a do material e a atenuação devido aos fenômenos de difusão: difusão Rayleigh intrínseca, difusão devido as inhomogeneidades e difusão da superfície no caso de filmes finos. Estas perdas devem ser menores possíveis afim de que o termo $\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 - \alpha$ seja positivo e para que ocorra amplificação óptica.

Da equação que correlaciona os coeficientes de Einstein: $\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{h}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3$, o termo relacionado as seções eficazes e as populações dos níveis pode ser escrito como:

$$\sigma_{21}N_2 - \sigma_{12}N_1 = \sigma_{21} \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right). \quad (2.23)$$

A possibilidade de obter uma amplificação implica numa inversão de população eficaz, isto é, o termo $(N_2 - g_2N_1/g_1)$ deve ser o mais elevado possível, e deve haver uma grande seção eficaz de emissão estimulada σ_{21} . Da equação $(\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{h}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c} \right)^3)$, a seção eficaz de emissão estimulada pode ainda ser escrita na forma:

$$\sigma_{21}(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{1}{\tau_{esp}} \left(\frac{c}{\omega} \right)^2 \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega) d\omega}. \quad (2.24)$$

Como $\omega/c = 2\pi n/\lambda_0$, com λ_0 o comprimento da onda eletromagnético no vácuo, e n o índice de refração do material, esta expressão pode ser escrita na forma:

$$\sigma_{21}(\omega) = \frac{1}{8\pi} \frac{\lambda_0^2}{n^2 \tau_{esp}} \frac{\rho(\omega)}{\int \rho(\omega) d\omega}. \quad (2.25)$$

Vemos assim que a seção eficaz de emissão varia com o inverso do quadrado do índice de refração do material. Um índice de refração apropriado é desejável para maximizar a seção eficaz de emissão estimulada.

Assim, a melhor característica dos átomos ativos e do material hospedeiro pode ser resumida da seguinte forma [47]:

Matriz:

- Baixa presença de centros de difusão (espalhamento);
- Absorção parasita mínima nos comprimentos de onda de bombeio e de emissão;
- Baixa energia de fônon;
- Baixa concentração de impurezas;
- Valor do índice de refração apropriado;

Átomos ativos:

- Alta seção eficaz de absorção no comprimento de onda de bombeio;
- Transferência eficaz da energia de excitação do nível de bombeio ao nível metaestável
- Tempo de vida do estado metaestável apropriado.
- Emissão radiativa eficaz com uma eficiência quântica máxima.
- Concentração apropriada de átomos ativos a fim de se ter uma interação átomo-átomo não significativa.

2.7.3 – Óptica integrada

A pesquisa em materiais utilizados em óptica integrada e mais particularmente a fabricação de guias de ondas ativos, consiste em um dos maiores campos de aplicações de filmes finos dopados com íons de terras-raras. O forte confinamento da luz nos guias permite atingir elevadas intensidades luminosas e aumentar assim a eficiência de interação entre os íons ativos e os fótons de bombeio.

A óptica integrada é portanto a tecnologia de desenvolvimento da integração, num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos para a geração, focalização, divisão, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, modulação e detecção de luz. O objetivo principal da óptica integrada é a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica [56]. Seu desenvolvimento efetivo foi somente alcançado nos últimos anos devido aos avanços nos estudos sobre a preparação e caracterização dos materiais além da demanda de mercado.

Uns dos principais componentes usados em óptica integrada são os guias de onda ópticos que serão descritos à seguir.

2.7.3.1 – Guias de onda ópticos

Para transmitir a informação emitida por fontes de luz é preciso ter um meio material com baixa perda e que possa guiar a luz. Um dos materiais que apresenta essas qualidades é o vidro de sílica (SiO_2) e é o mais usado para guias de onda [57].

A transmissão por guiamento do feixe óptico num guia dielétrico evita a divergência dos feixes que é um inconveniente na transmissão no espaço livre. A fibra óptica, ou guia de onda circular, é o mais comumente utilizado em telecomunicações. Apesar de o guia de onda retangular estar cada vez mais presente nos dispositivos de óptica integrada.

A base de todos estes dispositivos está no fenômeno de confinamento óptico obtido utilizando um meio de índice de refração n_1 , chamado de núcleo, onde a radiação fica confinada, recoberto de um meio de índice n_2 (menor que n_1) e chamado de “casca” ou “cladding”, mas também de “buffer”.

Guias de onda planares podem ser definidos como todo material dielétrico com espessura (d) e índice de refração (n_1) adequado à suportar a propagação de ondas eletromagnéticas em determinados ângulos de incidência da luz.

Um guia óptico planar é constituído por duas camadas de índice n_2 , formando o “buffer”, recobrendo uma camada de índice n_1 , formando o núcleo, de espessura d . A direção de propagação ao longo do guia é considerada seguindo o eixo Oz. A Figura 2.9 mostra uma representação esquemática de um guia dielétrico planar. Os feixes de luz refletem na interface dielétrica do guia e formam um ângulo θ com este eixo. Para ocorrer o fenômeno de guiamento, o ângulo deve verificar a condição de reflexão interna total de uma interface dielétrica: $\theta < \pi/2 - \theta_c$, onde $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$ é o ângulo crítico.

Os feixes cujas direções de propagação coincidem com a direção do vetor de onda $\mathbf{k}$ das ondas eletromagnéticas, propagam-se por reflexões sucessivas nas interfaces. Os feixes com ângulos superiores ($\theta > \pi/2 - \theta_c$) refratam e saem do guia reduzindo a intensidade do feixe no guia.

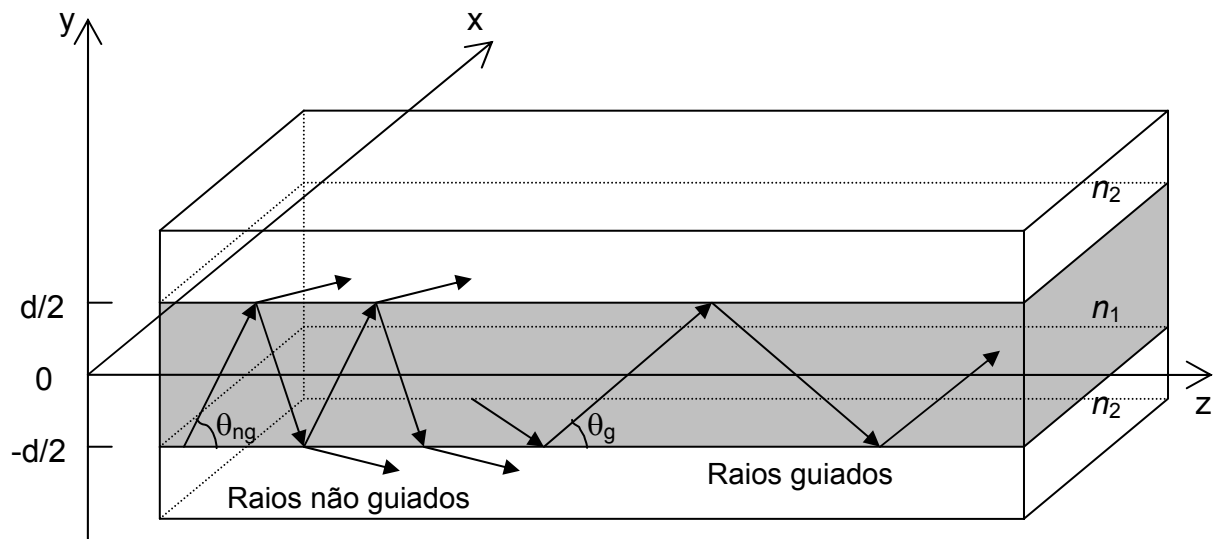


Figura 2.9 – Guia dielétrico planar [57].

2.7.3.1.1 – Modos de propagação no guia de onda dielétrico

Devido a geometria retangular do guia de onda dielétrico, os únicos modos eletromagnéticos que podem se propagar neste guia são do tipo TE (transverso elétrico) ou TM (transverso magnético) e uma parte da energia pode propagar-se no “buffer”, fora do guia, na forma de ondas evanescentes [57].

Se consideramos uma onda TE ou TM monocromática de comprimento de onda $\lambda = \lambda_0/n_1$, a velocidade de fase da onda pode ser escrita como: $v_\phi = c_1 = c_0/n_1$.

O vetor de onda $\mathbf{k}$ é caracterizado pelo seu módulo $k = n_1 k_0 = n_1 2\pi/\lambda_0$ e pela sua direção de propagação. Considerando que a direção de propagação faz um ângulo $\theta < \pi/2 - \theta_c$ com o eixo Oz, temos: $k_x = 0$; $k_y = n_1 k_0 \sin\theta$ e $k_z = n_1 k_0 \cos\theta$.

Os modos que se propagam no guia devem estar em fase após duas reflexões sucessivas para que ocorra interferência construtiva. A onda refletida duas vezes possui uma *diferença de fase* devido à diferença de caminho óptico expressa por:

$$2k_y \cdot d = \frac{2\pi n}{\lambda} 2d \cdot \sin\theta. \quad (2.26)$$

À cada reflexão a onda adquire uma defasagem suplementar ϕ_r .

Para uma onda TE, o campo elétrico é perpendicular ao plano contendo o feixe incidente e refletido. De acordo com os coeficientes de Fresnel, a defasagem na reflexão $\phi_r = \phi_s$ é dada por:

$$\text{tg}(\phi_s/2) = \left[\frac{-n_t \cdot |A|}{n_i \cdot \cos\theta_i} \right], \quad (2.27)$$

$$\text{com } A = j\sqrt{(n_i/n_t)^2 \sin^2\theta_i - 1},$$

onde θ_i é o ângulo de incidência e n_i o índice de refração do meio de incidência. As relações com os parâmetros do guia são: $\theta = \pi/2 - \theta_i$; $n_i = n_2$; $n_t = n_1$ e $\sin\theta_c = (n_2/n_1)$.

A condição de fase para um modo TE de acordo com esses argumentos são:

$$\frac{2\pi n_1}{\lambda_0} 2d \cdot \sin\theta + 2\phi_r = 2\pi m, \quad (2.28)$$

$$\text{com } \text{tg}(\phi_r/2) = \sqrt{\frac{\cos^2\theta_c}{\sin^2\theta} - 1}.$$

Através dessas duas condições, obtém-se a *equação característica* dos modos:

$$\text{tg}(\pi n_1 d \sin\theta / \lambda_0 - m\pi/2) = \sqrt{\frac{\cos^2\theta_c}{\sin^2\theta} - 1} \quad (2.29)$$

que é uma equação transcendental em função de $\sin\theta$. Os pontos de interseção das duas curvas correspondem aos ângulos dos diferentes modos, θ_m . A curva da equação acima está representada na Figura 2.10.

Os ângulos θ se situam entre 0 e $\pi/2 - \theta_c$, as componentes do vetor de onda $\mathbf{k}$ são neste caso $(k_x, k_y, k_z) = (0, n_0 k_0 \sin\theta_m, n_1 k_0 \cos\theta_m)$. A componente de $\mathbf{k}$ na direção do eixo Oz corresponde a constante de propagação do modo (β_m), cujos limites são dados por $n_1 k_0$ e $n_1 k_0 \cos(\pi/2 - \theta_c) = n_1 k_0 (n_2/n_1) = n_2 k_0$ é: $\beta_m = n_1 k_0 \cos\theta_m$ com $n_2 k_0 < \beta_m < n_1 k_0$. Esta condição constitui a condição de guiamento.

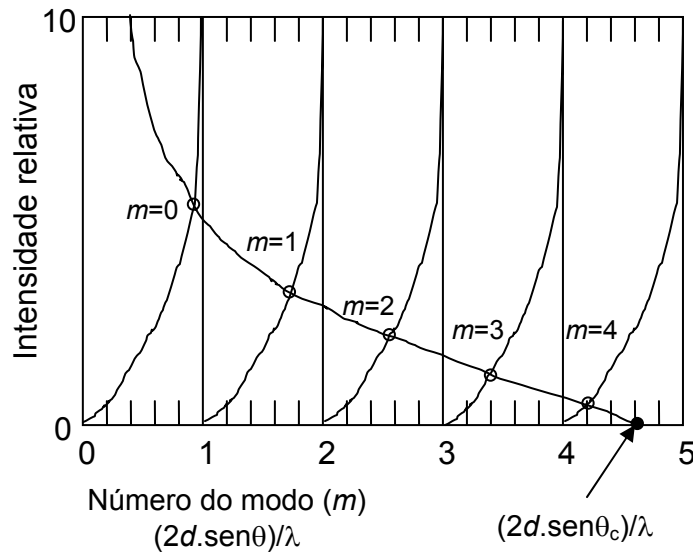


Figura 2.10 – Método gráfico de determinação dos modos à partir das condições de fase para um guia óptico [57].

O número de modos podendo se propagar corresponde ao número de interseções das funções da equação característica e é dado por:

$$M = \frac{2d \cdot \sin(\pi/2 - \theta_c)}{\lambda} = \frac{2d}{\lambda_0} AN, \quad (2.30)$$

com a abertura numérica $AN = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$.

2.7.3.1.2 – Distribuição dos campos

Os modos TE no guia são constituídos pela superposição de duas ondas planas se propagando com ângulos θ_m e $-\theta_m$ com relação à Oz e com os vetores de onda:

$$(0, \pm|k_y|, k_z) = (0, \pm n_1 k_0 \sin \theta_m, n_1 k_0 \cos \theta_m).$$

No guia a equação de onda é:

$$\Delta \cdot \mathbf{E}_x(y, z) + n_1^2 k_0^2 \mathbf{E}_x(y, z) = 0 \quad \text{e} \quad (2.31)$$

o campo elétrico será da forma:

$$\mathbf{E}_x(y, z) = A_m \cdot u_m(y) \cdot \exp(-i\beta_m z). \quad (2.32)$$

No núcleo de índice n_1 para $-d/2 \leq y \leq d/2$ teremos soluções harmônicas de amplitude pares e ímpares:

$$u_m(y) = \cos(k_y y) \text{ para } m = 0, 2, 4, \dots \text{ solução par e} \quad (2.33)$$

$$u_m(y) = \sin(k_y y) \text{ para } m = 1, 3, 5, \dots \text{ solução ímpar.} \quad (2.34)$$

O campo não se anula na interface $y = \pm d/2$ e os modos de ordem superior apresentam mais oscilações. No “buffer” a equação de propagação (ondas evanescentes) é dada por:

$$\Delta \cdot \mathbf{E}_x(y, z) + n_2^2 k_0^2 \mathbf{E}_x(y, z) = 0, \quad (2.35)$$

$$\text{que dá } \frac{d^2 u_m}{dy^2} - \gamma_m^2 \cdot u_m = 0 \text{ com } \gamma_m^2 = \beta_m^2 - n_2^2 \cdot k_0^2,$$

γ_m^2 é positivo já que $\beta_m > n_2 k_0$, portanto as soluções são funções exponenciais:

$$u_m(y) = \exp(-\gamma_m \cdot y) \text{ para } y > d/2 \text{ e } u_m(y) = \exp(+\gamma_m \cdot y) \text{ para } y < -d/2.$$

Quando m aumenta, θ_m , $\beta_m = n_1 \cdot k_0 \cos \theta_m$ e γ_m diminuem, isto mostra que os modos de ordem superior penetram mais longe no “buffer”. A distribuição dos modos e as direções dos campos para os modos TE e TM de um guia planar são ilustrados nas Figuras 2.11 e 2.12, respectivamente.

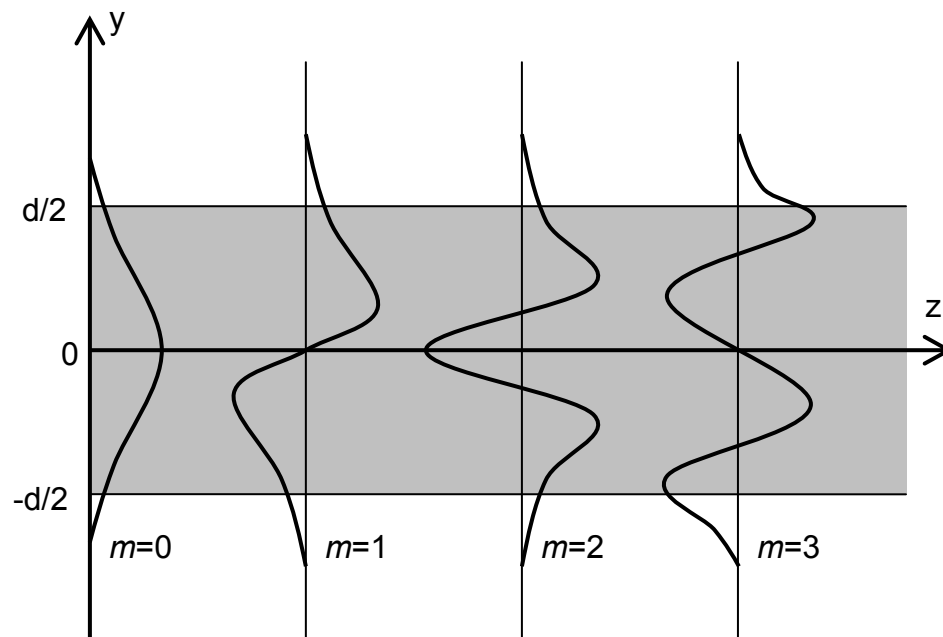


Figura 2.11 – Distribuição dos modos de um guia planar [57].

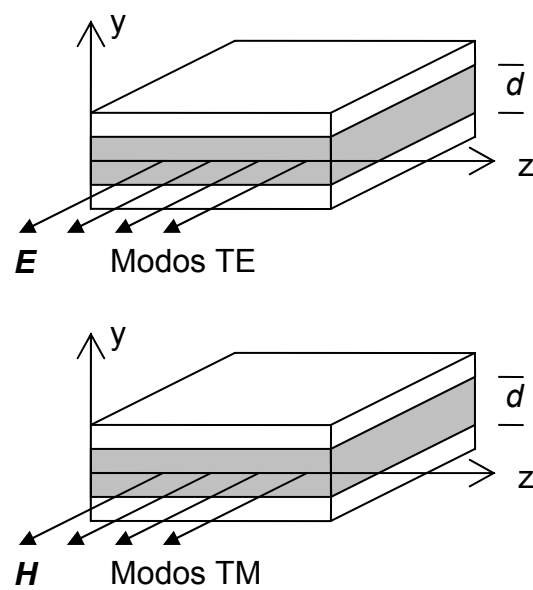


Figura 2.12 – Direções dos campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ para os modos TE e TM de um guia planar [57].

2.7.3.1.3 – Guia dielétrico retangular

O confinamento neste caso ocorre em duas direções perpendiculares à direção de propagação Oz. Generalizando os resultados do guia planar, as componentes do vetor de onda devem verificar que: $k_x^2 + k_y^2 \leq n_1^2 k_0^2 \sin^2(\pi/2 - \theta_c)$.

Isso corresponde à uma superfície no espaço dos k para os modos. O número de modos pode ser avaliado contando as superfícies elementares $(\pi/d)^2$ no interior da superfície definida pela equação acima gerando o número de modos TE ou TM:

$$M \approx (2/4)\pi \frac{[n_1 k_0 \sin(\pi/2 - \theta_c)]^2}{(\pi/d)^2} = (\pi/2) \cdot (2d/\lambda_0)^2 \cdot AN^2. \quad (2.36)$$

2.7.3.1.4 – Condições limite de guiamento num guia planar

As equações de Maxwell para campos eletromagnéticos se propagando num meio dielétrico planar de índice de refração n_1 recoberto por outros meios de índice de refração n_{2a} e n_{2b} inferiores a n_1 , possuem soluções do tipo transversos elétricos TE ou transversos magnéticos TM que são ortogonais entre si [47]. As relações de continuidade nas interfaces do campo eletromagnético transversal conduzem a seguinte equação de dispersão:

$$kd \sqrt{n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2} - \tan^{-1} \left(g_a \frac{\sqrt{\left(\frac{\beta}{k}\right)^2 - n_{2a}^2}}{\sqrt{n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2}} \right) - \tan^{-1} \left(g_b \frac{\sqrt{\left(\frac{\beta}{k}\right)^2 - n_{2b}^2}}{\sqrt{n_1^2 - \left(\frac{\beta}{k}\right)^2}} \right) = m\pi, \quad (2.37)$$

com $g_i = 1$ se $\mathbf{E}$ é paralelo à interface (TE) e $g_i = n_1^2/n_{2i}^2$ se $\mathbf{H}$ é paralelo à interface (TM). Onde $\beta = n_1 \cos \theta_g$. e $k = 2\pi/\lambda_0$, λ_0 representa o comprimento de onda no vácuo.

O valor limite da condição de guiamento de um modo corresponde ao caso onde β é igual a k multiplicado pelo máximo entre n_{2a} e n_{2b} . Isto é, n_{eff} é igual ao máximo de n_{2a} e n_{2b} . Tem-se então o corte do modo. No caso de uma estrutura simétrica e trocando β pelo

valor deduzido na equação 2.37, a espessura do modo d_m e o comprimento de onda de corte do modo λ_m são dados pelas relações:

$$d_m = \frac{m\pi}{k\sqrt{n_1^2 - n_2^2}} \quad \text{e} \quad (2.38)$$

$$\lambda_m = \frac{2d\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}{m}. \quad (2.39)$$

Um guia é dito monomodo em um comprimento de onda se um único modo guiado (TE e TM) existe neste comprimento de onda. Para uma estrutura assimétrica onde $n_{2b} < n_{2a}$, a espessura de corte é dada por:

$$d_m = \frac{m\pi + tg^{-1}\left(g_b \frac{\sqrt{n_{2a}^2 - n_{2b}^2}}{\sqrt{n_1^2 - n_{2a}^2}}\right)}{k\sqrt{n_1^2 - n_{2a}^2}}. \quad (2.40)$$

Vale ressaltar que existe uma espessura de corte para o primeiro modo guiado na estrutura assimétrica que depende da polarização da onda eletromagnética.

2.7.3.1.5 – Perdas ópticas

As perdas nos guias de onda ópticos são de natureza diversa. A primeira fonte de perda é pelo mau acoplamento proveniente da incorreta adaptação do modo entre a luz incidente e os modos de propagação do guia. Assim, a radiação inserida num guia terá sua intensidade repartida nos diferentes modos do guia além de uma percentagem perdida por reflexão na interface do guia por onde a radiação é inserida. Existem também perdas na propagação pelo guia devido a absorção e a difusão da luz. No caso de materiais transparentes, a absorção pode ser desconsiderada. No entanto, a difusão é um problema real. Existem diversas fontes que levam a difusão, como a difusão Rayleigh intrínseca, a difusão pelas inhomogeneidades do volume e a difusão devido às

interfaces e rugosidade da superfície. Portanto, os guias de onda devem ser de excelente qualidade para minimizar as perdas [47,58,59].

A maior parte dos estudos pelo método sol-gel são realizados em filmes preparados em ambiente aberto, o que permite agregar partículas de poeira aos filmes, as quais contribuem significativamente ao processo de perda. Desta forma, faz-se necessário a deposição de filmes em ambiente apropriado (“sala limpa”).

2.8 – Referências bibliográficas

- [1] D. T. Bowron, G. A. Saunders, R. J. Newport, B. D. Rainford, H. B. Senin, *Phys. Rev.* **B 53**, 5268 (1996).
- [2] P. H. Gaskell, *J. Non-Cryst. Solids* **222**, 1 (1997).
- [3] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge - England, 1997.
- [4] S. R. Elliot, *Nature* **354**, 445 (1991).
- [5] C. A. C. Feitosa, *Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema $TiO_2 - BaO - B_2O_3$* . Tese de Doutorado, IFSC/USP, São Carlos/SP - Brasil, 2004.
- [6] Y. T. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, *Physical ceramic*, John Wiley & Sons, New York - USA, 1997.
- [7] S. R. Elliot, *Physics of amorphous materials*, 2ª ed. Longman Scientific & Technical, New York - USA, 1990.
- [8] R. H. Doremus, *Glass science*, John Wiley, New York - USA, 1973.
- [9] A. C. Wrigth, R. N. Sinclair, D. I. Crimley, R. A. Hulme, N. M. Vedishcheva, B. A. Shakhmatkin, A. C. Hannon, S. A. Feller, B. M. Meyer, M. L. Royle, D. L. Wilkerson, *Glass Phys. Chem.* **22**, 268 (1996).
- [10] R. K. Brow, D. R. Tallant, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1239 (1997).
- [11] W. L. Konijnendijk, J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* **18**, 307 (1975).
- [12] S. A. Feller, *A summary of the second international conference on borate glasses, crystals and melts*, *Phys. Chem. Glasses* **41**, 211 (2000).
- [13] J. Fukunaga, R. Ota, *J. Non-Cryst. Solids* **95 & 96**, 271 (1987).
- [14] J. Fukunaga, R. Ota, M. Shiroyama, N. Yoshida, *Nippon Kag. Kaishi* **12**, 1971 (1988).
- [15] E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, *J. Molecular Structure* **247**, 1 (1991).
- [16] H. Li, L. Li, J.D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J.G. Darab, D.K. Peeler, *J. Non-Cryst. Solids* **278**, 35 (2000).

- [17] G. Wang, M. He, Z. Luo, *Mat. Res. Bull.* **26**, 1085 (1991).
- [18] Y. Ji, J. Liang, Z. Chen, S. Xie, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 444 (1991).
- [19] D. Xue, S. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 1949 (1996).
- [20] D. P. Shumov, *Phys. Chem. Glasses* **41**, 399 (2000).
- [21] C. Cascales, C. Zaldo, U. Caldino, J. García Solé, Z.D. Luo, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 8071 (2001).
- [22] E. Beregi, A. Watterich, L. Kovács, J. Madarász, *Vibrational Spectroscopy* **22**, 169 (2000).
- [23] N. I. Leonyuk, E. V. Koporulina, S. N. Barilo, L. A. Kurnevich, G. L. Bychkov, *J. Crystal Growth* **191**, 135 (1998).
- [24] J. Madarász, E. Beregi, J. Sztatisz, I. Földvari, G. Pokol, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **64**, 1059 (2001).
- [25] J. Liao, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang, *J. Crystal Growth* **267**, 134 (2004).
- [26] W. You, Y. Lin, Y. Chen, Z. Luo, Y. Huang, *J. Crystal Growth* **270**, 481 (2004).
- [27] A. Watterich, P. Aleshkevych, M.T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, E. Beregi, L. Kovács, *J. Physics: Condensed Matter* **15**, 3323 (2003).
- [28] E. Beregi, E. Hartmann, L. Malicskó, J. Madarász, *Cryst. Res. Technol.* **34**, 641 (1999).
- [29] I. Földvári, E. Beregi, R. Capelletti, A. Baraldi, A. Munoz, R. Sosa, *Radiation Effects and Defects in Solids* **158**, 285 (2003).
- [30] I. N. Chakraborty, H. L. Rutz, D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **84**, 86 (1986).
- [31] D. C. Lemesh, J. E. Shelby, *Phys. Chem. Glasses* **45**, 1 (2004).
- [32] E. L. Belokoneva, A. V. Azizov, N. I. Leonyuk, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **22**, 196 (1981).
- [33] A. A. Filimonov, N. I. Leonyuk, L. B. Meissner, T. I. Timchenko, I. S. Rez, *Krist. u. Techn.* **9**, 63 (1974).
- [34] M. Iwai, Yu. Mori, T. Sasaki, S. Nakai, N. Sarukura, Z. Liu, Yu. Segawa, H. Tashiro, *Adv. Solid State Lasers*, 76 (1995).
- [35] G. Wang, H. G. Gallagher, T. P. Han, B. Henderson, *J. Crystal Growth* **153**, 169 (1995).
- [36] D. Jaque, J. Capmany, J. G. Sole, *Opt. Eng.* **38**, 1794 (1999).
- [37] P. Dekker, Y. Huo, J. M. Dawes, J. A. Piper, P. Wang, B. S. Lu, *Opt. Commun.* **151**, 406 (1998).
- [38] P. Wang, J. M. Dawes, P. Dekker, J. A. Piper, *OSA Trends Opt. Photonics Ser.* **26**, 614 (1999).
- [39] R. E. Stone, R. C. Spitzer, S. C. Wang, *IEEE Photon. Tech. Letters* **2**, 11 (1990).

- [40] S. Amano, S. Yokoyama, H. Koyama, S. Amano, T. Mochizuki, *Rev. Laser Eng.* **17**, 48 (1989).
- [41] H. Y. P. Hong, K. Dwight, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1661 (1974).
- [42] M. J. Knitel, P. Derenbos, C. W. E. van Eijk, B. Plasteig, B. Viana, A. Kahn-Harari, D. Vivien, *Nucl. Instrum. Methods A* **443**, 364 (2000).
- [43] E. Cantelar, J. A. Munoz, J. A. Sanz-Garcia, F. Cusso, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 8893 (1998).
- [44] R. Moncorgé, L.D. Merkle, B. Zandi, *MRS Bul.* **24**, 21 (1999).
- [45] S. J. L. Ribeiro, *Vidros e materiais obtidos via processos sol-gel*, Livre Docência em Química Inorgânica, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 1999.
- [46] I. N. Levine, *Quantum chemistry*, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1991.
- [47] P. Jenouvrier, *Relations entre Propriétés Spectroscopiques et Microstructurales de Couches Minces de Titanates de Terres Rares Elaborés par Sol-Gel et Intégration dans des Dispositifs Actifs*, Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França, 2003.
- [48] R. M. Eisberg, R. Nesnick, *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, Trad. P. C. Ribeiro, Campus, Rio de Janeiro - Brasil, 1979.
- [49] D. Garcia, M. Faucher, *Crystal field in non-metallic (rare earth) compounds* In: K. A. Gschneidner, L. Eyring (Ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* Vol. 21, Elsevier Science, Amsterdam, p. 263, 1995.
- [50] F. Auzel, *Contribution à l'étude spectroscopique de verres dopés avec Er^{3+} pour obtenir l'effet laser*, *Annales des télécommunications* **24**, 199 (1969).
- [51] B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127**, 750 (1962).
- [52] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [53] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Applied Optics* **2**, 675 (1963).
- [54] D. Dangoise, D. Hennequin, V. Zehnlé, *Les Lasers*, Dunod, 2^a ed., Paris - França, 2004.
- [55] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- [56] S. E. Miller, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-8**, part 2, 199 (1972).
- [57] Z. Toffano, *Optoélectronique: Composants Photoniques et Fibres Optiques*, Ellipses Édition Marketing S.A., Paris - França, 2001.
- [58] R. R. Gonçalves, *Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos*, Tese de Doutorado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2001.
- [59] A. J. Barbosa, *Preparação de guias de onda planares e canais para óptica integrada*, Dissertação de Mestrado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2006.

CAPÍTULO 3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta de forma resumida as duas rotas químicas utilizadas na síntese das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos de composição $(1-x)Y_2O_3 - xEr_2O_3 - (1,5+y)Al_2O_3 - (2+z)B_2O_3$, com x variando de 0,01 a 0,5, e y e z entre 0 e 0,25. Será também apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização das amostras na forma de pó e de filmes finos.

3.1 – Métodos químicos de preparação dos materiais na forma pó e filmes finos

Atualmente, uma larga gama de métodos químicos vem sendo utilizados na obtenção de materiais, principalmente os materiais óxidos. Nesse trabalho de tese, fizemos uso de dois diferentes métodos químicos, o método dos precursores poliméricos e o método sol-gel. Inicialmente, faremos a apresentação do método dos precursores poliméricos que tem sido pouco utilizado na obtenção de filmes com aplicações na área de óptica apesar do primeiro trabalho citando a utilização deste método na síntese de pós-cerâmicos ferroelétricos ter sido publicado a quase 40 anos. Em seguida, apresentaremos o método sol-gel, método tradicional que é amplamente conhecido pela comunidade científica que trabalha na síntese de filmes finos com aplicação em óptica.

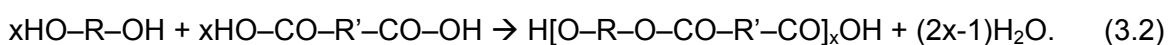
3.1.1 – O método dos precursores poliméricos

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 [1].

Um exemplo representativo desse método é o método Pechini [2]. 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. Um exemplo da reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diálcool é dada por:



O produto dimérico resultante do éster contém um grupo hidroxila do álcool (–OH) no final esquerdo da cadeia e um grupo do ácido carboxílico (–COOH) no final direito da cadeia. Assim, este produto dimérico pode reagir com outro ácido dicarboxílico e depois com outro diálcool para formar um tetrâmero. Este tipo de reação ocorre em sequência levando a uma molécula polimérica:



De fato, a patente original do método Pechini [2] menciona a formação de uma resina polimérica produzida através de reações de poliesterificação entre complexos de quelatos metálicos usando ácidos alfa-hidroxi-carboxílicos, ácidos cítrico e málico, e um poliálcool como o etilenoglicol. No método Pechini, o ácido cítrico (AC) é o agente quelante e o etilenoglicol (EG) o agente polimerizante [3] e é um par amplamente usado nesta rota. Isto é mais bem compreendido quando 3 aspectos são levados em conta [1]:

- muitos dos íons metálicos exceto cátions monovalentes formam complexos muito estáveis de quelatos metálicos com (AC);

- tais complexos metal-AC formados podem ser estabilizados com EG uma vez que o EG possui duas hidróxilas ($-\text{OH}$) funcionais com alta afinidade de complexação com íons metálicos.
- Sucessivas reações de esterificação podem ocorrer entre AC e EG para formar um poliéster (resina), uma vez que AC contém 3 grupos $-\text{COOH}$ em cada molécula e EG contém 2 grupos $-\text{OH}$ em cada molécula.

Em trabalhos anteriores, realizados em nosso grupo de pesquisa, foi demonstrado que o elemento químico boro não possui complexação satisfatória com o par, AC e EG [4,5]. Demonstrou-se que a substituição de etilenoglicol por sorbitol ($\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$) promove uma excelente incorporação do boro na rede polimérica, impedindo a sua segregação e volatilização em baixas temperaturas.

Nossa escolha inicial por este método se deve ao fato de ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós de diversos óxidos policatiônicos como também na obtenção de filmes finos [3,5,6,7].

3.1.2 – O método sol-gel

O processo sol-gel, com suas inúmeras variações, vêm sendo amplamente utilizado na obtenção de amostras na forma de pó e filmes finos. Esse método é considerado um método de deposição apropriado principalmente do ponto de vista de controle preciso da composição e da relativa facilidade e simplicidade na deposição de filmes [8].

O método sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional. Após a transição, a rede sólida permanece porosa e permeada pela fase líquida [9].

Para a obtenção de filmes finos, o processo sol-gel consiste basicamente na síntese de uma rede inorgânica a partir de reações químicas à baixa temperatura

(geralmente a temperatura ambiente). Este processo envolve a preparação de um sol coloidal ou polimérico, o qual é depositado sobre um substrato. A rápida razão de evaporação durante o espalhamento do sol sobre o substrato conduz a transformação num gel na forma de filme fino que após a pirólise e densificação, transforma-se em um filme fino óxido.

A obtenção de materiais pelo método sol-gel é fortemente influenciada por alguns parâmetros físico-químicos como por exemplo: o pH, a temperatura, a concentração, o tipo de precursor e a razão molar entre eles. A química do método sol-gel está baseada em reações de polimerização que dependem do tipo de precursor usado. Define-se duas rotas de preparação de géis [10]:

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

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

As reações químicas envolvidas no método sol-gel podem ser descritas da seguinte forma [9]:

- Hidrólise do precursor

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

- Protonação de oxo-íons aniônicos:



- Deprotonação de aquo-íons catônicos:



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



- Reações de condensação

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

- Olação:



- Oxolação:



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

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

Em muitos casos, as reações representadas acima ocorrem simultaneamente, podendo entretanto ser controladas pela adição de agentes complexantes como a acetilcetona, permitindo obter um sol estável que pode ser utilizado por um longo período de tempo [11,12] para a deposição de filmes.

3.1.2.1 – Principais precursores utilizados no método sol-gel

Os melhores materiais precursores na preparação de materiais são os alcóxidos metálicos devido a sua alta reatividade química e pureza [13]. Todos os metais formam alcóxidos cuja fórmula é dada por : $M(OR)_n$, onde M é um metal com estado de valência n e R é um radical alquila C_mH_{2m+1} (sendo m um número inteiro).

Todos os alcóxidos metálicos com excessão dos alcóxidos de silício e fósforo, hidrolisam rapidamente para o correspondente hidróxido que se converte em óxido através da reação de condensação (Eq. 3.8 e 3.9). O álcool que surge como subproduto da reação de hidrólise é facilmente removido através da volatilização. Uma vez que o óxido resultante é insolúvel neste solvente, a água resultante da reação de condensação pode ser eliminada por filtração.

Existe também uma classe limitada de compostos conhecidos como alcóxidos duplos [14]. Este contém 2 diferentes metais no mesmo composto metal-orgânico e tem a seguinte fórmula geral:



onde M^1 e M^2 (são metais distintos e x, y e z são números inteiros).

Os alcóxidos duplos têm a vantagem de não serem somente voláteis, mas de reterem a estequiometria molecular exata entre os metais [15]. Estes precursores podem ser particularmente úteis na preparação de materiais multicomponentes, especialmente quando as taxas de hidrólise e condensação dos componentes individuais são bastante diferentes.

Para alguns metais, o uso do alcóxido é inconveniente devido a dificuldades de preparação ou altos custos, assim, materiais precursores alternativos devem ser encontrados. Os sais metálicos são uma fonte alternativa nestes casos, uma vez que eles se convertem facilmente em óxidos por decomposição térmica ou oxidativa, são bastante solúveis em solventes orgânicos e podem ser obtidos com alto grau analítico. Os sais de ácidos orgânicos tais como os acetatos, os citratos e os tartaratos são candidatos em potencial. Os nitratos são os únicos sais inorgânicos convenientes porque outros como os cloretos ou sulfatos são termicamente mais estáveis e podem dificultar a remoção do ânion [15].

As rotas sol-gel envolvendo sais são mais complexas que aquelas com alcóxidos porque as reações de hidrólise dos últimos são mais facilmente realizadas que as degradações térmicas ou oxidativas requeridas para os primeiros [15].

Outra classe de precursores cujo uso tem sido bastante difundido no método sol-gel de sistemas híbridos são as suspensões coloidais. Estas são convenientes devido aos tamanhos de partículas pequenos e ótima dispersão permitindo uma boa homogeneidade e temperaturas de densificação mais baixas que as encontradas nos processos convencionais. Em particular, citamos as suspensões coloidais de sílica estabilizadas ácida ou basicamente.

As classes dos precursores citadas acima se combinam de diversas formas para a preparação de materiais multicomponentes. Um dos principais parâmetros que varia nas combinações possíveis é o grau de reatividade das mesmas. As principais combinações são:

- A mistura alcóxido-alcóxido é a combinação de maior reatividade;
- As misturas alcóxido-sal metálico e alcóxido-suspensão coloidal constituem numa combinação de nível médio de reatividade; e
- A mistura de suspensões coloidais é considerada uma combinação de menor nível de reatividade.

A escolha do método sol-gel também se deve ao fato desse ter sido utilizado com sucesso na obtenção de pós-amorfos e cristalinos de diversos óxidos policatiônicos como também na obtenção de filmes finos [16-20].

3.2 – Materiais e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho

Utilizando o método dos precursores poliméricos, foi possível obter resinas estáveis rapidamente. Entretanto, no caso do método sol-gel, a fim de se obter soluções estáveis, foi necessária à realização de uma grande quantidade de ensaios variando o tipo do composto precursor, a quantidade e os tipos de solventes e agentes complexantes/polimerizantes e quantidade de água para a pré-hidrólise.

Foram então preparadas soluções das seguintes composições químicas (% em mol):

- 1) $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB)
- 2) $Y_{0,98}Er_{0,02}Al_3(BO_3)_4$ (BAER02)
- 3) $Y_{0,95}Er_{0,05}Al_3(BO_3)_4$ (BAER05)
- 4) $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (BAER10)
- 5) $Y_{0,7}Er_{0,3}Al_3(BO_3)_4$ (BAER30)
- 6) $Y_{0,5}Er_{0,5}Al_3(BO_3)_4$ (BAER50)
- 7) $ErAl_3(BO_3)_4$ (EAB)
- 8) $Y_{0,8}Yb_{0,1}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (BAERYB10)
- 9) $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_{3,5}B_4O_{12,675}$ (BA35ER) = $Al_3Y_{0,9}Er_{0,1}(BO_3)_4 + 6,25\% Al_2O_3$
- 10) $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_{3,2}B_4O_{12,3}$ (BA32ER) = $Al_3Y_{0,9}Er_{0,1}(BO_3)_4 + 2,50\% Al_2O_3$
- 11) $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3B_{4,2}O_{12,3}$ (B42AER) = $Al_3Y_{0,9}Er_{0,1}(BO_3)_4 + 2,50\% B_2O_3$
- 12) $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3B_{4,5}O_{12,675}$ (B45AER) = $Al_3Y_{0,9}Er_{0,1}(BO_3)_4 + 6,25\% B_2O_3$

Para uma maior facilidade na descrição dos resultados, as denominações da composição (por exemplo BAER30) serão adicionadas ao final às letras -PP (precursores poliméricos) e as letras -SG (sol-gel).

3.2.1 – Preparação das resinas através do método dos precursores poliméricos

As soluções citrato foram preparadas utilizando o nitrato de alumínio, de érbio, de ítrio e o ácido bórico. Sorbitol e ácido cítrico foram utilizados como agentes de polimerização e na complexação do processo. A razão molar do ácido cítrico:metal (AC:Me) foi de 1 :1 ou 3:1 e a razão entre o ácido cítrico:sorbitol foi fixada em 3:2 (razão em massa). A preparação por este método consistiu em formar o citrato de érbio e ítrio pela dissolução dos nitratos de érbio e ítrio em uma solução aquosa de ácido cítrico (~80 °C). Após a homogeneização dos citratos de érbio e ítrio, adicionou-se o nitrato de alumínio ficando sob agitação e aquecimento por aproximadamente 15 minutos. A esta solução, foi adicionada uma segunda solução aquosa constituída de sorbitol e ácido bórico. O sorbitol foi adicionado para promover a polimerização do citrato pela reação de poliesterificação obtendo assim uma solução transparente. Com aquecimento contínuo a 80 °C, a solução tornou-se mais viscosa sem apresentar qualquer separação de fase visível ao olho humano. Essa solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 120 °C com o objetivo de evaporar o excesso de água e para o ajuste da viscosidade para a deposição de filmes. Devido a sua alta estabilidade, a secagem das resinas não exigiu um controle de atmosfera ou da temperatura. Após tratamento térmico adequado da resina para a decomposição e pirólise do polímero, esta pôde ser utilizada diretamente na obtenção da amostra na forma de pó.

3.2.2 – Preparação dos sóis através do método sol-gel

As soluções preparadas através do método sol-gel foram obtidas utilizando diferentes precursores:

- para o alumínio: acetilacetato de alumínio ($\text{Al}(\text{acac})_3$, Aldrich 99%), nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Prolabo 98%) e s-butoxido de alumínio ($\text{Al}(\text{O}i\text{Bu})_3$, Strem 98%);
- para o boro: tri-etoxido de boro ($\text{B}(\text{OEt})_3$, Strem >98%), tri-i-propoxido de boro ($\text{B}(\text{OPr}^i)_3$, Strem 98%) e tri-n-butoxido de boro ($\text{B}(\text{O}n\text{Bu})_3$, Strem 99%);
- para o ítrio e o érbio: acetatos, nitratos e cloretos de ítrio e érbio: acetato de ítrio bihidratado ($\text{Y}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%), nitrato de ítrio hexahidratado ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%), cloreto de ítrio hexahidratado ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%), acetato de érbio bihidratado ($\text{Er}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%), nitrato de érbio pentahidratado ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.9%) e cloreto de érbio (ErCl_3 , Aldrich 99.9%).

Ácido acético (AcOH , Fischer 99.7%), etanol (EtOH , Riedel-de Haen 99.8%), ácido propiônico (PropAc , Merck 99%), acetil acetona (AcacH , Aldrich 99%), metanol, isopropanol, butanol, 2-methoxi-etanol, etil acetato e 2-butanona foram utilizados como solventes e agentes complexantes para o processo.

Uma certa quantidade de água (0 - 15 moléculas de H_2O para 8 elementos (metais+boro) em solução) foi utilizada para promover a pré-hidrólise dos alcóxidos metálicos e ácido nítrico foi utilizado para ajustar o pH com a finalidade de prevenir a precipitação da solução (processo de peptização da solução). Foram realizadas várias combinações entre os precursores acima mencionados sendo que muitas dessas combinações deram origem a soluções muito instáveis. As soluções contendo acetilacetato de alumínio, tri-i-propóxido de boro e nitratos de ítrio e érbio com ácido propiônico e etanol mostraram-se bastante estáveis e portanto promissoras para a obtenção de filmes com boas qualidades ópticas.

A preparação das soluções sol-gel foi realizada em uma câmara seca com atmosfera de nitrogênio e/ou argônio. A etapa inicial da síntese consistiu na mistura dos pós-precursores dentro de frascos de 60 – 100 ml seguida da adição dos solventes e dos precursores líquidos (alcóxidos). Em seguida, os frascos foram lacrados e colocados em uma estufa à 80 °C durante duas horas para dissolução e homogeneização. Após a adição de água para a pré-hidrólise, as amostras foram recolocadas na estufa por mais 1

hora. Após este processo, as amostras foram filtradas com membranas de 0,2 μm de porosidade e estocadas à 25 °C em frascos lacrados.

Em uma segunda etapa do trabalho, essa rota foi modificada preparando-se simultaneamente duas soluções: uma dos precursores dopantes (Y, Er e/ou Yb) dissolvidos com parte dos solventes e outra dos formadores vítreos (Al e B) dissolvidos com a parte restante dos solventes. Após a dissolução a 80 °C em estufa por duas horas, ambas soluções foram misturadas e recolocadas na estufa por 1 hora, e finalmente, foi adicionada água para a pré-hidrólise e mantida na mesma estufa por 1 hora. Finalmente, após resfriamento à 25 °C, as amostras foram filtradas e estocadas.

3.2.3 – Preparação dos géis, das resinas, das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos

Com o objetivo de auxiliar a síntese dos filmes finos e descrever as reações químicas que ocorreram durante a preparação do composto estudado, inicialmente, foram caracterizadas amostras na forma de pó obtidas a partir da secagem e calcinação dos géis e das resinas poliméricas sintetizados por ambos métodos. Realizaram-se estudos dos processos de decomposição dos géis e resinas bem como medidas de estabilidade térmica da fase amorfa, determinação das fases cristalinas, obtenção e otimização do processo na obtenção da fase cristalina $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Com o intuito de obter filmes finos formados por monocamadas mais espessas que as comumente obtidas através do método sol-gel (de 18-53 nm [21-23]), desenvolveu-se um estudo sobre a estabilidade térmica das soluções sol-gel à 25°C e à 80°C. As resinas foram mantidas dentro de frascos completamente abertos ou seja, em constante contato com o ar e umidade, ou em frascos com apenas dois orifícios circulares de 0,7 mm de diâmetro cada de maneira a permitir que a hidrólise e a secagem ocorressem de forma lenta.

A obtenção de filmes finos homogêneos e transparentes através do método sol-gel exigiu a otimização na síntese das soluções precursoras de forma que essas estivessem livres de precipitados e fossem estáveis por um período de tempo relativamente longo. O aumento da estabilidade da solução precursora permitiu a deposição de filmes na forma de multicamadas até que a espessura exigida para sua utilização como guia de onda ou amplificador óptico planar fosse alcançada. Além disso, a alta estabilidade do sol permitiu que a transformação em gel ocorresse de forma controlada sem que houvesse separação de fase ou precipitação. No caso de resinas obtidas via método dos precursores poliméricos, a alta estabilidade da mesma também proporcionou a obtenção de materiais homogêneos.

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram lavados com detergente (Argos, Surfactante aniônico biodegradável), enxaguados em água deionizada e imersos em água régia (solução de $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) durante 5 minutos na seguinte proporção molar: $16\text{HNO}_3 : 28\text{HCl} : 56\text{H}_2\text{O}$. Após este processo, foram novamente enxaguados abundantemente com água deionizada, enxaguados com álcool etílico e secados com jato de ar seco.

A viscosidade das soluções foi avaliada à 25 °C no equipamento Brookfield (modelo DV-III). A viscosidade das soluções sol-gel foram ajustadas por secagens à 80 °C entre 30 a 120 minutos. No caso das resinas obtidas pelo método dos precursores poliméricos, a viscosidade foi ajustada pela adição ou evaporação de água até que valores entre 10 e 30 mPa.s fossem atingidos.

Os filmes foram depositados pela técnica de “spin-coating” sobre substratos de sílica, silício monocristalino (111) ou vidro comum (lâmina de microscópio) apresentando um polimento óptico. Uma velocidade de rotação de 1500 – 3300 rpm foi aplicada durante 5 ou 30 segundos. Após a deposição, os filmes foram colocados sobre uma placa aquecida à aproximadamente 80°C por 30 minutos para a evaporação do solvente. Posteriormente, os filmes foram tratados termicamente à 400 °C por 2 horas com taxas de aquecimento de 1°C/min ou 2°C/min para a eliminação da maior parte do material

orgânico. Em seguida, foram submetidos a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas entre 500°C e 700°C por 2 horas com razões de aquecimento e resfriamento de 2 ou 5°C/min.

Devido à espessura final de cada camada ser relativamente baixa (80-100 nm), foram depositadas de 5 a 10 camadas. Após a deposição de cada camada, realizaram-se os tratamentos térmicos mencionados anteriormente. Ao final do processo de deposição das multicamadas, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico final entre 740°C e 850°C.

3.3 – Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1 – Caracterização das amostras na forma de pó

Após a gelificação dos sóis à 25°C ao ar ou à 80°C em estufa e secagem das resinas a 80 °C, realizou-se a calcinação dos géis e resinas secas à 400°C/24h e/ou 700°C/24h com taxa de aquecimento de 5°C/min para a pirólise dos compostos orgânicos. Em seguida, as amostras foram moídas em almofariz de ágata e caracterizadas pelas seguintes técnicas:

3.3.1.1 – Técnicas de análise térmica

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

A técnica de DSC é uma técnica que registra o fluxo de energia necessária para estabelecer uma diferença de temperatura igual a zero entre uma amostra a ser analisada e um material de referência. O material de referência pode ser um material

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

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

Neste trabalho empregaram-se as técnicas de análise térmica descritas anteriormente para identificar os eventos térmicos que ocorrem nos materiais durante o processo de síntese. A partir de géis secos calcinados e moídos estudaram-se as reações iniciais e finais de decomposição e formação de fases cristalinas das amostras por DSC e DTA (equipamento Netzsch, 404 S). As reações que ocorrem no intervalo de 50°C a 1000°C foram analisadas por DSC e de 1000°C à 1400°C por DTA. As condições de análises foram as seguintes : razão de aquecimento de 1 à 20°C/min, atmosfera de oxigênio (fluxo de 80 ml/min), massa da amostra de 30 mg, cadinhos de alumina para referência e porta-amostra e alumina pura na forma de pó como material de referência. A perda de massa dos géis, resinas e pós-calcinados foram medidas através da técnica de TG no intervalo entre 50°C à 990°C em uma termobalança com cadinho de alumina (Netzsch, controlador TASC414/3 e célula TG209) sob um fluxo contínuo de oxigênio (80 ml/min) com uma razão de aquecimento de 2 °C/min.

3.3.1.2 – Técnica de difração de raios X (XRD)

Na determinação do início do processo de cristalização e das fases que cristalizam durante os tratamentos térmicos realizou-se medidas de difração de raios X com incidência rasante (GIXRD) em função da temperatura. Foi utilizado um sistema de difração montado no próprio laboratório (“Laboratoire de Cristallographie”) contendo um detector sensível à posição (PSD) da marca Inel. Nos experimentos utilizou-se a linha K_{α} do Fe ($\lambda = 1,936 \text{ \AA}$) (34 KV / 25 mA), ângulo de incidência fixo em 2 graus, fenda de divergência com abertura de 2 mm, fenda de recepção igual a 0,6 mm e um monocromador plano de grafite.

A técnica de GIXRD foi também utilizada no estudo do processo de cristalização das amostras na forma de filmes finos.

As fases cristalinas presentes nos pós tratados termicamente à diferentes temperaturas foram analisadas utilizando um difratômetro Siemens D5000 operando por transmissão na geometria θ - 2θ , com a linha K_{α} Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) (40 kV / 50 mA), filtro de níquel e monocromador de grafite. Os padrões de difração foram coletados em temperatura ambiente no intervalo de 10 a 60 graus, passo de 0,016 graus e varredura de 1,25 graus por minuto.

Uma vez que as reflexões da fase YAB são muito próximas das da fase EAB, existiu a necessidade de coletar difratogramas de raios X com boa resolução de pós da fase $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ para que pudesse ser tratada segundo o formalismo do refinamento estrutural através do método de Rietveld. Essas medidas tinham como objetivo avaliar se as amostras YAB dopadas são soluções sólidas ou mistura de fases (segregação em YAB e EAB).

Os difratogramas de raios X foram coletados no difratômetro D8 do “Laboratoire de Cristallographie” na geometria θ - 2θ por transmissão à temperatura ambiente, com radiação $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, intervalo de varredura 10 – 80, passo de 0,015 graus e

contagens de 29 segundos/passos. Durante a coleta dos dados, fez-se a rotação da amostra em torno do eixo paralelo ao vetor de propagação da radiação incidente com a finalidade de reduzir os efeitos de orientação preferencial e desta forma garantir a aleatoriedade da amostra.

A análise qualitativa de fases cristalinas foi realizada utilizando o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA). O método de Rietveld [24,25] foi empregado no estudo quantitativo do sistema YAB/EAB, bem como para o refinamento dos parâmetros de cela unitária, posições atômicas e estequiometria. No refinamento pelo método de Rietveld, utilizou-se o programa computacional FullProf [26].

3.3.1.3 – Técnica de espectroscopia Raman

Com o objetivo de se estudar a estrutura a curta distância dos materiais amorfos ou cristalinos, medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas.

Neste trabalho, espectros Raman não-polarizados foram medidos em um espectrômetro micro-Raman (sistema Renishaw R2000) na geometria de retro-espalhamento. Amostras na forma de pós foram excitadas usando a linha $\lambda = 632,8$ nm do laser de He-Ne. Espectros Raman foram coletados entre 600 e 1700 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} .

3.3.1.4 – Técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Na espectroscopia vibracional na região do infravermelho, diferentemente do espalhamento Raman, só ocorre absorção se o fóton incidente possuir a mesma frequência de vibração da molécula. Porém, ambas as técnicas fornecem informações

complementarem sobre a estrutura a curta distância do material estudado. A técnica FT-IR (“Fourier Transform Infra-Red”) no modo de transmissão foi empregada com o objetivo de avaliar as mudanças estruturais à medida que o composto amorfo cristaliza-se. Além disso, essas medidas permitiriam realizar uma análise comparativa da estrutura dos materiais produzidos por ambos métodos químicos.

Nas medidas de FT-IR utilizaram-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) contendo o material de estudo. Para preparar tais pastilhas, fez-se a mistura num almofariz ágata das amostras na forma de pó com KBr de alta pureza, previamente seco à 200 °C, e a prensagem num sistema manual da Thermo Nicolet. Os espectros foram obtidos no espectrômetro FT-IR da Thermo Nicolet (modelo NEXUS-470) na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.3.1.5 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de alta resolução (FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (SEM e FEG) foi empregada para avaliar a evolução nano e microestrutural das amostras na forma de pó previamente calcinado e cristalizado em diferentes temperaturas obtidos pelos dois métodos de síntese.

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) utilizado foi o JEOL (modelo 840 A) equipado com um micro-analizador dispersivo da energia de raios X (EDX), operando entre 10 e 35 kV. A varredura de alta resolução foi realizada no microscópio eletrônico de alta resolução FEG-VP da Zeiss (modelo Supra 35) operando a 3 kV

3.3.2 – Caracterização das amostras na forma de filmes finos

As amostras na forma de filmes finos obtidas tanto pelo método sol-gel quanto pelo método dos precursores poliméricos foram caracterizadas através das seguintes técnicas:

3.3.2.1 – Medidas da espessura

A medida de espessura dos filmes foi realizada em um perfilômetro Dektak 32, Veeco. Este equipamento possui uma ponta de diamante que percorre parte do substrato e do filme registrando o perfil da borda do filme em relação ao substrato. A diferença entre a superfície do filme e a do substrato fornece a espessura da camada depositada. Como filmes obtidos por “spin-coating” de soluções químicas possuem toda a superfície do substrato coberta pela solução, é necessário que se faça uma ranhura em uma das extremidades do filme.

3.3.2.2 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de alta resolução (FEG)

O uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM e FEG) permitiu verificar a existência de microporosidades e trincas na superfície de filmes obtidos por ambos os métodos e assim determinar a melhor rota de síntese e a melhor razão de aquecimento. Estas técnicas foram também utilizadas na determinação das mudanças nano e microestruturais nos filmes em função das temperaturas de tratamento térmico bem como na composição química e espessura dos filmes. As medidas foram realizadas nos microscópios citados anteriormente, ver item 3.3.1.5.

3.3.2.3 – Técnica de microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM) é uma importante ferramenta no estudo da superfície de filmes finos. Com esta técnica é possível obter imagens tridimensionais da superfície do material com resolução em escala nanométrica.

A rugosidade e a morfologia da superfície dos filmes foram analisadas através da técnica de AFM utilizando o equipamento NanoScope IIIa da Digital operando no modo não-contato. Foi possível também medir o tamanho médio de grãos de filmes previamente sinterizados utilizando os programas computacionais “Nanoscope III” versão 5.12b43 da Digital e “WSxM” versão 1.2 da Nanotec Electronica S.L.

3.3.2.4 – Técnica de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Filmes finos depositados sobre substratos de silício (111) foram analisados através da técnica FT-IR com o objetivo de estudar a evolução estrutural com relação aos tratamentos térmicos aplicados. Foi utilizado um espectrometro Nicolet no modo de refletância difusa (DRIFT). Os espectros foram coletados entre 1700 e 960 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} . Estas medidas foram realizadas sobre substratos de silício com o objetivo de eliminar a contribuição dos modos vibracionais da sílica nos espectros do material em estudo.

A técnica FTIR foi também empregada na determinação do teor de hidroxilas (radicais –OH) nos filmes em função da temperatura de tratamento térmico. Tais radicais causam a redução da amplificação óptica por transferência de energia não-radiativa para a rede na forma de fônons, causando aquecimento e portanto a supressão da luminescência.

Os espectros FT-IR foram coletados em um espectrofotômetro Nicolet (Modelo Impact 410) no modo de transmissão. Neste caso, as medidas foram realizadas em filmes sobre substratos de sílica no intervalo de 3600 a 2400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} .

A concentração relativa de radicais –OH pode ser expressa pelo coeficiente de absorção, α_{OH} [27]:

$$\alpha_{OH} = \frac{[-\ln(T_{3330}/T_{3600})]}{d}, \quad (3.11)$$

onde T_{3330} e T_{3600} correspondem à percentagem de radiação transmitida em 3330 e 3600 cm^{-1} , respectivamente, e d é a espessura do filme fino. A medida em T_{3600} serve como a transmissão de referência (“background”) que incluem as perdas pela reflexão Fresnel.

3.3.2.5 – Técnica de espectroscopia de transmissão nas regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo

Com a finalidade de determinar a porcentagem de transmitância na região do infra-vermelho em $\lambda = 980 \text{ nm}$ (comprimento de onda do laser de diodo usado como fonte excitação dos íons Er^{3+}) e em 1530 nm (região em que ocorre a emissão luminescente dos íons Er^{3+} devido a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ [28,29]). Espectros de transmissão nas regiões do ultravioleta ao infravermelho próximo (200 – 2000 nm) foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer (Modelo Lambda 9), com razão de aquisição de 240 nm min^{-1} e resolução de 0,2 nm. Nas medidas de transmitância, a intensidade detectada corresponde à intensidade do feixe que passou através do filme depositado sobre substrato de sílica tendo como referência o ar. A incidência do feixe foi perpendicular à superfície da amostra.

Utilizando-se o método da “envoltória” [30,31], foi possível obter a dispersão do índice de refração em diferentes comprimentos de onda e da espessura dos filmes finos. O método da “envoltória” leva em consideração as franjas que aparecem no espectro de transmissão devido aos efeitos de interferência da luz entre as interfaces ar-filme e filme-substrato. O método da “envoltória” utiliza a transmitância máxima e mínima nos comprimentos de onda onde ocorrem os máximos ou os mínimos de interferência para obter o índice de refração do filme. É necessário conhecer o valor do índice de refração do substrato para estes comprimentos de onda. A expressão utilizada neste método foi

deduzida por Manifacier *et al.* [31] e posteriormente modificada por Peng *et al.* [32], que pode ser escrita por:

$$n_f = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (3.12)$$

onde

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

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

A espessura pode ser obtida pela expressão:

$$d = \frac{(\lambda_1 \cdot \lambda_2)}{2[n_f(\lambda_1)\lambda_2 - n_f(\lambda_2)\lambda_1]}, \quad (3.13)$$

da qual $n_f(\lambda_1)$ e $n_f(\lambda_2)$ são os índices de refração do filme para dois máximos ou mínimos adjacentes, em λ_1 e λ_2 .

Na dedução das expressões acima citadas, foram feitas algumas aproximações e considerações dentre as quais de que os filmes são isolantes e que possuem uma fraca absorção e que a transmissão ocorre através de um filme simples e homogêneo com espessura uniforme sobre um substrato semi-infinito e transparente. Mais detalhes podem ser obtidos nas referências [31] e [32].

3.3.2.6 – Técnica de espectroscopia “m-line”

A espectroscopia “m-line” [33], também conhecida como técnica de acoplamento de prisma, permite determinar o índice de refração, a espessura e o número de modos de propagação de um filme. É possível ainda, para guias de onda multimodais (3 ou mais modos guiados) obter um perfil de índice de refração, onde se tem a distribuição do índice de refração ao longo da espessura do filme [34].

A técnica baseia-se na injeção de luz em um guia de onda através do acoplamento por um prisma. A Figura 3.1 ilustra de uma forma esquemática simples o acoplamento de luz através de um prisma.

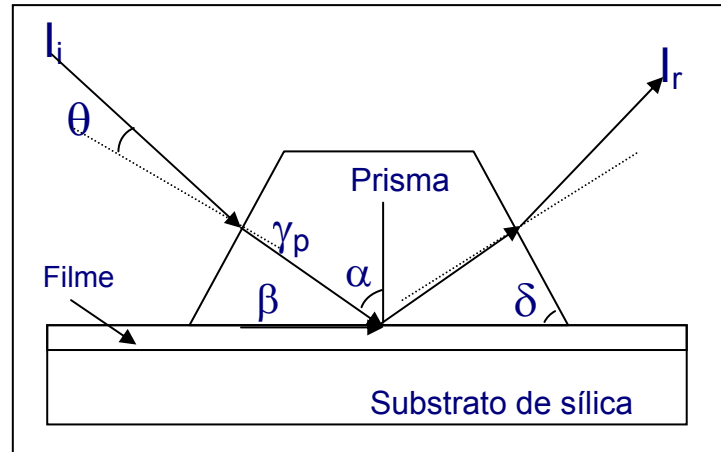


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do acoplamento de luz no filme.

Ao variar o ângulo de incidência da luz sobre o prisma, têm-se diferentes trajetórias do feixe de luz que seguirá a lei de refração de Snell. Para que ocorra reflexão total na interface prisma/filme, o índice de refração do prisma (n_p) deve ser superior ao do filme (n_f). Portanto, para excitar seletivamente os modos de propagação no guia, basta variar o ângulo de incidência da luz na interface prisma/filme, o que equivale a variar todo o conjunto prisma/filme/substrato. Ao variar o ângulo de incidência da luz na interface prisma/filme, ocorrerá o acoplamento efetivo de luz no guia em determinados ângulos devido a onda evanescente que se propaga na região entre o prisma e o filme. Em tal ângulo, ocorrerá o fenômeno de reflexão interna total no guia de onda conduzindo ao guiamento da luz.

A interface prisma/filme é constituída na maioria dos casos por ar, cuja camada de ar é reduzida por meio de um pistão. Além disso, esta região pode ser preenchida com um líquido, também chamado de “líquido de índice”, de alto grau de pureza e índice de refração bem estabelecido, devendo ser menor que os índices do prisma e do filme.

Na espectroscopia “m-line”, o vetor (β) de propagação no filme é definido como $\beta = 2\pi n_{\text{eff}}/\lambda$ e o da luz incidente (γ_p) é $\gamma_p = 2\pi n_p/\lambda$. Assim, para que ocorra o guiamento óptico, a seguinte condição deve ser satisfeita: $\gamma_p \sin \alpha = \beta$, ou seja, $n_p \sin \alpha = n_{\text{eff}}$. Conhecendo o índice de refração do prisma, pode-se determinar o índice de refração efetivo do filme para os modos TM (Transverso magnético) e TE (Transverso elétrico) e, então, calcular o índice de refração e a espessura do filme.

O índice de refração efetivo de cada modo é obtido por [34]:

$$n_{\text{eff}} = \frac{\beta}{k} = n_p \sin \left[\delta + \sin^{-1} \left(\frac{\sin \theta_i}{n_p} \right) \right], \quad (3.14)$$

onde δ e n_p são o ângulo e o índice de refração do prisma.

Os parâmetros ópticos do filme são relacionados aos índices de refração eficazes de cada modo pela seguinte relação de dispersão [35]:

$$\frac{2\pi d}{\lambda} (n^2 - N_m^2)^{1/2} = m\pi + \phi_{n_{2b}} + \phi_{n_{2a}}, \quad (3.15)$$

onde

$$\phi_{n_j} = \arctg \left[\left(\frac{n}{n_j} \right)^{2\rho} \left(\frac{N_m^2 - n_j^2}{n^2 - N_m^2} \right) \right]^{1/2}.$$

Para o modo TE $\rho = 0$ e para o modo TM $\rho = 1$, n é o índice de refração e d a espessura do filme, λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, n_{2b} e n_{2a} são, respectivamente, os índices de refração do ar e do substrato e m a ordem do modo de guiado.

Neste trabalho foram realizadas medidas em 980 nm (laser de diodo operando à temperatura ambiente) com polarização TE e TM. O sistema utilizado foi montado no próprio laboratório (“Laboratoire de Spectrometrie Physique” da “Université Joseph Fourier”) contendo um porta-amostra sobre um sistema preciso de rotação que permite o acoplamento entre o prisma e o filme. Os estágios θ - 2θ são rotacionados por um motor de passo funcionando com corrente contínua (dc) e alimentação controlada através de

um microcomputador que também registra os dados experimentais. O prisma utilizado possui índice de refração (n_p) de 1,8736, de um vidro Schott SF-58.

3.3.2.7 – Medidas de espectros de fotoluminescência

Nas medidas do espectro de luminescência, os filmes foram cortados em seções transversais paralelas entre si de modo que pudesse injetar o feixe de luz de bombeio diretamente no filme através de uma fibra óptica monomodo. Conforme mostra o diagrama esquemático na Figura 3.2, através dessa montagem, o sinal que sai diretamente na outra extremidade do filme é coletado também por meio de uma fibra óptica. Utilizou-se como fonte excitação uma luz monocromática de um laser de diodo (Newport 740) operando em 980 nm com potência de até 100 mW. A detecção do sinal fotoluminescente foi medida no intervalo de 1400 e 1680 nm utilizando um espectrômetro Hewlet Packard (700004 Display) com resolução de 2 nm.

Para assegurar o guiamento, as medidas foram realizadas nos filmes depositados sobre substratos de sílica. Na otimização do processo de inserção da luz no guia (acoplamento entre a fibra de inserção de luz e a amostra), inicialmente visualiza-se sobre uma tela o campo próximo na saída da amostra com a ajuda de uma lente objetiva de um microscópio (aumento de 25 x). Em seguida, a lente objetiva foi substituída por uma fibra multimodo conectada ao analisador espectral. A otimização do acoplamento entre a amostra e a fibra de coleta é feita pela medida da intensidade do sinal fotoluminescente através do analisador. O comprimento das amostras era de 3 mm. A Figura 3.3 ilustra a montagem experimental sobre o banco óptico para as medidas de fotoluminescência.

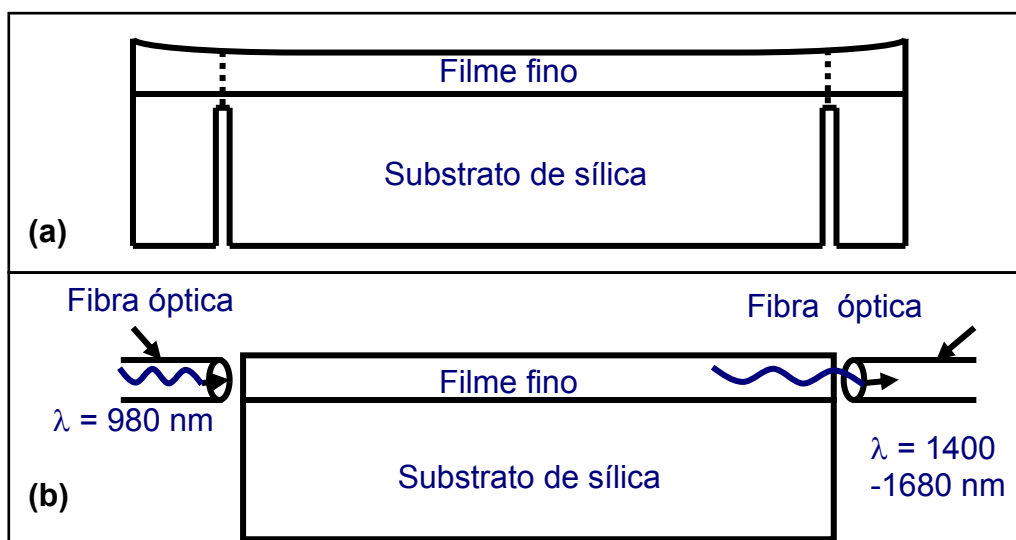


Figura 3.2 – Diagrama esquemático do processo de clivagem (a) e da configuração experimental para as medidas dos espectros de fotoluminescência (b).

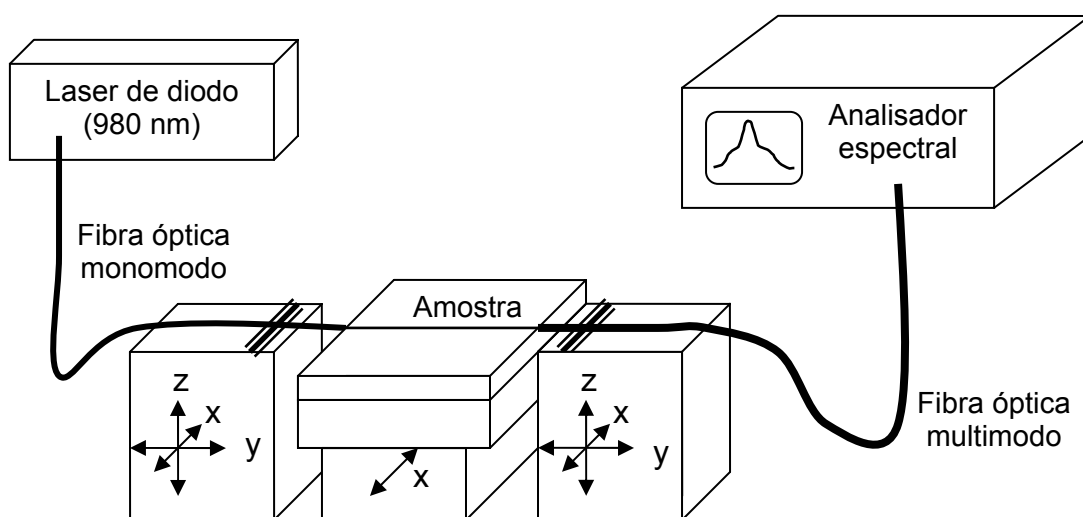


Figura 3.3 – Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência.

3.3.2.8 – Medidas do tempo de vida (τ_{exp})

As medidas do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} foram realizadas no modo de guiamento (“Waveguiding”). A montagem experimental foi similar a das medidas de fotoluminescência, incluindo a modulação mecânica do sinal de excitação por meio de um “chopper”, uma lente para focalização do sinal no “chopper”, outra após o “chopper” para focalizar o feixe de luz na seção transversal do filme, e uma terceira para focalizar o sinal

fotoluminescente sobre um fotodetector (fotodiodo). Utilizou-se também um filtro entre a terceira lente e o foto diodo para eliminar o sinal excitação. O sinal de emissão fotoluminescente coletado pelo fotodiodo foi analisado por um osciloscópio digital. A montagem experimental está ilustrada na Figura 3.4.

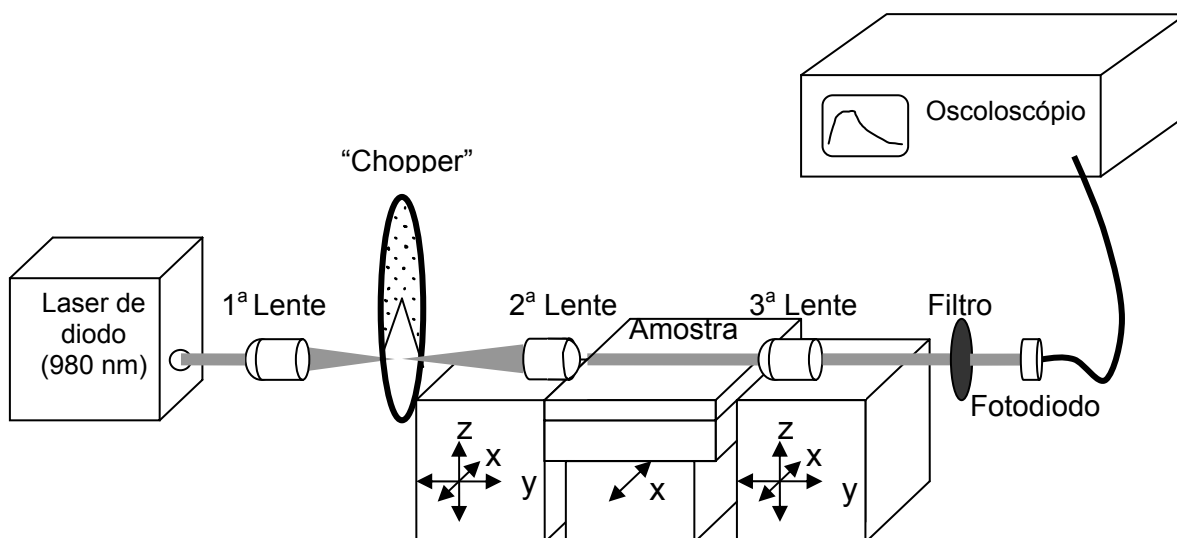


Figura 3.4 – Montagem experimental para as medidas do tempo de vida do nível $4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} .

Nessa técnica, o que se mede é o decaimento do sinal fotoluminescente em função do tempo pelo bloqueio regular do sinal de excitação. Assim, conforme lei exponencial expressa pela equação 2.18, o tempo de vida (τ_{exp}) será igual ao tempo correspondente à 1/e de decaimento do sinal fotoluminescente.

3.4 – Referências bibliográficas

- [1] M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **6**, 7 (1996).
- [2] M. P. Pechini, U.S. Patent nº 3,330.697, 1967.
- [3] S. M. Zanetti, *Síntese e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico*, Tese de Doutorado, Departamento de Química – UFSCar, São Carlos/SP - Brasil, 2001.
- [4] P. P. Neves, L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, A. R. Zanatta, V. R. Mastelaro, S. M. Zanetti, E. R. Leite, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29**, 89 (2004).

- [5] L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, C. A. C. Feitosa, V. R. Mastelaro, A. R. Zanatta, A. C. Hernandez, *Thin Solid Films* **457**, 246 (2004).
- [6] F. Pontes, J. H. Rangel, E. R. Leite, E. Longo, J. Varela, E. B. Araújo, J. A. Eiras, *Thin Solid Films* **366**, 232 (2000).
- [7] M. A. L. Nobre, E. R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Mat. Lett.* **28**, 215 (1996).
- [8] T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, K. Ogi, *Jpn. Appl. Phys.* **34**, 5096 (1995).
- [9] C. B. Rodella, *Preparação e Caracterização de Catalizadores de V_2O_3 Suportados em TiO_2* , Tese de Doutorado, IFSC/IQSC/EESC – USP, São Carlos/SP - Brasil, 2001.
- [10] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, p.258, 1990.
- [11] M. A. Macêdo, *Preparação e Caracterização de Filmes Finos Sol-Gel para Dispositivos Eletrocromicos*, Tese de Doutorado, IFSC-USP, São Carlos/SP - Brasil, 1994.
- [12] Q. Fu, C. B. Cao, H. S. Zhu, *Thin Solid Films* **348**, 99 (1999).
- [13] M. Gugliemi, G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 16 (1988).
- [14] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 1 (1988).
- [15] I. M. Thomas, *Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process*, em: *Sol-Gel for Thin Films, Fibers, Preforms and Specially Shapes*, Ed. L.C. Klein, Noyes Publ. - USA, p. 2, 1988.
- [16] S. Mahanty, S. Roy, S. Sen, *J. Crystal Growth* **261**, 77 (2004).
- [17] M. Villanueva-Ibanez, C. LeLuyer, C. Dujardin, J. Mugnier, *Mat. Sci and Eng. B* **105**, 12 (2003).
- [18] W. T. Hsu, W. H. Wu, C. H. Lu, *Mat. Sci and Eng. B* **104**, 40 (2003).
- [19] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimaki, S. Leppavuori, *Mat. Sci. In Semicond. Processing* **5**, 215 (2002).
- [20] C. L. Mak, B. Lai, K. H. Wong, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **18**, 225 (2000).
- [21] C. W. Hsieh, A. S. T. Chiang, C. C. Lee, S. L. Tu, *Mat. Res. Bull.* **27**, 715 (1992).
- [22] L. Lou, D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, E. Bernstein, R. Mahiou, J. Mugnier, *Optical Materials* **15**, 1 (2000).
- [23] D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, A. Brioude, J. Mugnier, *Optical Materials* **24**, 35 (2003).
- [24] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- [25] V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Characterization of Materials*, 2nd printing, Springer, 2005.
- [26] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, *WinPLOTR-Fullprof*, Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire e Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), Junho, 2005.

- [27] J. S. Hayden, A. J. Marker III, T. I. Suratwala, J. H. Campbell, *J. Non-Cryst. Solids* **263**, 228 (2000).
- [28] R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, D. N. Payne, *Electronics Letters* **23**, 1026 (1987).
- [29] R. J. Mears, S. R. Baker, *Optical and Quantum Electronics* **24**, 517 (1992).
- [30] L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, C. A. C. Feitosa, A. R. Zanatta, A. C. Hernandez, V. R. Mastelaro, *Thin Solid Films* **457**, 246 (2003).
- [31] J. C. Manifacier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9**, 1002 (1976).
- [32] C. H. Peng, S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 929 (1994).
- [33] P. K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1325 (1970).
- [34] R. R. Gonçalves, *Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos*, Tese de Doutorado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2001.
- [35] A. El-Yadouni, A. Boudrioua, J. C. Loulergue, V. Sallet, R. Triboulet, *Optical Materials* **27**, 1391 (2005).

Resultados

CAPÍTULO 4 – ESTABILIZAÇÃO DE RESINAS POLIMÉRICAS E SÓIS COLOIDAIIS E PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

Este capítulo apresenta os resultados do processo de otimização na síntese da resina obtida através método dos precursores poliméricos e do sol obtido através do método sol-gel, bem como da deposição de filmes finos. Como foi comentado anteriormente, no que tange a preparação das amostras através do método sol-gel, foi necessário a realização de uma série de experimentos com a finalidade de se obter uma solução mais estável e homogênea que pudesse ser utilizada tanto na síntese de filmes finos quanto na preparação de amostras na forma de pó.

4.1 – Método dos precursores poliméricos

4.1.1 – Otimização do processo de síntese de resinas poliméricas

Em geral a síntese de resinas através do método dos precursores poliméricos depende da razão molar entre a quantidade do agente quelante (ácido cítrico, AC) e de elementos químicos (metais, Me), AC:Me. Esta razão dependerá dos elementos químicos presentes no meio, de sua valência e do número de coordenação. Diferentes sistemas preparados através desta rota empregam normalmente uma razão AC:Me de 3:1 [1], de modo que o citrato metálico formado seja estável. Em alguns casos, essa razão é reduzida a fim de sintetizar uma resina com a menor quantidade de compostos orgânicos. Entretanto, isso pode levar a instabilidade dos complexos poliméricos e formar

precipitados ainda em solução ou durante a pirólise, levando portanto a formação de pós e filmes não homogêneos. A estabilização pode ainda ser realizada através do controle do pH da solução adicionando um ácido forte (ácido nítrico, HNO_3) ou uma base (hidróxido de amônio, NH_4OH).

Outro fator importante na síntese por esta rota é a razão molar entre o agente quelante (ácido cítrico) e o agente polimerizante (etilenoglicol, EG), AC:EG. Na rota Pechini tradicional usa-se comumente a razão molar AC:EG de 3:2, o que dá uma razão em massa de 60:40. Essa é a quantidade necessária para que se tenha uma boa polimerização pelas reações de poliesterificação entre os citratos metálicos e o etilenoglicol.

Neste trabalho, utilizamos como agente polimerizante o sorbitol (SB). O sorbitol neste caso cumpre duas funções, a de complexação do elemento boro (que não é eficaz com o ácido cítrico nem com o etilenoglicol) e a outra função é a de polimerização pelas reações de poliesterificação com os citratos metálicos, uma vez que o sorbitol também é um poliálcool e possui 6 grupos $-\text{OH}$.

Objetivando sintetizar resinas poliméricas estáveis e filmes homogêneos com a menor quantidade possível de compostos orgânicos, prepararam-se resinas da composição BAER10-PP ($\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$) com as razões molares AC:Me de 1:1 ou 3:1, mantendo fixa a razão molar AC:SB em 3:2.

Testes preliminares mostraram que as resinas preparadas com AC:Me = 1:1 apresentaram-se bastante estáveis. Entretanto, devido a problemas de não homogeneidade composicional, os filmes obtidos a partir dessas resinas tornavam-se opalescentes após tratamentos térmicos à 600 °C. Por outro lado, a resina com a razão AC:Me = 3:1 apresentou-se bastante estável tanto em solução quanto na forma de filmes finos uma vez que os filmes tratados à 400 °C até 700 °C apresentavam-se visualmente transparentes e homogêneos. Assim, a resina foi obtida utilizando as razões molares AC:Me = 3:1 e AC:SB = 3:2.

4.1.2 – Deposição de filmes finos

Filmes finos de composição BAER10-PP foram depositados sobre substratos de sílica ou silício através da técnica de “spin-coating” com variação da velocidade de rotação, tempo de rotação e viscosidade da resina precursora. Cada camada depositada foi submetida à calcinação em 400 °C durante 2 horas com uma razão de aquecimento de 1 °C/min, seguida por outra calcinação à 500, 600 ou 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 2 ou 5 °C/min. Os filmes formados por 8 ou 10 camadas calcinadas à 700 °C foram tratados termicamente de 740 a 850 °C durante 2 h utilizando uma razão de aquecimento de 1 °C/min. O resfriamento foi realizado com uma razão de 1 °C/min.

A Figura 4.1 apresenta os valores de espessura dos filmes depositados a partir de resinas com viscosidade de 20 mPa.s. Os tratamentos de calcinação à 500 °C/2h e tempo de rotação de 30 s permitiu a deposição de filmes homogêneos e livres de trincas com espessura entre 50 e 60 nm. A redução do tempo de rotação para 5 s levou a um aumento considerável da espessura dos filmes. O aumento da velocidade de rotação conduz a uma redução significativa da espessura. Além disso, o uso de uma velocidade de rotação de 2000 e 2250 rpm levou a obtenção de filmes não homogêneos e apresentando trincas. Desta forma, na continuação do trabalho, a velocidade de 2500 rpm e um tempo de 5 s foram escolhidos para a obtenção de filmes pelo método dos precursores poliméricos.

O aumento da viscosidade da resina leva a um aumento da espessura variando entre 57 a 87 nm (Figura 4.2). A viscosidade de 30 mPa.s favorece a formação de trincas das bordas para o centro do filme. Portanto, a viscosidade de 25 mPa.s foi encontrada como a ideal para obtenção de filmes finos relativamente espessos e livres de trincas.

A microestrutura dos filmes finos depositados utilizando resinas de diferentes viscosidades foi observada por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Como pode ser observado na Figura 4.3, os filmes possuem microestrutura homogênea e dependente da viscosidade da resina precursora.

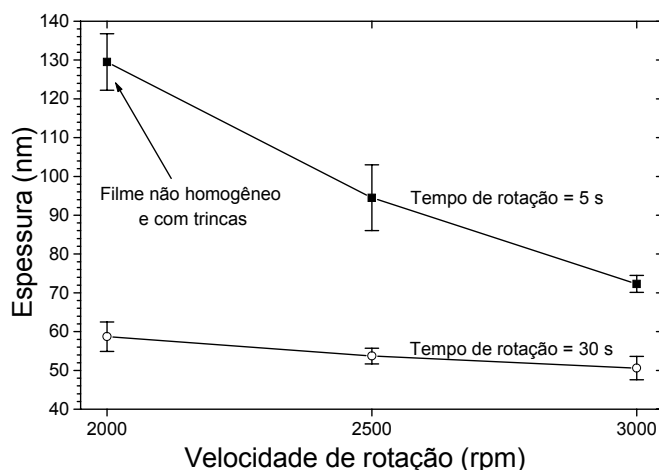


Figura 4.1 – Espessura dos filmes de composição BAER10-PP em função da velocidade de rotação para tempos de rotação de 5 e 30 s. Medida realizada após calcinação à 500 °C durante 2 horas.

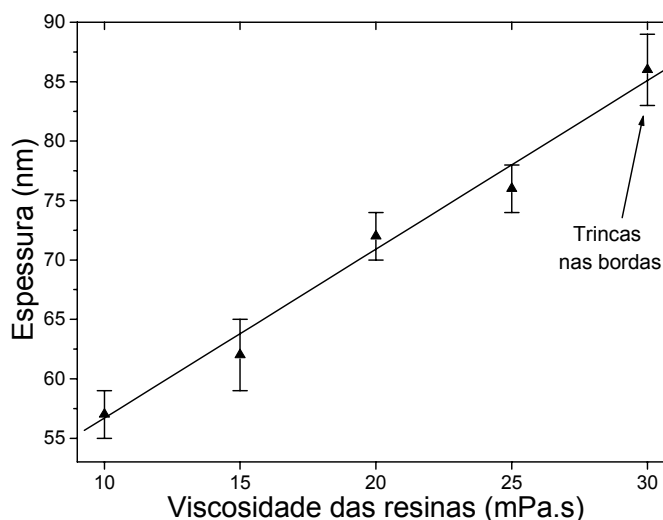


Figura 4.2 – Espessura dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 780 °C por 2 horas em função da viscosidade da resina precursora. Filmes depositados utilizando uma velocidade de 2500 rpm e tempo de rotação de 5 s.

A Figura 4.4 mostra a variação da rugosidade e do tamanho médio dos grãos em função da viscosidade da resina precursora. Para a amostra tratada à 780 °C, o aumento da viscosidade leva a um aumento do tamanho médio dos grãos bem como da rugosidade. Este efeito está relacionado à formação de agregados poliméricos maiores em resinas com maior viscosidade.

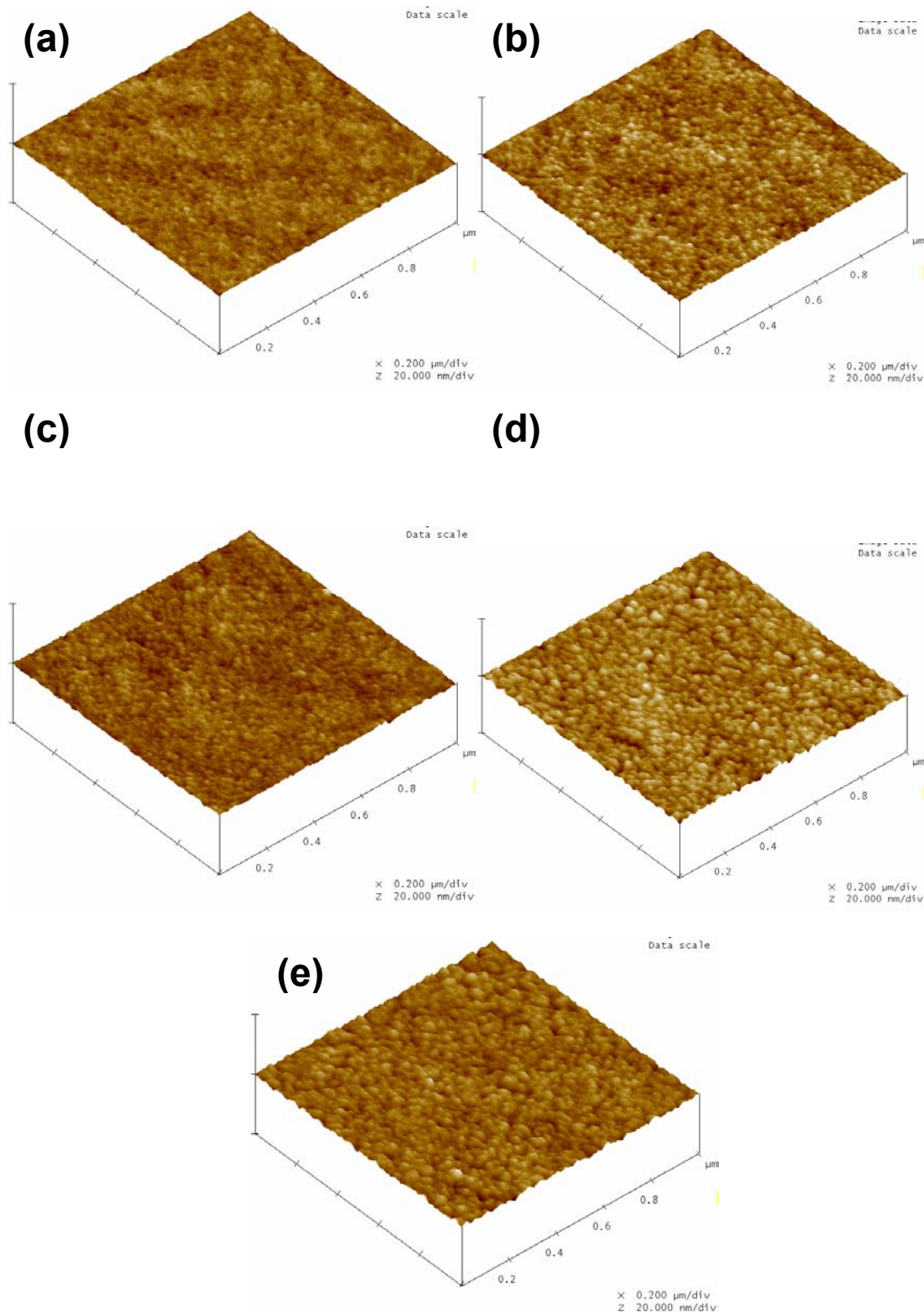


Figura 4.3 – Microestrutura da superfície de filmes finos de composição BAER10-PP tratados termicamente à 780 °C por 2 horas e obtidos a partir de soluções com diferentes viscosidades: (a) 10, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 mPa.s.

Os filmes preparados usando resinas com viscosidade de 25 mPa.s e tratados à 780 °C / 2 h possuem grãos com tamanho médio de 42 ± 2 nm e um alto grau de coalescência. A superfície desse filme possui uma rugosidade média de 0,37 nm e uma espessura de 76 ± 2 nm. Nestas condições, filmes finos sem trincas e poros foram obtidos.

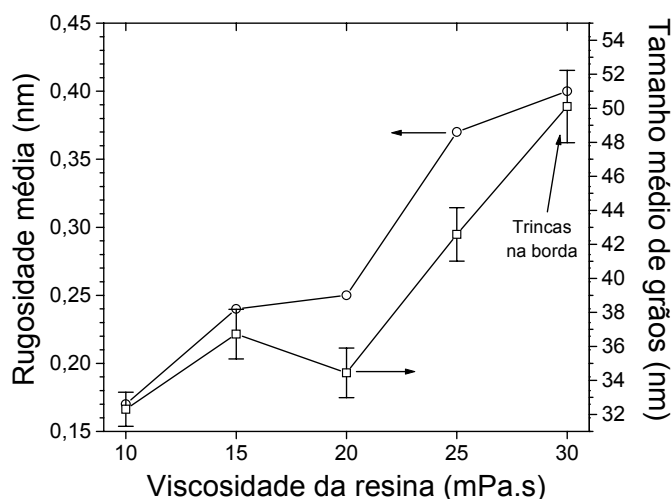


Figura 4.4 – Rugosidade média e tamanho médio de grãos dos filmes de composição BAER10-PP tratados termicamente à 780 °C por 2 horas em função da viscosidade da resina precursora.

Um dos fatores que conduz ao processo de supressão da luminescência (“quenching”) na transferência não radiativa de energia entre íons de érbio é a presença de grupos hidroxilas (OH). Com o propósito de determinar se estes grupos estão presentes ou não nos filmes, realizou-se medidas pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no modo de transmissão. A Figura 4.5 apresenta os espectros FT-IR de filmes finos formados por 10 camadas depositados sobre sílica e tratados em diferentes temperaturas com razão de aquecimento de 5 °C/min.

Como já foi observado em outros trabalhos utilizando o método sol-gel [2], ao aumentar a temperatura de tratamento térmico, ocorre uma redução da quantidade de grupos OH (banda centrada em 3330 cm^{-1}). Nesse trabalho, ao utilizar a taxa de

aquecimento de 5 °C/min até 780 °C não foi possível eliminar completamente os grupos OH. Isso pode estar ocorrendo devido ao rápido aquecimento do filme que provocou a densificação dos filmes e fechamento de poros antes que os grupos OH e outros compostos orgânicos fossem totalmente eliminados.

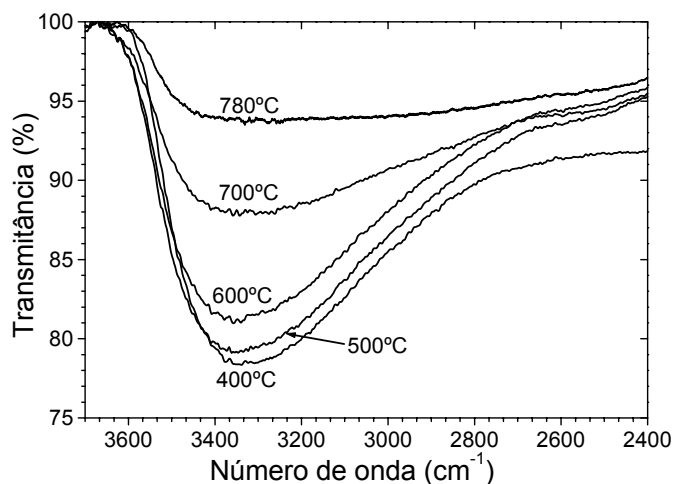


Figura 4.5 – Espectros de transmissão na região do infravermelho dos filmes de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas durante 2 horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min.

Na tentativa de se eliminar estes grupos, preparou-se filmes formados por 10 camadas com aquecimento à uma taxa de 2 °C/min no intervalo de 400 e 700 °C. A Figura 4.6 mostra o espectro de FT-IR para a referida razão de aquecimento entre 400 e 700 °C e posterior tratamento à 780 °C.

A utilização de uma taxa de aquecimento de 2 °C/min favoreceu a eliminação total dos grupos hidroxilas (OH). Assim, a mudança na razão de aquecimento de 5 para 2 °C/min entre 400 °C e 700 °C reduz a quantidade dos grupos OH antes da densificação dos filmes (fechamento de nanoporos).

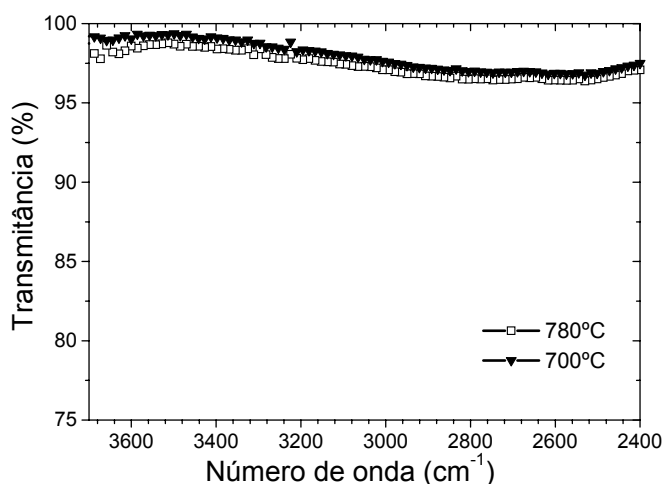


Figura 4.6 – Espectros de transmissão na região do infravermelho de filmes de composição BAER10-PP tratados à 700 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min e posteriormente à 780 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

A concentração relativa de grupos OH nos filmes pode ser expressa pelo coeficiente de absorção, α_{OH} [3], e calculado usando a equação 3.11. O conteúdo de OH relativo calculado está apresentado na Tabela 4.1.

Pode-se observar que ocorre uma redução significativa do coeficiente de absorção de grupos OH superior à 99 % nos filmes tratados em 700 °C com razão de aquecimento de 2 °C/min em comparação aqueles aquecidos à mesma temperatura com a razão de 5 °C/min.

Tabela 4.1 – Coeficiente de absorção calculado, α_{OH} , em 3330 cm^{-1} dos filmes finos de composição BAER10-PP tratados com diferentes razões de aquecimento e temperatura.

Tratamentos térmicos com patamares de 2 horas	α_{OH} (cm^{-1})
1 °C/min até 400 °C	2940
1 °C/min até 400 °C + 5 °C/min até 600 °C	2315
1 °C/min até 400 °C + 5 °C/min até 700 °C	1364
1 °C/min até 400 °C + 5 °C/min até 700 °C + 1 °C/min até 780 °C	787
1 °C/min até 400 °C + 2 °C/min até 700 °C	9
1 °C/min até 400 °C + 2 °C/min até 700 °C + 1 °C/min até 780 °C	22

No processo de obtenção de filmes multicamadas, observou-se que os filmes formados por 13 camadas formam trincas por toda a superfície ao serem tratados à 780 °C. A redução do número de camadas para 11 não melhorou satisfatoriamente a qualidade das camadas, pois ainda apresentaram trincas nas regiões de borda. A deposição de 10 camadas foi considerada ideal para obtenção de filmes relativamente mais espessos e livres de trincas à 780 °C.

4.2 – Método sol-gel

4.2.1 – Otimização do processo de síntese dos sóis

Descrevemos a seguir as principais etapas do processo de obtenção de sóis estáveis através do método sol-gel.

Inicialmente, em uma primeira etapa da síntese das amostras de composição BAER10-SG, foi utilizado o ácido acético (AcOH) como solvente e foram feitos inúmeros testes com diferentes precursores como cloretos, acetatos e nitratos de terras raras hidratados e não hidratados. Diferentes tentativas de se obter uma solução estável foram feitas utilizando o butóxido ou acetilacetionato de alumínio e o butóxido e o trietóxido de boro ou tri-*i*-propilborato. Para a pré-hidrólise, uma certa quantidade de água na razão 5:8 entre a água e os outros elementos (elementos = metais + boro) foi adicionada ao final da dissolução.

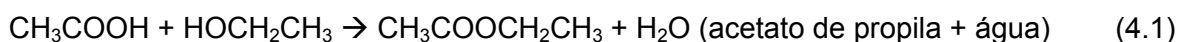
Não tendo sucesso na obtenção de uma solução estável, o ácido acético foi substituído pelo isopropanol (iPrOH), etanol (EtOH) ou pelo metanol (MeOH) sempre variando a quantidade do solvente e adicionando HNO₃ ou eliminando a água na pré-hidrólise. As razões estequiométricas entre os precursores e os solventes utilizadas nessa etapa do trabalho são apresentadas no apêndice A. Observou-se que em alguns casos não ocorria uma completa dissolução dos precursores e em outros casos as soluções obtidas mostraram-se extremamente instáveis precipitando imediatamente ao

serem expostas ao ar. Difratogramas de raios X dos compostos precipitados nestas soluções mostraram que o elemento ítrio na forma de acetato, formiatos e acetilacetatos estavam presentes na maioria dos compostos cristalinos.

Ao preparar soluções de nitrato de ítrio e érbio com os solventes AcOH e EtOH, observou-se que ocorria a dissolução após aproximadamente 1 h em 80 °C. Entretanto, em seguida, ocorria à formação de uma quantidade muito grande de precipitados independente se a solução permanecesse em 80 °C ou se era resfriada. Difratogramas de raios X revelaram a precipitação de acetato de ítrio.

Como a quantidade de érbio no material precipitado era muito pequena comparada à de ítrio e das observações anteriores havia-se notado que a adição de etanol e a redução da concentração de ácido acético auxiliavam a prolongar a estabilidade das soluções, concluiu-se que o problema estava no uso do ácido acético juntamente com o ítrio, independente de tipo de precursor de ítrio utilizado.

Esses experimentos preliminares mostraram que somente o uso do solvente AcOH não promove uma dissolução adequada do $\text{Al}(\text{acac})_3$. Além disso, a reação entre o ácido acético e o acetilacetato de alumínio leva a formação de acetatos insolúveis em meio pouco ácido [4,5]. Entretanto, a adição de EtOH melhorou substancialmente a dissolução do acetilacetato de alumínio sem entretanto resolver a dificuldade na dissolução do elemento ítrio. O não sucesso na preparação dessa solução está também relacionado às reações químicas entre ambos os solventes, AcOH e EtOH. De acordo com a literatura [6], a reação entre o AcOH e EtOH é proporcionada pela catálise ácida e leva a formação dos seguintes produtos



Se essa reação for eficiente à 80 °C, podemos considerar que ocorreu a formação de uma grande quantidade de acetato de propila e água. Conseqüentemente, a água formada induziu a hidrólise completa do tri-isopropóxido de boro, pela seguinte reação:



formando ácido bórico e álcool isopropílico.

Em resumo, a adição dos solventes AcOH e EtOH não levou a estabilização das soluções nem a formação de géis. Assim, a utilização do solvente AcOH foi descartada por formar complexos instáveis. O ácido acético foi então substituído por um agente com maior poder complexante em meio alcoólico.

Foram então preparadas soluções de composições: $3\text{Al}(\text{acac})_3 + 4\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 + \text{EtOH}$ e $0,9\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$, com a adição de acetilacetona (AcacH) ou ácido propiônico (AcProp) em cada uma. Observamos que ambos os solventes, AcacH e AcProp, levaram a obtenção de soluções mais estáveis e dependendo das relações estequiométricas, ficaram estáveis por longos períodos de tempo.

Em função desses resultados, serão apresentados a seguir os resultados sobre a estabilidade destas soluções e as características dos filmes finos obtidos utilizando acetilacetona ou o ácido propiônico como solventes.

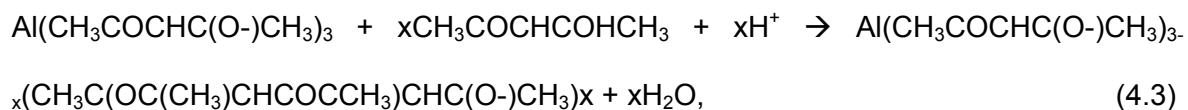
4.2.1.1 – Uso de acetilacetona como solvente

Após a identificação do solvente acetilacetona (AcacH) como um dos compostos promissores na preparação de soluções estáveis, realizou-se um estudo variando as quantidades dos solventes utilizando os mesmos materiais precursores na seguinte razão estequiométrica em moles: $0,9\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,1\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Al}(\text{acac})_3 + 4\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$. Variou-se a quantidade de AcacH de 85 a 125 mol e de EtOH de 75 a 135 moles. Para a hidrólise parcial ou total dos elementos em solução à 80°C/3h, variou-se a quantidade de H_2O de 5 a 15 moles. Todas estas soluções apresentaram-se estáveis pois não foi observada precipitação após a abertura dos frascos.

A boa dissolução dos precursores pela acetilacetona deve-se a facilidade que este composto possui em formar complexos principalmente com os aluminatos [7,8]. De acordo com Prasadarao *et al* e Özer *et al* [7,8], a acetilacetona possui alto poder

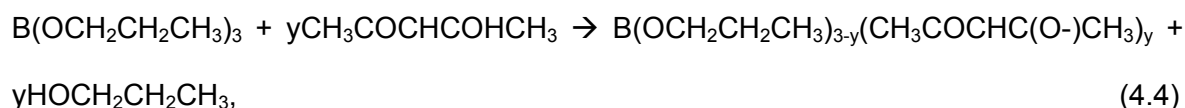
complexante e em muitos casos reduz ou até inibe a hidrólise do alumínio, tornando lenta a polimerização do sistema através do bloqueio das ligações –Al–O–Al–.

O excelente desempenho no processo de dissolução deve-se principalmente a reação:



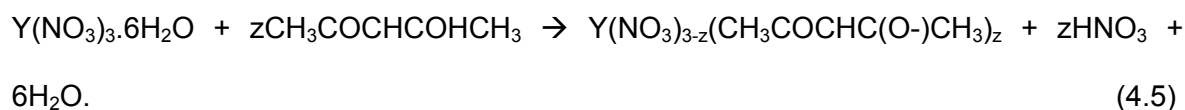
que é promovida pela catálise ácida, criando enormes complexos orgânicos contendo Al e inibindo a sua hidrólise.

Para o precursor de tri-*i*-propoxido de boro, temos a seguinte reação:



evitando também a sua hidrólise.

Os nitratos de ítrio e érbio devem também ter sido complexados segundo a reação:



Os filmes finos obtidos a partir destas soluções apresentaram um bom aspecto visual após a deposição. Entretanto, estas soluções deram origem a filmes extremamente finos com espessuras de aproximadamente 20 nm. Com o objetivo de aumentar a espessura através do aumento da viscosidade dos sóis, evaporou-se parte dos solventes à 80°C durante 30 ou 60 minutos.

Na Figura 4.7 é apresentada a variação da espessura dos filmes finos em função do tempo de secagem dos sóis preparados com as razões molares de AcacH : EtOH de 105 : 95, 125 : 95 e 125 : 115, para 0,9Y : 0,1Er : 3Al : 4B : 5H₂O. A secagem à 80 °C tornou as soluções muito instáveis sem levar a um grande aumento da espessura dos filmes. Estes filmes também apresentaram uma superfície extremamente porosa com inúmeras trincas devido à rápida evaporação de solventes durante os tratamentos

térmicos entre 100 e 450 °C para eliminação de compostos orgânicos. A Figura 4.8 ilustra a superfície de um dos filmes.

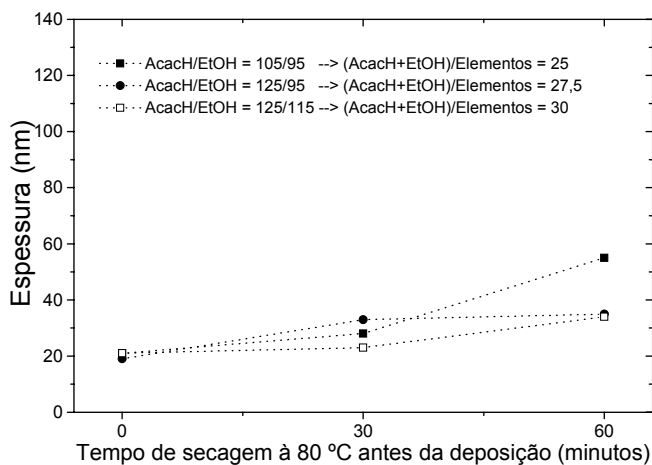


Figura 4.7 – Espessura dos filmes a partir de soluções estabilizadas com o solvente acetilacetona.

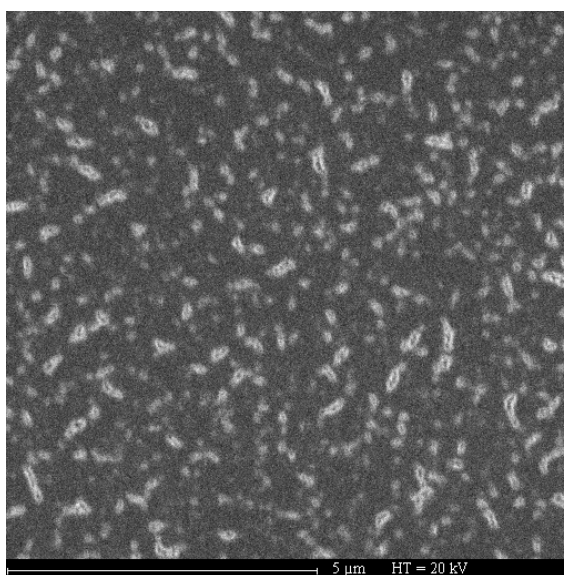


Figura 4.8 – Micrografia por SEM da superfície do filme fino utilizando o solvente acetilacetona.

Esses resultados mostraram que o solvente acetilacetona não é apropriado para a obtenção de filmes pois mesmo utilizando uma baixa velocidade de rotação do substrato (2000 rpm) no momento da deposição, ocorreu a formação de filmes muito finos. O uso da velocidade de rotação de 1500 e 1750 rpm não espalha corretamente o sol sobre o substrato e, portanto, produz filmes com espessura não uniforme.

4.2.1.2 – Uso de ácido propiônico como solvente

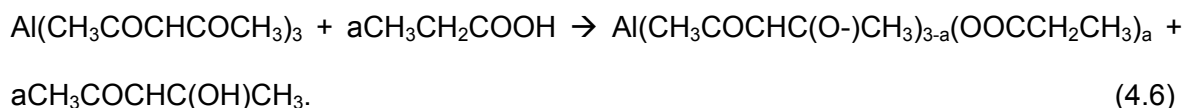
Para avaliar a dissolução e estabilidade das soluções frente à precipitação quando do uso do ácido propiônico, fez-se também um estudo variando as quantidades dos solventes partindo dos mesmos precursores na seguinte razão estequiométrica em moles $0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3$. Neste caso, variou-se a quantidade de AcProp de 55 a 85 mol, de EtOH de 95 a 125 moles e de 0 a 15 moles da quantidade de H_2O para a hidrólise parcial ou total dos elementos em solução à $80^\circ C/3h$.

Inicialmente, foram preparadas duas soluções, uma contendo os nitratos de terras-raras e o ácido propiônico na estequiometria $0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O : 15AcProp$ (em moles) e outra na razão e seqüência de mistura $3Al(acac)_3 : 95EtOH : 40AcProp : 4B(OC_3H_7)_3$. Após a completa dissolução em estufa por 3 horas, as soluções foram misturadas à $30^\circ C$ e em seguida foram recolocadas em estufa à $80^\circ C$ por mais 1 hora. Após este período, adicionaram-se entre 0 e 15 moles de H_2O e as soluções foram colocadas em estufa à $80^\circ C$ por mais 1 hora. Em seguida, as soluções foram resfriadas à $25^\circ C$ e passadas em filtros de porosidade de $0,2 \mu m$. Na estufa, as soluções permaneceram dentro de frascos de sílica lacrados com tampas de polipropileno.

Observou-se que o ácido propiônico foi bastante eficaz na dissolução dos precursores e os manteve estáveis por longo período de tempo (até o presente momento, 15 meses) desde que permaneçam dentro de frascos lacrados sem qualquer contato com ar atmosférico. Essas soluções podem ser estocadas e utilizadas a qualquer momento para a deposição de filmes pois a abertura dos frascos por alguns minutos para a retirada de uma parte da solução não induz a sua precipitação ou gelificação.

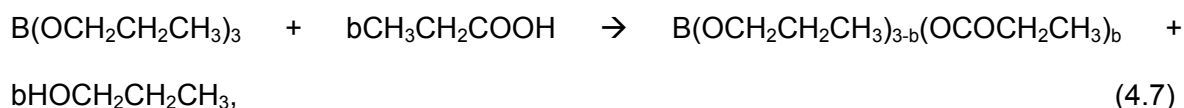
Descrevemos a seguir as principais reações químicas na estabilização dos sóis envolvendo o ácido propiônico:

Para o precursor acetilacetonado de alumínio temos a seguinte reação química:



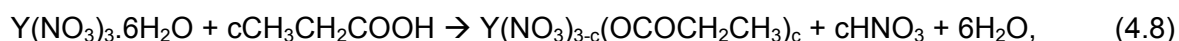
O ácido propiônico auxilia na dissolução do acetilacetonado de alumínio complexando e controlando a sua hidrólise.

O precursor tri-i-propoxido de boro reage com o ácido propiônico pela reação:



tornando o tri-isopropóxido de boro menos reativo e controlando a sua hidrólise.

No caso dos precursores de érbio e ítrio temos provavelmente a seguinte reação química:



o que favorece a complexação dos elementos terras raras formando propionatos solúveis no meio alcóolico.

Assim, a evaporação contínua dos solventes conduz a reações de hidrólise e a formação de uma rede polimérica inorgânica através das ligações –B–O–B–, –B–O–Al– e/ou –Al–O–Al– (reações de condensação). Isto foi verificado pela evaporação gradual à 80 °C dos solventes das soluções colocadas em frascos de 100 ml com tampas possuindo 2 furos de 0,7 mm de diâmetro. Foi observado um aumento contínuo da viscosidade sem qualquer separação de fase até formar o gel seco. Esse resultado mostra a aplicação potencial do ácido propiônico como estabilizante dos sóis e no controle da hidrólise dos precursores.

4.2.2 – Deposição de filmes finos

Os filmes finos foram depositados sobre substratos de sílica ou silício pela técnica de “spin-coating” com variação viscosidade da resina precursora mantendo fixa a velocidade em 2250 rpm e o tempo de rotação em 5 s. Os filmes foram calcinados a 500 °C durante 2 horas.

Testes iniciais mostraram que sem uma secagem prévia da solução, após uma calcinação à 500°C é possível obter monocamadas entre 12 e 58 nm. A Figura 4.9 apresenta os valores da espessura em função do tempo de secagem dos sóis à 80°C em frascos abertos para diferentes quantidades de solventes.

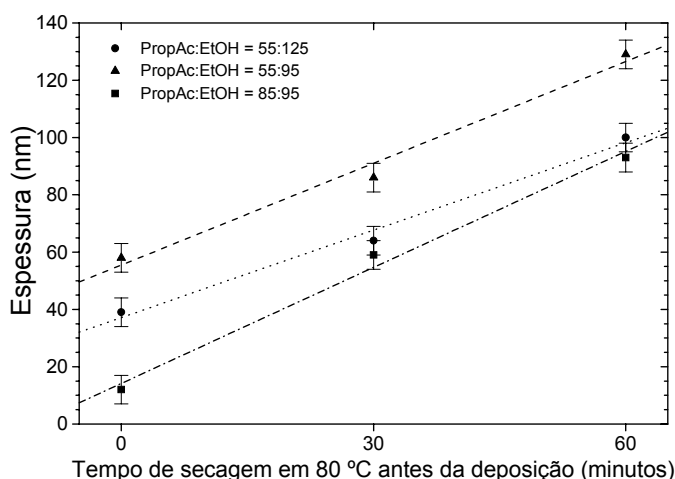


Figura 4.9 – Espessuras dos filmes de composição BAER10-SG em função do tempo de secagem dos sóis à 80 °C utilizando diferentes quantidades de ácido propiônico e etanol.

De acordo com os dados apresentados na Figura 4.9, ocorre um aumento praticamente linear da espessura em função do tempo de secagem. Os resultados mostraram também que após um período de secagem de 60 minutos, a solução contendo a menor quantidade de etanol e ácido propiônico (95 e 55 moles). permaceu estável sem que ocorresse a formação de precipitados, podendo atingir espessuras de até 120 nm.

Utilizando uma taxa de aquecimento de 2°C/min todos os filmes apresentaram trincas e poros devido ao escape de gases durante a calcinação entre 200°C e 500°C (Figura 4.10a). Esse resultado mostrou que é necessário utilizar taxas de aquecimento mais lentas, da ordem de 1°C/min. A Figura 4.10b mostra a melhora substancial na superfície quando foi utilizada uma razão de aquecimento de 1°C/min.

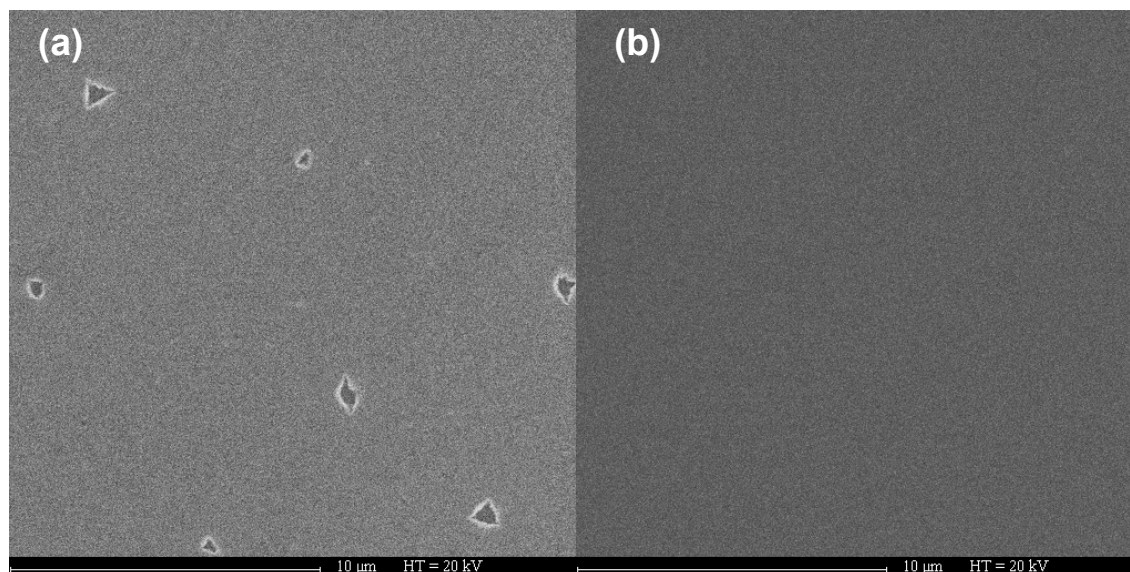


Figura 4.10 – Micrografias por SEM da superfície de filmes finos de composição BAER10-SG tratados termicamente à 500 °C com uma razão de aquecimento de: (a) 2°C/min e (b) 1°C/min.

De um modo geral, pode-se concluir que para a obtenção de filmes finos livres de trincas e poros, é necessário realizar uma secagem da solução precursora à 80 °C com frascos abertos por um período de 60 a 75 minutos. Nessa situação, obteve-se filmes amorfos com espessuras finais entre 74 e 93 nm à 780°C. Outro detalhe importante à destacar é que a secagem à 80 °C permitiu a deposição de filmes com boas qualidades ópticas mesmo à temperatura ambiente (22 - 25 °C). Baseado nesses resultados, decidiu-se por trabalhar com soluções preparadas com os solventes ácido propiônico e etanol na proporção de 55 : 95 em mol, com viscosidade ajustadas à ~ 20 mPa.s pela secagem durante 60 minutos à 80 °C.

Medidas de espectroscopia FT-IR no modo de transmissão tendo como referência um substrato de sílica foram realizadas para verificar a presença ou não de grupos hidroxilas (OH) nos filmes. Como já mencionado anteriormente, esses grupos conduzem a supressão da luminescência. Na Figura 4.11 apresentamos o espectro FT-IR do filme fino tratado à 780 °C.

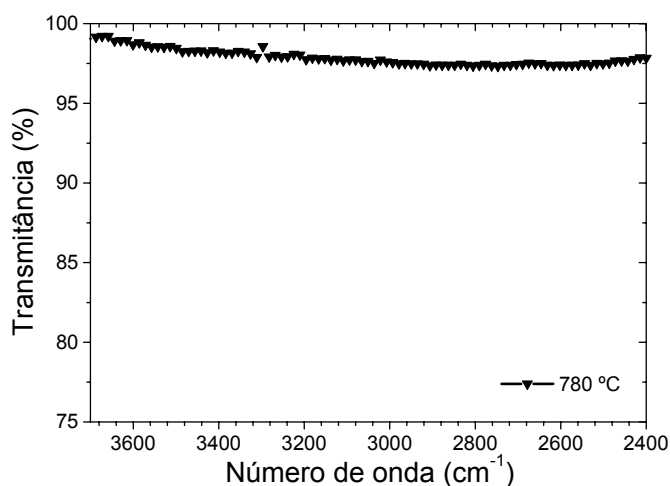


Figura 4.11 – Espectro de transmissão na região do infravermelho do filme de composição BAER10-SG obtido pelo método sol-gel tratado à 700 °C com uma razão de aquecimento de 2 °C/min e posteriormente à 780 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

O que se observa é uma banda larga e pouco pronunciada entre 3500 e 2500 cm^{-1} que pode ser devido à água desorvida na superfície dos filmes. Usando a equação 3.11 obteve-se o valor de 58 cm^{-1} para o coeficiente de absorção em 3330 cm^{-1} .

Utilizando essa rota sol-gel, foi possível obter filmes relativamente mais espessos livres de trincas num processo de deposição com no máximo 7 camadas. Apartir de 8 camadas, a superfície dos filmes apresenta-se deteriorada pela formação de trincas.

4.3 – Resumo dos resultados

No método dos precursores poliméricos, a melhor complexação dos cátions metálicos foi alcançada ao utilizar a razão ácido cítrico:elementos químicos (Y+Er+Al+B) de 3:1. O processo de polimerização foi bastante eficiente quando se utilizou a razão ácido cítrico : sorbitol igual a 3:2. Com essas razões molares, obteve-se resinas poliméricas muito estáveis (3 anos até o presente momento). Filmes finos obtidos nos testes preliminares mostraram ser homogêneos e transparentes e livres de trincas. O processo de deposição e tratamento térmico de calcinação foi otimizado. Na continuação

do trabalho, foram selecionadas as melhores condições: deposição da resina com velocidade de 2500 rpm e tempo de 5 s, viscosidade de 25 mPa.s e calcinação durante 2 horas à 400 °C e à 700 °C utilizando respectivamente uma razão de aquecimento de 1 e 2 °C/min para cada camada.

A partir do uso do ácido acético e do ácido acético/etanol como solventes, não foi possível obter sóis estáveis através do método sol-gel, independente do tipo de precursor utilizado (cloretos, acetatos, nitratos, alcóxidos e acetilacetatos) e da mistura de precursores de diferente natureza (acetatos-alcóxidos, nitratos-alcóxidos, cloretos-acetilacetatos-alcóxidos, acetatos-acetilacetatos-alcóxidos, nitratos-acetilacetatos-alcóxidos). A adição de etanol juntamente com ácido acético auxiliou a dissolução do acetilacetato de alumínio. Entretanto, reações químicas entre ambos os solventes promoveu a formação de uma grande quantidade de água no meio acelerando a hidrólise dos alcóxidos. Houve a necessidade da substituição do solvente ácido acético por um outro solvente pelo fato deste formar acetatos insolúveis.

A utilização da acetilacetona e do ácido propiônico como solventes na dissolução dos precursores e na estabilização dos sóis levou a obtenção de uma solução estável devido ao seu maior poder complexante. O solvente acetilacetona foi considerado como não ideal na preparação de filmes finos compactos. O solvente ácido propiônico também foi bastante eficaz na dissolução e complexação dos precursores tornando-os alcóxidos menos reativos, além de possibilitar a formação de filmes homogêneos e controlar a espessura dos filmes pelo ajuste da viscosidade dos sóis de partida por meio de evaporação dos solventes à 80 °C.

A rota sol-gel utilizando os solventes ácido propiônico e etanol foi escolhida para a preparação de géis desses óxidos complexos (Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3) para o estudo dos processos de decomposição e cristalização, bem como para a obtenção de filmes finos formados por várias camadas, o estudo estrutural, microestrutural e óptico. As condições de deposição foram otimizadas e encontrou-se as seguintes condições: deposição do sol com velocidade de 2250 rpm e tempo de 5 s, viscosidade de ~ 20

mPa.s (secagem à 80 °C durante 60 min.) e calcinações à 400 °C e à 700 °C durante 2 horas com razões de aquecimento de 1 e 2 °C/min, respectivamente.

4.4 – Referências bibliográficas

- [1] P. P. Neves, L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, A. R. Zanatta, V. R. Mastelaro, S. M. Zanetti, E. R. Leite, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **29**, 89 (2004).
- [2] A. Bahtat, M. C. Marco de Lucas, B. Jacquier, B. Varrel, M. Bouazaoui, J. Mugnier, *Optical Materials* **7**, 173 (1997).
- [3] J. S. Hayden, A. J. Marker III, T. I. Suratwala, J. H. Campbell, *J. Non-Cryst. Solids* **263**, 228 (2000).
- [4] J. G. Speight, *Chemical Process and Design Handbook*, McGraw Hill, 2002.
- [5] B. E. Yoldas, *J. Materials Science* **10**, 1856 (1975).
- [6] B. Pavlov, A. Térentiev, *Chimie Organique*, Éditions MIR, Moscou 1967, Traduzido para a Língua Francesa por E. Authier.
- [7] A. V. Prasadaraao, U. Selvaraj, S. Komarneni, A. S. Bhalla, R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1529 (1992).
- [8] N. Özer, J.P. Cronin, Y.J. Yao, A. P. Tomsia, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **59**, 355 (1999).

CAPÍTULO 5 – ESTUDO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ: PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E MICROESTRUTURAIS

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização térmica, estrutural e morfológica das amostras na forma de pó. O principal objetivo é o de determinar os processos de decomposição, densificação, cristalização e otimização na obtenção da solução sólida $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$. A partir dos estudos das amostras na forma de pó, serão determinadas as melhores condições de obtenção de filmes finos amorfos. Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos com as amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos e em seguida, os resultados do método sol-gel.

5.1 – Síntese de amostras na forma de pó através do método dos precursores poliméricos

5.1.1 – Resultados da análise térmica

5.1.1.1 – Composição $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (BAER10-PP)

Inicialmente, as reações de decomposição das resinas secas foram analisadas através das técnicas de TG e DSC. As curvas termogravimétricas (TG) e a sua derivada

de 1ª ordem (DTG) da resina de composição BAER10-PP seca à 80 °C durante 24 h são apresentadas na Figura 5.1.

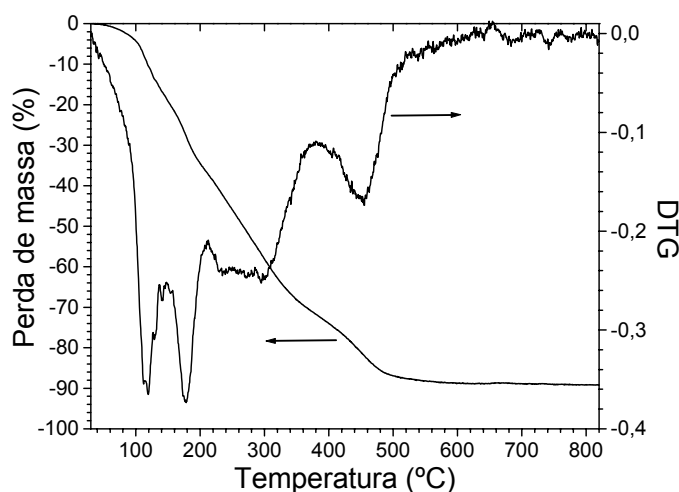


Figura 5.1 – Curva de TG e a sua derivada de primeira ordem da resina de composição BAER10-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$) seca à 80°C. Medidas realizadas com a razão de 2 °C/min em atmosfera de O_2 .

A análise destas curvas mostra que as reações de pirólise se completam em torno de 550 °C. Entre 50 e 550 °C, a massa total perdida foi de ~ 89%. No intervalo de 50 a 135 °C temos a perda de massa (15%) devido à água adsorvida não evaporada durante a secagem à 80 °C; de 135 a 550 °C a perda de massa de 74 % refere-se a três reações superpostas devido à eliminação de NO_x e CO_2 durante a pirólise da resina polimérica. Estas três reações com perda de massa podem ser mais facilmente visualizadas através da derivada da curva TG. Esses resultados de perda de massa estão de acordo com as quantidades dos precursores como nitratos, ácido cítrico e *d*-sorbitol usados na síntese.

As curvas de DSC da resina de composição BAER10-PP seca à 80 °C durante 14 dias em função da razão de aquecimento são apresentadas na Figura 5.2.

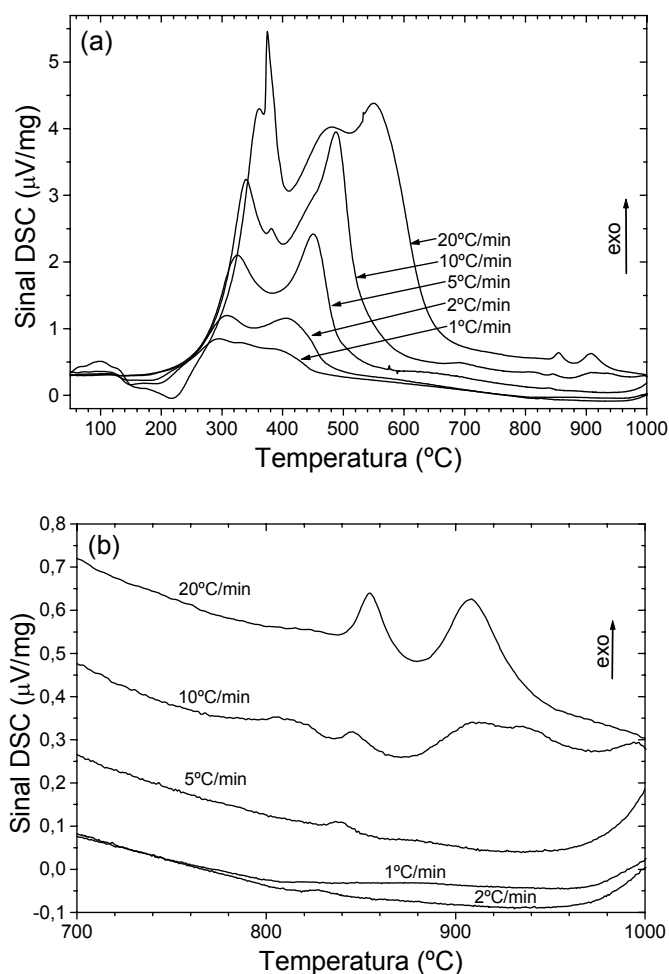


Figura 5.2 – (a) Curva de DSC da resina de composição BAER10-PP, previamente seca à 80 °C por 14 dias, em função da razão de aquecimento. (b) Detalhe das reações que ocorrem entre 700 e 1000 °C das curvas ilustradas no item (a). As medidas foram coletadas em atmosfera de O₂.

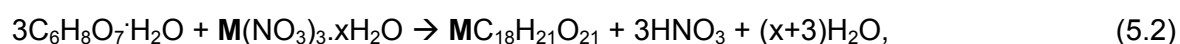
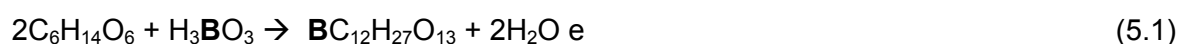
Analisando a curva obtida com uma razão de aquecimento de 1 °C/min (Figura 5.2a), observa-se que a desidratação termina por volta de 180 °C enquanto as reações de pirólise e combustão têm início por volta de 200 °C terminando em torno de 455 °C. Ao aumentar a razão de aquecimento (Figura 5.2a), observamos um aumento significativo na temperatura final de combustão. Além disso, o aumento da razão de aquecimento torna os picos exotérmicos mais intensos e algumas reações puderam ser detectadas separadamente utilizando taxas de 10 e 20 °C/min. Interpretamos estas reações exotérmicas como sendo devido às seguintes reações: primeiramente, o polímero se desidrata (perde grupos hidroxilas, –OH) em torno de 362 °C e elimina os nitratos na

forma de NO_x em torno de 375 °C. Posteriormente, a oxidação do polímero conduz a quebra das ligações carbono-carbono (grupos orgânicos, –CH= e –CH₂–) e a sua eliminação na forma de CO/CO₂ e H₂O ocorre em aproximadamente 480 °C. Finalmente, temos a quebra das ligações mais fortes (carbono-oxigênio-cátion) seguida pela eliminação de CO/CO₂ devido a sua oxidação em 549 °C. Estas temperaturas se referem às obtidas na curva com razão de aquecimento de 20 °C/min.

A Figura 5.2b mostra em maiores detalhes as reações que ocorrem entre 700 e 1000 °C. Na curva obtida com razão de aquecimento 1 °C/min pode se observar um pico de cristalização muito pouco intenso à 813 °C. Este pico de cristalização torna-se mais intenso e desloca-se para temperaturas maiores à medida que a razão de aquecimento aumenta. Utilizando altas razões de aquecimento (10 e 20 °C/min) observa-se outros picos de cristalização que podem ser mais facilmente detectados se a quantidade de compostos orgânicos for reduzida levando a um aumento significativo da massa a ser analisada. Assim, as resinas que foram previamente secas à 80 °C durante 14 dias foram calcinadas à 400 °C e à 700 °C durante 24 h em atmosfera de O₂ utilizando uma razão de aquecimento de 5 °C/min.

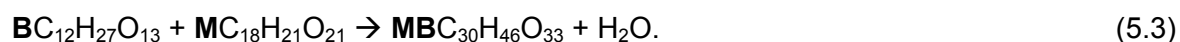
As reações de complexação e polimerização podem ser escritas como:

- Para as reações de complexação temos:

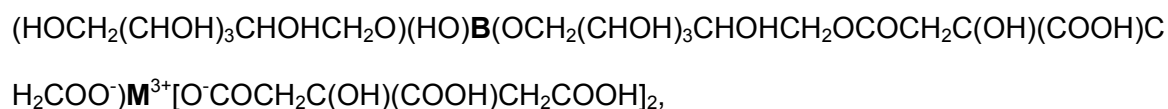


onde **M** é Al, Y ou Er, e x é igual a 9 para Al, 6 para Y e 5 para Er e **B** é o elemento boro.

- No processo de polimerização temos, inicialmente:



O produto da reação (5.3) possivelmente será estruturalmente da forma:



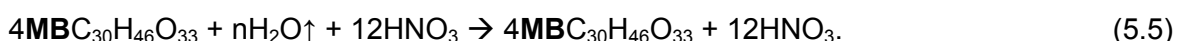
Esta reação (5.3) ocorre de forma progressiva formando água e gerando uma cadeia polimérica (poliéster) tridimensional contendo boro (**B**) e os cátions metálicos (**M**). No caso da composição 0,9Y : 0,1Er : 3Al : 4 B, a resina terá a seguinte composição:



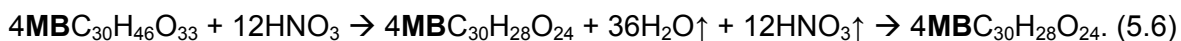
onde **M** é igual a $0.75\text{Al} + 0.225\text{Y} + 0.025\text{Er}$, n é superior a 34 pois adicionamos uma grande quantidade de água para dissolver os compostos precursores e os agentes de complexação e polimerização.

Durante a secagem da resina à 80 °C, a água é parcialmente removida. As reações que ocorrem na resina de composição BAER10-PP ($\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$) durante o processo de pirólise e decomposição térmica são resumidas a seguir. De acordo com os resultados de TG e DSC temos que:

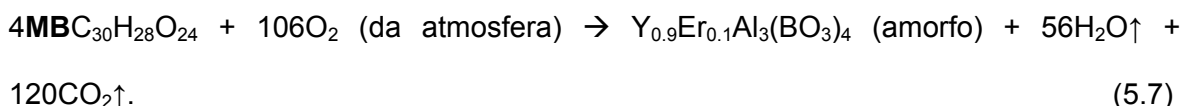
- secagem de 50 °C a 135 °C:



- No intervalo entre 135 e 200°C, a água estrutural e o HNO_3 são eliminados formando:



- Entre 200 e 550 °C, temos as reações de pirólise, oxidação e combustão:



À 600 °C, essas reações levam a formação do composto $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ amorfo. Assim, para a obtenção de pós-amorfos livres de compostos orgânicos as amostras devem ser tratadas em temperaturas superiores a 600 °C.

As curvas de DSC apresentadas na Figura 5.3 mostram que o processo de cristalização pode ser facilmente definido após a realização de tratamentos térmicos prévios. A cristalização tem início à 814 °C e possui 3 picos exotérmicos sendo que o primeiro é o mais evidenciado. Além disso, observa-se um largo “pico” endotérmico com início à 723 °C. Este “pico” endotérmico pode estar relacionado à temperatura de transformação vítrea do material.

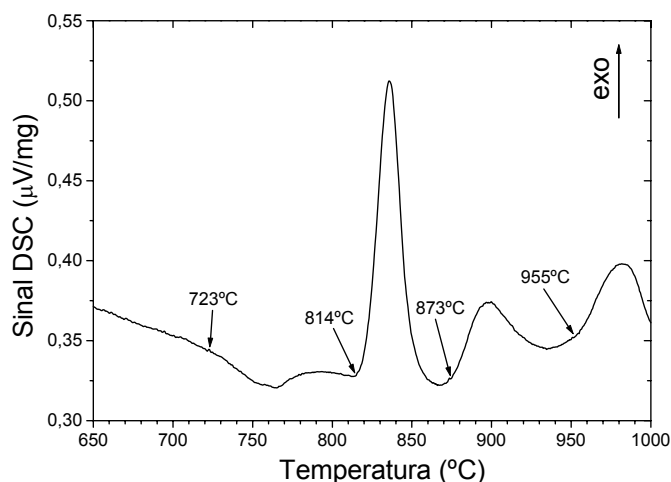


Figura 5.3 – Curvas de DSC da amostra na forma de pó de composição BAER10-PP previamente seca à 80 °C / 14 dias e calcinada à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h. As medidas foram realizadas com razão de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de oxigênio.

Para melhor compreender as reações entre 700 e 1000 °C dos pós calcinados à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h, foram realizadas medidas de DSC em função da razão de aquecimento de 1 °C/min a 20 °C/min. Estas curvas são apresentadas na Figura 5.4.

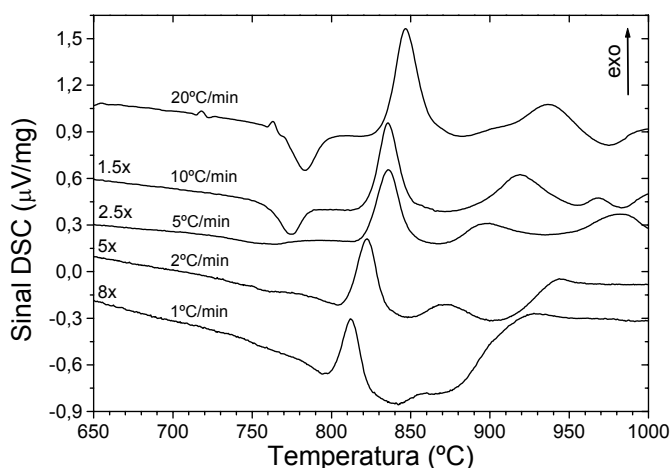


Figura 5.4 – Curvas de DSC do pó de composição previamente seco à 80 °C / 14 dias e calcinado à 400 °C e à 700 °C / 24 h. As medidas foram realizadas em atmosfera rica em oxigênio.

Observou-se que com o aumento da taxa de aquecimento, o início da cristalização desloca-se para altas temperaturas. No entanto, o “pico” endotérmico que aparece antes

da cristalização, tornou-se mais intenso e melhor definido com o aumento de razão de aquecimento. Pode-se notar que o pico endotérmico é praticamente imperceptível para as razões 1 e 2 °C/min e muito evidente para as razões de 10 e 20 °C/min. Esse pico endotérmico foi atribuído à transição vítrea (T_g) do pó amorfo.

Com o intuito de verificar se esse “pico” endotérmico é realmente devido ao fenômeno de transição vítrea e não a um processo de oxidação, as curvas DSC do pó de composição BAER10-PP calcinados à 400°C/24h e à 700°C/24h foram medidas mantendo-se fixa a razão de aquecimento e resfriamento em 5 °C/min, sob atmosfera rica em O₂. A amostra foi então aquecida até 800 °C, seguida de um resfriamento até 100 °C e um reaquecimento até 1000 °C (Figura 5.5). Uma medida de DSC foi também realizada com uma razão de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera rica em argônio (Figura 5.5). Para efeitos de comparação apresentamos novamente a curva DSC referente ao aquecimento do pó diretamente até 1000 °C em atmosfera de O₂.

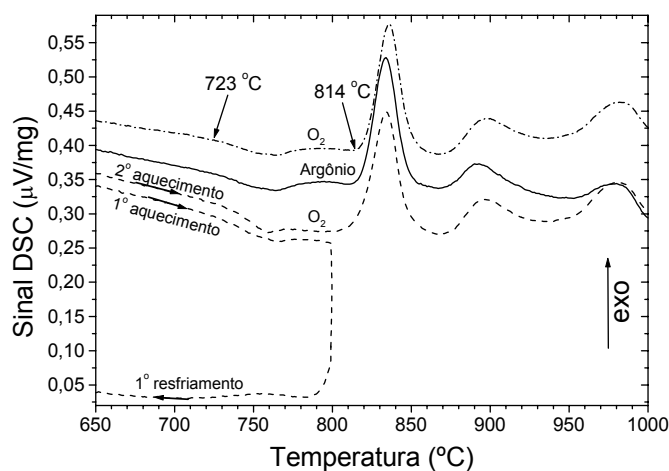


Figura 5.5 – Curvas de DSC do pó de composição BAER10-PP calcinado à 400 °C e à 700 °C / 24 h. A curva tracejada (---) refere-se à um 1º aquecimento até 800 °C seguido de um resfriamento até 100 °C e por fim seguida de um 2º aquecimento até 1000 °C. A curva contínua (___) corresponde a medida em atmosfera de argônio e razão 5 °C/min, com aquecimento direto até 1000 °C. A curva pontilhada-tracejada (-.-.-) refere-se a medida em atmosfera de oxigênio e razão de 5 °C/min, com aquecimento direto até 1000 °C.

Observa-se que todas as curvas são similares não existindo diferenças significativas com relação ao “pico” endotérmico mostrando que esse “pico” não é devido a uma reação de oxidação. Além disso, esse fenômeno é reversível como pode ser verificado na curva de resfriamento (pico exotérmico). Assim, podemos concluir que este “pico” é realmente devido ao fenômeno de transição vítrea.

De acordo com a literatura [1-3], a forte evolução da linha de base entre T_g e T_c é atribuída a uma anomalia do boro, ou seja, a transformação de unidades BO_4 em BO_3 bem como a um rearranjo das unidades superestruturais que alteram a viscosidade do material e conseqüentemente, modificam significativamente a capacidade calorífica específica (C_p) da amostra.

Esses resultados mostram que os pós amorfos são bastante estáveis uma vez que na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ possuem um valor de T_g de $723\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de T_c de $814\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, uma diferença entre T_c e T_g (ΔT) de $91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, os filmes deverão ser tratados termicamente em temperaturas entre T_g e T_c para que fiquem densos e permaneçam amorfos.

Segundo Waclawska [4], na região de T_g , a estrutura do material borato amorfo torna-se bastante flexível e pode ser transformada em um vidro de estrutura semelhante à de um líquido. A temperatura dessa transformação é menor que a temperatura da sua cristalização tornando possível a transformação dos boratos no estado vítreo pelo rearranjo estrutural da estrutura inicial sem que ocorra o processo de fusão. Além disso, Waclawska menciona que em minerais boratos amorfizados sempre surge um certo excesso de entalpia na região da transição vítrea. Esta entalpia em excesso não desaparece após vários ciclos de aquecimento e resfriamento. Tal entalpia está provavelmente associada à menor rigidez de algumas ligações químicas nos elementos da estrutura.

Acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, os eventos térmicos foram estudados através da técnica de DTA. A Figura 5.6 apresenta a curva DTA da amostra na forma de pó calcinada à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 24 h e à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ / 24 h.

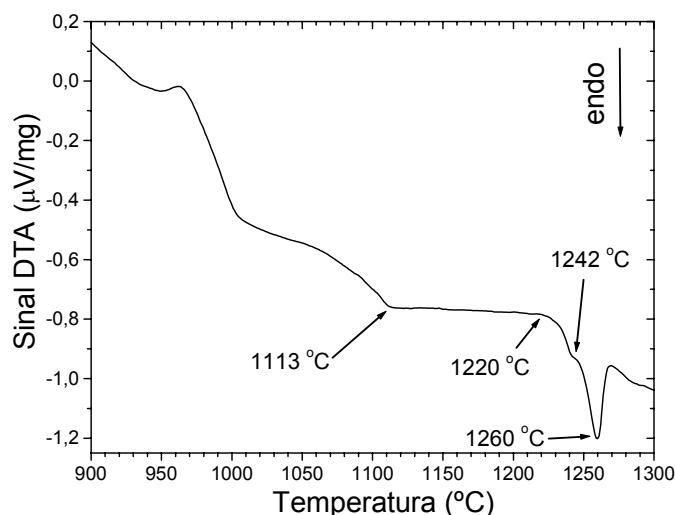


Figura 5.6 – Curva de DTA da amostra na forma de pó de composição BAER10-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$) calcinada à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h. Medidas em atmosfera rica em oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.

Analisando a curva da Figura 5.6, pode-se observar que o processo de cristalização se completa em torno de 1113 °C e que o ponto de fusão está acima de 1220 °C. Claramente temos dois picos endotérmicos, um pouco intenso em aproximadamente 1242 °C e um mais intenso centrado em 1260 °C. Os dois picos endotérmicos sobrepostos podem ser explicados pela presença de duas fases cristalinas.

A fusão do composto é seguida pela sua degradação. A partir daqui todas as amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos e analisadas foram previamente calcinadas à 400 °C/24h e à 700 °C/24h em atmosfera de oxigênio.

5.1.1.2 – Estudo do efeito da adição em excesso de boro ou de alumínio

Este estudo foi realizado na tentativa de aumentar a estabilidade da composição BAER10-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3B_4O_{12}$) frente ao processo de cristalização pela adição de alumínio ou boro. O efeito da adição de boro e alumínio em excesso sobre os valores de T_g e T_c (primeiro pico de cristalização) da amostra BAER10-PP, foi realizado através da técnica de DSC. Estudaram-se as composições BA35ER-PP ($Y_{0.9}Er_{0.1}Al_{3.5}B_4O_{12.675}$),

BA32ER-PP ($Y_{0,9}Er_{0,1}Al_{3,2}B_4O_{12,3}$), B42AER-PP ($Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3B_{4,2}O_{12,3}$) e B45AER-PP ($Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3B_{4,5}O_{12,675}$). A Figura 5.7 mostra as curvas de DSC dos pós dessas composições previamente calcinados.

Com estes resultados foi possível afirmar que a estabilidade térmica dos pós-vítreos com relação à cristalização é reduzida ao adicionar excesso de alumínio ou boro. Assim, a composição BAER10-PP ($Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3B_4O_{12}$) é a mais adequada para a obtenção de filmes finos amorfos.

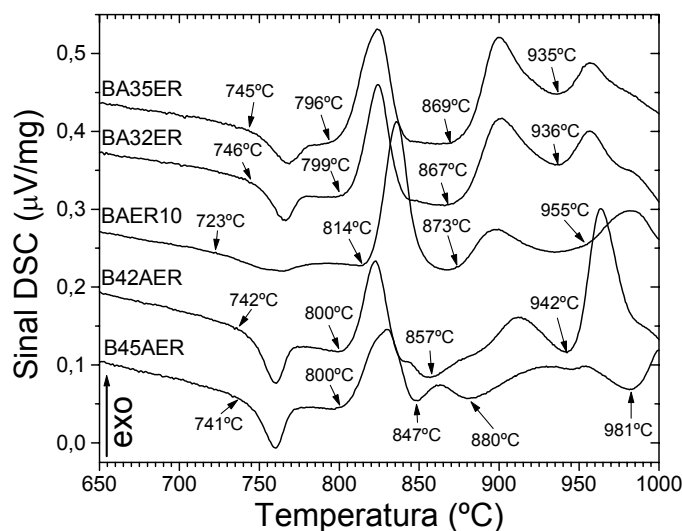


Figura 5.7 – Curvas de DSC da amostra de composição BAER10-PP e das amostras contendo excesso de alumínio ou boro. Medidas realizadas em atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.

5.1.1.3 – Estudo do efeito da adição de diferentes concentrações de érbio

A técnica de DSC foi também utilizada com a finalidade de verificar o efeito da substituição do íon Y pelo íon Er na matriz de composição YAB ($YAl_3B_4O_{12}$) sobre a transição vítrea e temperatura de cristalização. As curvas DSC dos pós contendo diferentes concentrações de érbio são apresentadas na Figura 5.8.

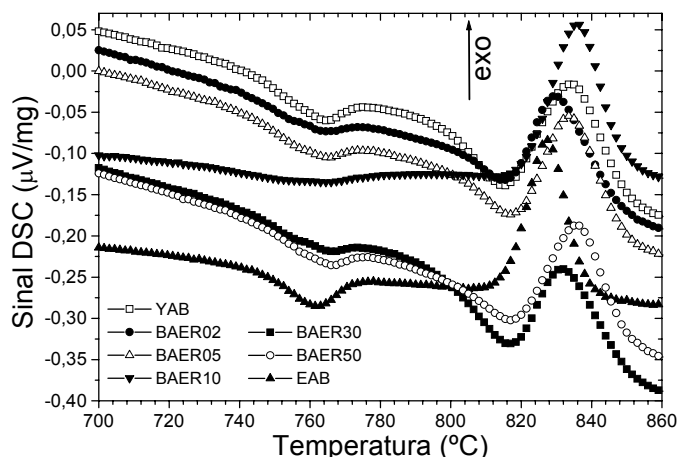


Figura 5.8 – Curvas de DSC das amostras de composição YAB e com diferentes concentrações de érbio. Os pós foram previamente calcinados à 400 °C/24h e à 700 °C/24h. As medidas realizadas em atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.

Nenhum efeito significativo foi observado sobre os valores de T_g e T_c , mesmo com substituições do íon Y em até 50 %. Isso indica que poderão ser sintetizados filmes finos amorfos contendo uma maior quantidade de érbio com características microscópicas similares em uma mesma temperatura de tratamento térmico.

5.1.2 – Resultados da caracterização por Difração de raios X

Para identificar as fases cristalinas que são formadas nos primeiros picos de cristalização detectados através da técnica de DSC, a técnica de difração de raios X em incidência rasante (GIXRD) foi utilizada nas medidas “in situ” entre 700 à 950 °C em atmosfera ambiente utilizando a linha K_α do Fe ($\lambda = 1,936 \text{ \AA}$). A Figura 5.9 apresenta os difratogramas de raios X obtidos “in-situ” obtidos em diferentes temperaturas das amostras previamente calcinadas.

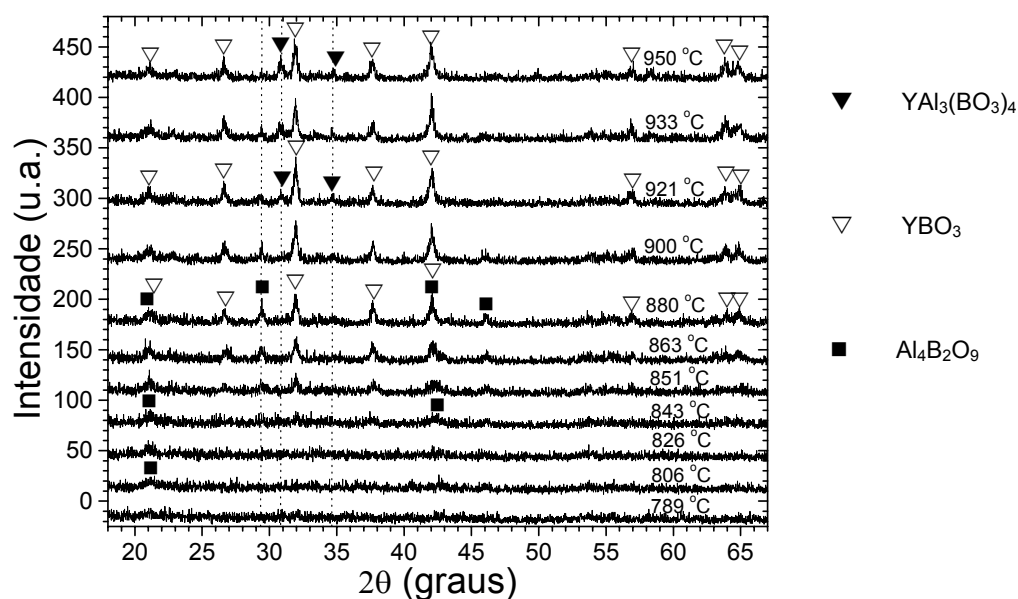


Figura 5.9 – Difratogramas de raios X obtidos “in-situ” sob atmosfera de ar da amostra de composição BAER10-PP em função da temperatura.

Os difratogramas apresentados na Figura 5.9 mostram a natureza amorfa da amostra até aproximadamente 800 °C. A cristalização tem início por volta de 806 °C com o aparecimento do pico principal de difração da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (ficha JCPDS nº 29-0010). Por volta de 880 °C, a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ atinge seu máximo de cristalização e picos de difração relacionados a fase YBO_3 (ficha JCPDS nº 88-0356) são observados. Em 921 °C, os picos de difração relacionados a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ não são mais observados, não ocorrem alterações nos picos da fase YBO_3 e surgem picos referentes a fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (ficha JCPDS nº 72-1978). Finalmente, em 950 °C, observa-se a coexistência das fases $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ e YBO_3 . Assim, esses resultados mostram que o érbio que foi adicionado a amostra está sendo incorporado ou na fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ou na fase YBO_3 . Como a quantidade da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ presente na amostra é muito superior a da fase YBO_3 , é de se esperar que o íon érbio esteja sendo incorporado na fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ formando uma solução sólida. Para fins da descrição dos resultados, essa **solução sólida cristalina** será denominada de Er:YAB cuja composição nominal é $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (BAER10-PP).

Beregí *et al* [5] e Madarász *et al* [6], estudaram a síntese da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ na forma de pastilhas cerâmicas através da reação no estado sólido de pós Y_2O_3 , Al_2O_3 e

B₂O₃ no intervalo de temperatura 600 – 1300 °C. De acordo com esses trabalhos, a formação da fase YAl₃(BO₃)₄ advém de reações químicas entre YBO₃, Al₄B₂O₉ e B₂O₃ no intervalo de 800 à 1150 °C. No presente trabalho, as medidas de difração de raios X “in-situ” em pós preparados pelo método dos precursores poliméricos mostraram que inicialmente temos a cristalização da fase Al₄B₂O₉ seguida pela cristalização da fase YBO₃. Em temperaturas mais elevadas, surge a fase YAl₃(BO₃)₄ que estaria relacionada ao desaparecimento da fase Al₄B₂O₉. De fato, em nosso trabalho, a fase Al₄B₂O₉ deve reagir com os compostos B₂O₃ e Y₂O₃ amorfos para formar a fase YAl₃(BO₃)₄ e não com a fase YBO₃ como observado por Beregi, Madarász e colaboradores [5,6].

Para a amostra obtida através do método dos precursores poliméricos, é possível sugerir a seguinte reação de partida: $3\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9 + 5\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{Y}_2\text{O}_3 = 4\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Esta diferença entre as amostras obtidas por reação no estado sólido e pelo método de solução química pode estar relacionada à homogeneidade em escala nanométrica gerada pelos métodos químicos levando a formação das fases Al₄B₂O₉ e YBO₃ em diferentes temperaturas.

Com o objetivo de ampliar nosso conhecimento a respeito da evolução das fases cristalinas formadas durante o aquecimento da amostra de composição BAER10-PP e melhor compreender como ocorre a formação solução sólida cristalina Er:YAB, foram também realizadas medidas de difração de raios X à temperatura ambiente. Estes difratogramas de raios X foram coletados em um difratômetro Siemens D5000 operando com a linha K_α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na geometria de transmissão. As amostras, previamente calcinadas à 400 °C / 24 h e à 700 °C / 24 h, foram aquecidas a diferentes temperaturas com razão de aquecimento de 5 °C/min seguido pelo resfriamento de 5 °C/min sob atmosfera rica em oxigênio. As temperaturas escolhidas foram àquelas correspondentes ao final de cada pico exotérmico detectado pela técnica de DSC (Figura 5.3). Os difratogramas de raios X são apresentados na Figura 5.10.

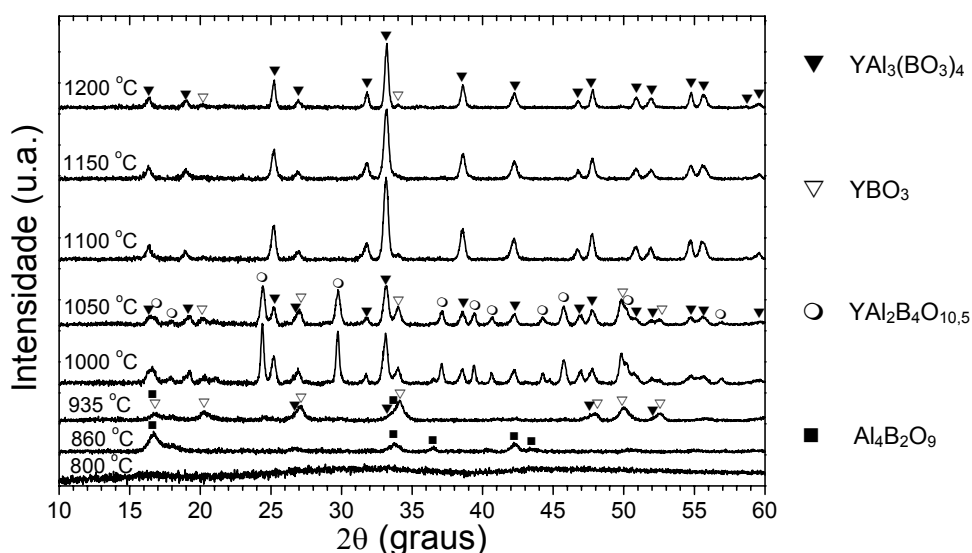


Figura 5.10 – Difratomogramas de raios X das amostras previamente calcinadas e tratadas em diferentes temperaturas com razão de aquecimento de 5 °C/min seguido pelo resfriamento com 5 °C/min.

As amostras apresentam-se amorfas à 800 °C, temperatura essa muito próxima do primeiro pico exotérmico (Figura 5.3). O tratamento térmico à 860 °C corresponde à cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (JCPDS nº 29-0010). Após o segundo pico exotérmico (Figura 5.3), quase toda a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ desapareceu dando lugar à cristalização da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (JCPDS nº 72-1978) e ao surgimento da fase YBO_3 (JCPDS nº 88-0356). Em torno de 1000 °C, o difratograma apresenta um acréscimo na intensidade dos picos de difração da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Além disso, surge uma nova fase cristalina, a fase $\text{YAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$ (JCPDS nº 48-0510). Assim, o terceiro pico exotérmico corresponde ao aumento na cristalização da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ e a formação da fase $\text{YAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$. À 1050 °C, tem-se praticamente o mesmo difratograma da amostra tratada à 1000 °C. Entre 1050 °C e 1100 °C, as fases $\text{YAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$ e YBO_3 reagem para formar e aumentar a quantidade da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Esses resultados estão em bom acordo com os de DTA (Figura 5.6) no qual o processo de cristalização se completa por volta de 1113 °C. Entre 1100 °C e 1200 °C temos a fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (ou Er:YAB solução sólida) majoritária (> 98%) e uma pequena quantidade da fase YBO_3 . Pode-se observar que o melhor resultado relativo à obtenção da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ocorre em torno de 1150 °C, em bom acordo com os

resultados obtidos por outros autores [5,6]. Acima dessa temperatura, inicia-se o processo de decomposição levando ao aumento da quantidade fase YBO_3 .

Baseado nesses resultados, é possível propor um diagrama de formação de fases a partir do tratamento térmico do composto BAER10-PP amorfo preparado através do método dos precursores poliméricos, que leva a formação da solução sólida de composição $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. A Figura 5.11 apresenta o diagrama de formação de fase no qual o símbolo δ representa uma pequena quantidade da fase cristalina.

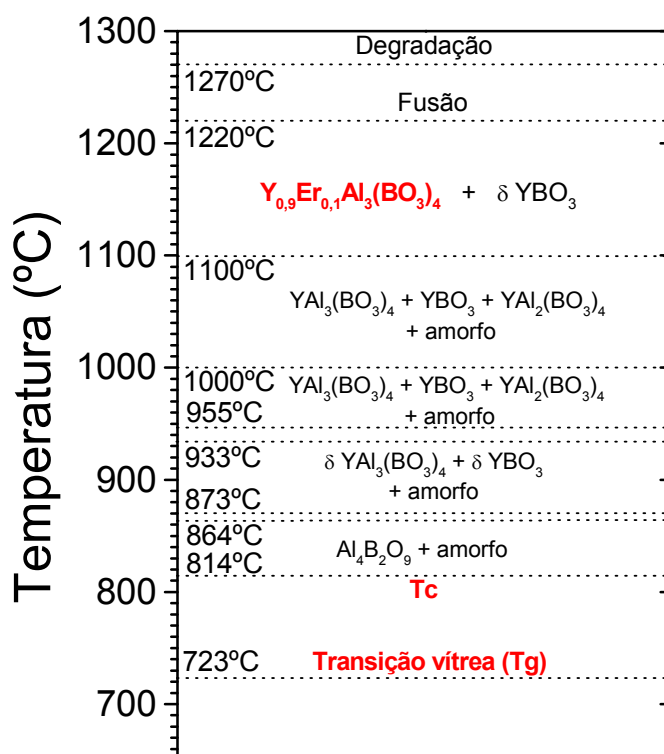


Figura 5.11 – Diagrama esquemático de formação de fases em função da temperatura de tratamento térmico para a composição BAER10-PP obtida pelo método dos precursores poliméricos.

Em resumo, nas amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos, o tratamento térmico entre 723°C e 786°C leva a formação de uma fase amorfa e homogênea. No que tange a obtenção da solução sólida Er:YAB, a temperatura de tratamento térmico na qual ela é a fase majoritária é de aproximadamente 1150 °C.

5.1.1.4 – Estudo do efeito da adição de diferentes concentrações de érbio na formação da solução sólida Er:YAB

A Figura 5.12 apresenta os difratogramas de raios X obtidos em função da quantidade de érbio.

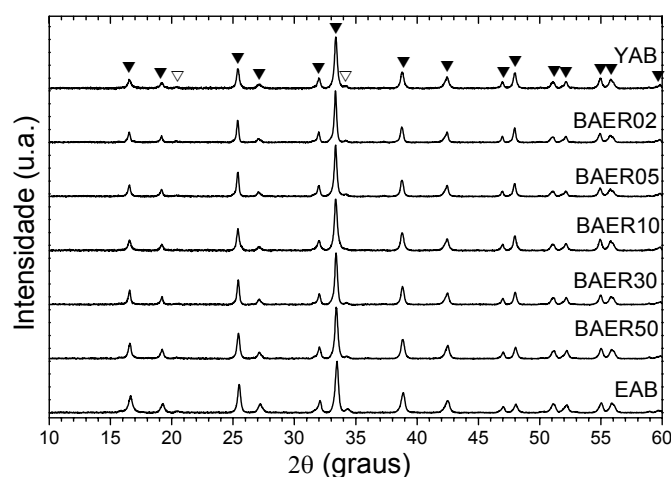


Figura 5.12 – Difratogramas de raios X das amostras de composição $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ tratadas à $1150^\circ C$ com $x = 0$ (YAB-PP), 0,02 (BAER02-PP), 0,05 (BAER05-PP), 0,1 (BAER10-PP), 0,3 (BAER30-PP), 0,5 (BAER50-PP) e 1 (EAB-PP). (▼ = $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ e ▽ = YBO_3 ou $ErBO_3$)

Não é observada uma diferença significativa no que se refere à concentração relativa entre as fases $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ e $YBO_3/ErBO_3$. Como pode ser verificado na Figura 5.12, a intensidade relativa entre os principais picos de difração não apresentam alterações significativas à medida que o íon ítrio é substituído pelo érbio. Isso mostra que devido à semelhança entre os íons Y e Er, as fases cristalinas resultantes apresentam uma estrutura muito semelhante. Observa-se somente um pequeno deslocamento para valores de alto ângulo a medida que o íon Y é substituído pelo Er. Tanto no caso da amostra de composição YAB como na amostra EAB, observa-se a presença de picos de difração de baixa intensidade relativos às fases YBO_3 e $ErBO_3$.

5.1.1.5 – Estudo do efeito da taxa de aquecimento e do excesso de alumínio e boro na formação da solução sólida Er:YAB

Com o objetivo de avaliar a influência da taxa de aquecimento sobre a cristalização da amostra de composição BAER10-PP, realizaram-se tratamentos térmicos em 1000 °C e 1150 °C com taxas de aquecimento de 1, 2, 5, 10 ou 20 °C/min. Os tratamentos térmicos foram realizados em amostras previamente calcinadas. Os difratogramas de raios X obtidos são apresentados nas Figuras 5.13 e 5.20.

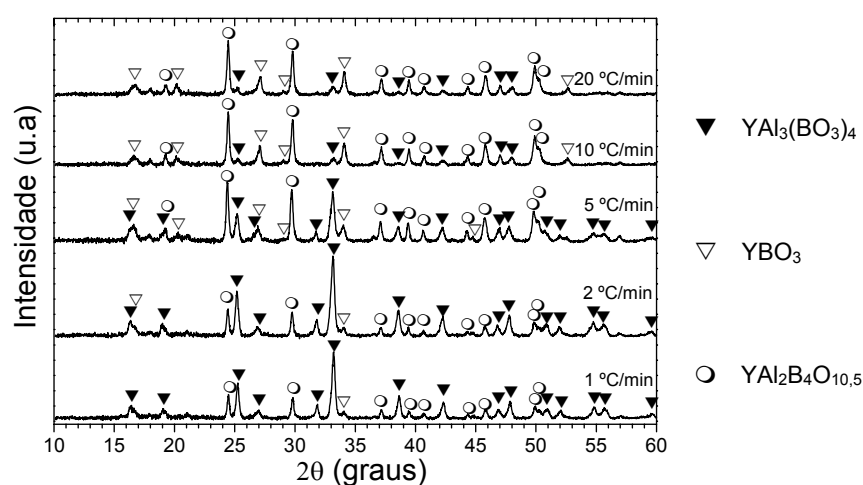


Figura 5.13 – Difratogramas de raios X do composto BAER10-PP cristalizado à 1000 °C sob atmosfera de oxigênio em função da taxa de aquecimento.

Observa-se na Figura 5.13 que à 1000 °C, o uso de altas taxas de aquecimento (10 e 20 °C/min) inibe a cristalização da fase Er:YAB sendo majoritária a fase (Y,Er)Al₂B₄O_{10,5}. Além disso, ocorreu um aumento da quantidade da fase YBO₃. Por outro lado, o uso de baixas taxas de aquecimento (1 e 2 °C/min) favorece uma maior reação das fases iniciais aumentando a fração da fase Er:YAB. Esses resultados indicam que a fase Er:YAB possui uma cinética de formação relativamente lenta.

Ao elevar a temperatura de tratamento térmico para 1150 °C, independente da taxa de aquecimento, observa-se um aumento significativo na fração da fase Er:YAB (Figura 5.14). À medida que a taxa de aquecimento aumenta, observa-se um aumento no

grau de cristalinidade da fase Er:YAB, principalmente para as taxas de 1 a 5 °C/min. Não foi observada uma variação significativa da intensidade relativa da fase YBO_3 .

Sabendo que ocorre uma perda de massa em torno de 3% entre 820 e 980 °C, foi realizado um tratamento térmico à 1150 °C de amostras de composição BA35ER-PP ($\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_{3,5}\text{B}_4\text{O}_{12,675}$), BA32ER-PP ($\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_{3,2}\text{B}_4\text{O}_{12,3}$), B42AER-PP ($\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3\text{B}_{4,2}\text{O}_{12,3}$) e B45AER-PP ($\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3\text{B}_{4,5}\text{O}_{12,675}$). A Figura 5.15 apresenta os difratogramas de raios X dessas amostras.

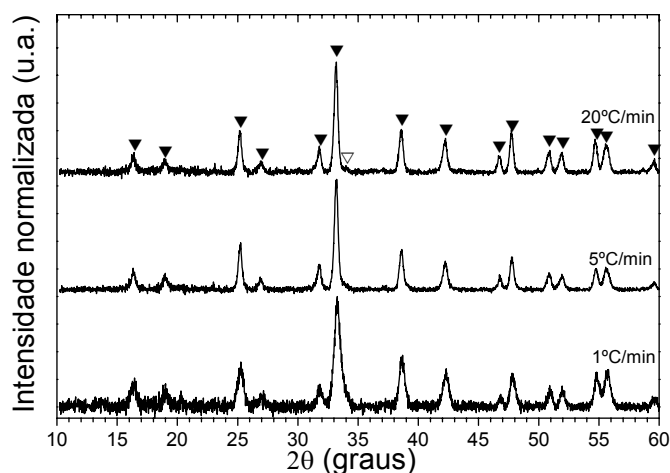


Figura 5.14 – Difratogramas de raios X do composto BAER10-PP cristalizado à 1150 °C sob atmosfera de oxigênio em função da taxa de aquecimento.

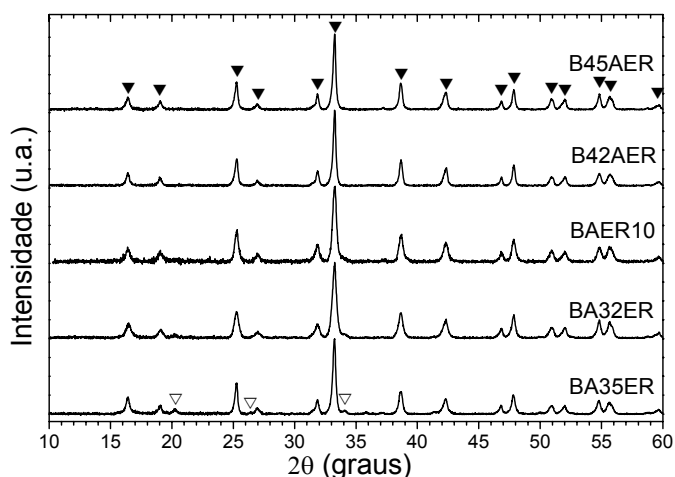


Figura 5.15 – Difratogramas de raios X das amostras contendo excesso de alumínio ou boro tratadas à 1150 °C sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min em comparação com a amostra BAER10-PP tratada sob as mesmas condições.

As amostras contendo alumínio em excesso (amostras BA32ER-PP e BA35ER-PP) levam a um pequeno aumento da quantidade da fase YBO_3 não tendo portanto um efeito positivo na obtenção da fase Er:YAB. Por outro lado, a adição em excesso de 2,5 e 6,25 % em de B_2O_3 (amostras B42AER-PP e B45AER-PP, respectivamente) proporciona a obtenção da solução sólida Er:YAB pura. Além disso, os picos de difração são bem mais definidos e mais intensos (maior cristalinidade) que aqueles da fase Er:YAB proveniente da composição BAER10-PP. Em resumo, a adição de um pequeno excesso de boro é importante para corrigir a perda desse elemento que ocorre entre 820 e 980 °C.

5.1.1.6 – Refinamento estrutural da composição B45AER através do método de Rietveld

Uma das maneiras de se determinar a qualidade da amostra é através da investigação das fases cristalinas existentes. Assim, o método de Rietveld foi utilizado na análise estrutural da fase $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (Er:YAB) obtida a partir da composição B45AER-PP cristalizada em 1150 °C. Essa amostra contém 6,25 % em mol de B_2O_3 em excesso. Foram coletados difratogramas de raios X em um difratômetro Siemens convencional na geometria de transmissão. A Figura 5.16 mostra o difratograma obtido. Os parâmetros de rede calculados são listados na Tabela 5.1 em comparação aos da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ encontrados na literatura [7].

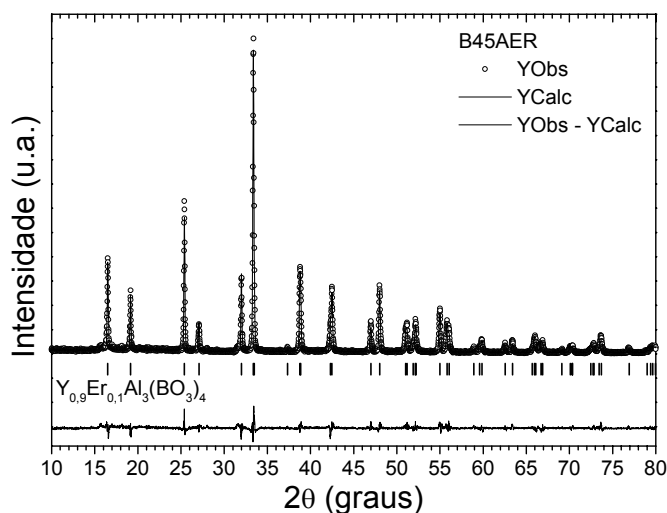


Figura 5.16 – Difratomogramas de raios X observado e calculado da amostra cristalizada de composição B45AER-PP tratada à 1150 °C.

Tabela 5.1 – Dados cristalográficos para a fase $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ obtidos do refinamento Rietveld.

Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Å)			
	a_0	b_0	c_0	c_0/a_0
$Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (B45AER-PP)	9,261(4)	9,261(4)	7,216(5)	0,779
$YAl_3(BO_3)_4$ [7]	9,295(3)	9,295(3)	7,243(2)	0,779

Os valores dos parâmetros calculados são próximos àqueles encontrados na literatura. Todos os picos presentes foram indexados como pertencentes a fase $YAl_3(BO_3)_4$ confirmando as análises posteriores que ocorreu a formação de uma solução sólida e que os íons Er^{3+} estão incorporados na matriz substituindo os íons Y^{3+} .

5.1.3 – Resultados de espectroscopia vibracional

A caracterização estrutural de materiais também pode ser realizada através da espectroscopia vibracional. Uma vez que as bandas observadas nos espectros vibracionais

estão relacionadas com as unidades estruturais do material. Utilizamos a técnica de espectroscopia de transmissão na região do infravermelho para caracterizar a evolução estrutural da amostra de composição BAER10-PP desde seu estado amorfo (400 °C) até essa se encontrar completamente cristalizada (1150 °C). A Figura 5.17 apresenta os espectros de transmissão na região do infravermelho e a Tabela 5.2 lista as frequências observadas dos diferentes modos de vibração no composto BAER10-PP tratado em diferentes temperaturas.

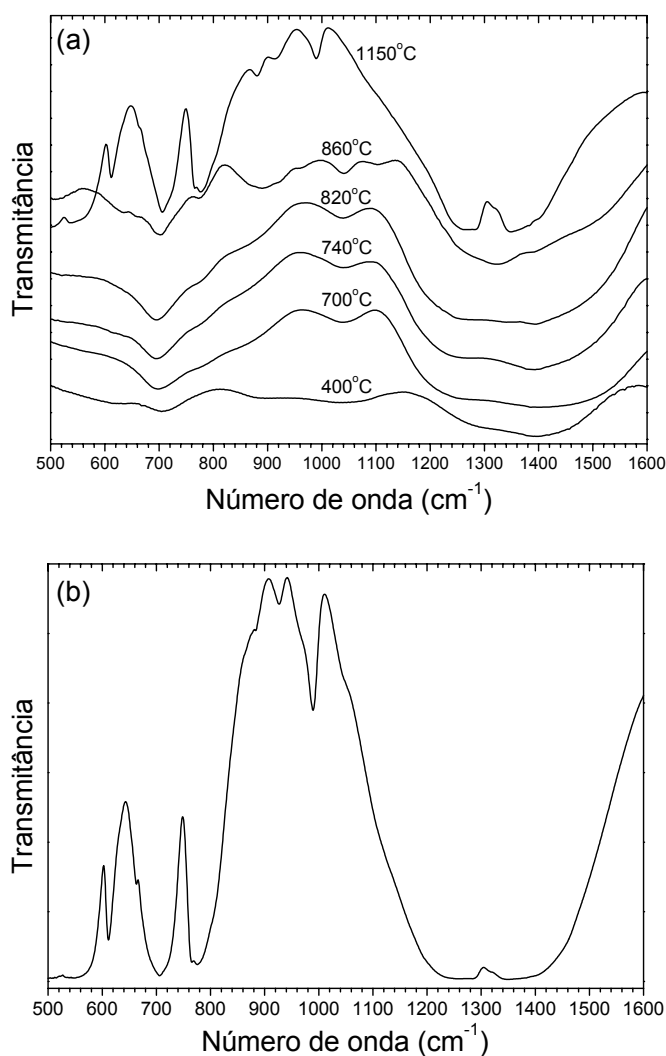


Figura 5.17 – (a) Espectros de FT-IR no modo transmissão das amostras de composição BAER10-PP tratadas em diferentes temperaturas sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min. (b) espectro da composição B45AER-PP cristalizado à 1150°C.

As bandas identificadas no espectro da Figura 5.17b foram indexadas como pertencentes à fase cristalina $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ e estão em bom acordo com as reportadas por Beregi *et al* [5] para a fase $YAl_3(BO_3)_4$. A Tabela 5.2 apresenta os valores das diferentes frequências observadas nos espectros FT-IR da amostra de composição BAER10-PP em função da temperatura de cristalização.

Tabela 5.2 – Frequências obtidas através da análise das curvas apresentadas na Figura 5.17a.

	Temperatura (°C)					
	400	700	740	820	860	1150
Frequência (cm ⁻¹)	628	556	550	555	511	511
	704	699	696	700	635	537
	898	858	783	780	660	562
	1037	1038	850	850	700	612
	1300	1264	1037	1035	773	664
	1396	1410	1273	1272	866	707
			1349	1350	891	727
			1404	1400	920	766
					959	777
					1041	808
					1103	880
					1251	913
					1322	988
					1410	1081
					1499	1249
						1274
						1314
						1350
						1398

Geralmente é bem aceito que a região de absorção vibracional de 1200 – 1500 cm^{-1} é devido ao estiramento (“stretching”) não simétrico da ligação B–O de unidades BO_3 [8,9]. A forma dessas bandas depende do número de oxigênios ligantes e não ligantes e conseqüentemente difere para ortoboratos, piroboratos e metaboratos. Portanto, as bandas que aparecem entre 1200 e 1500 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento não simétrico da ligação B–O das unidades BO_3 . Sabe-se que a frequência de estiramento de uma unidade AlO_n decresce quando o número de coordenação n aumenta [10]. Assim, a absorção da vibração de unidades AlO_4 pode ser identificada pela presença de forte absorção na região de 750 – 950 cm^{-1} e aquela das unidades AlO_6 entre 500 e 650 cm^{-1} [11].

Em 400 °C, além de uma intensa absorção entre 950 e 1150 cm^{-1} de grupos BO_4 , outra intensa absorção entre 813 e 950 cm^{-1} que pode ser atribuída principalmente à unidades AlO_4 e BO_3 de acordo com o trabalho de You e Hong [8]. A absorção no intervalo de 490 à 650 cm^{-1} é devido principalmente à unidades AlO_6 ou BO_3 , enquanto aquela na região entre 650 e 813 cm^{-1} está relacionada à unidades BO_3 ou estiramento das ligações Al–O.

Ao calcinar o composto à 700 °C/24h, observa uma significativa redução das bandas nos intervalos de 813 – 950 cm^{-1} e de 950 – 1150 cm^{-1} com relação aquelas entre 650 – 813 cm^{-1} e 1200 – 1500 cm^{-1} . Isso se deve a uma redução das unidades AlO_4 e BO_4 , pela sua transformação em AlO_5 e/ou AlO_6 e em unidades BO_3 , respectivamente.

Espectros similares foram obtidos quando do tratamento térmico entre 740 e 820 °C. Entretanto, esses espectros têm suas bandas entre 650 – 813 cm^{-1} e 1200 – 1500 cm^{-1} mais acentuadas que às do espectro da amostra tratada à 700 °C.

De 860 a 1050 °C, observa-se vários modos vibracionais relacionados às fases cristalinas $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, $(\text{Y},\text{Er})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y},\text{Er})\text{BO}_3$ e $(\text{Y},\text{Er})\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$.

Entre 1000 e 1200 °C os espectros vibracionais são muito similares e a maioria das bandas observadas são da fase cristalina $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$. As bandas centradas

em 913 e 1081 cm^{-1} são da fase YBO_3 na estrutura “pseudo-vatérite” e/ou “aragonite” [5].

5.1.4 – Resultados de espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras BAER10-PP e B45AER-PP cristalizadas à 1150 °C são apresentados na Figura 5.18.

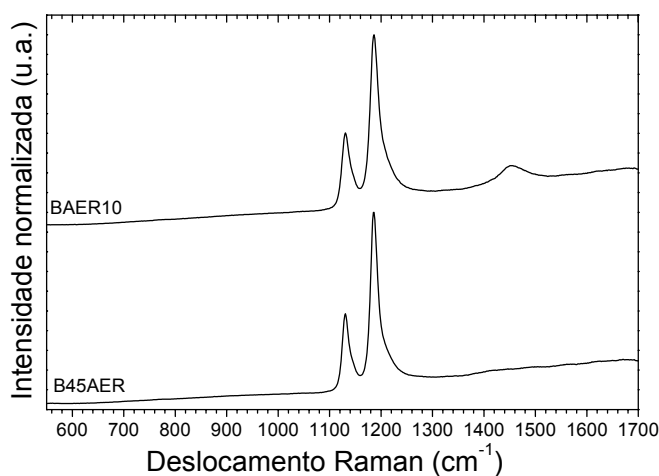


Figura 5.18 – Espectros Raman das amostras de composição BAER10-PP e B45AER-PP cristalizadas à 1150 °C.

O espectro Raman da amostra B45AER-PP, que de acordo com a difratometria de raios X é formada somente pela fase cristalina $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, apresenta duas bandas em 1131 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} . Na amostra cristalizada a partir da composição BAER10-PP, observa-se uma outra banda centrada em 1453 cm^{-1} . Como o difratograma de raios X da composição BAER10-PP mostra a presença de uma pequena fração da fase YBO_3 além da fase $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, a banda centrada em 1453 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento dos grupos BO_4 da fase YBO_3 .

Não encontramos na literatura espectros Raman de amostras de composição $\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ com $x = 0$ a $x=1$. A energia máxima de fônon encontrada para a fase $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ é igual a 1186 cm^{-1} . A presença de somente dois modos Raman

específicos e muito próximos mostra que é possível utilizar a matriz $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ dopada com íons lantânídeos em aplicações de óptica. Assim, a probabilidade de acoplamento com fônons da rede será menor. Isso porque o decaimento multifonon exige a conservação de energia e portanto uma quantidade inteira de fônons cuja soma deve ser igual a diferença de energia entre dois níveis dos íons de terra-rara na matriz. Por outro lado, a matriz estudada apresenta uma energia de fônons relativamente alta, mas é menor que a de alguns cristais e vidros boratos [12,13].

5.1.5 – Resultados de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG)

A microestrutura das amostras na forma de pó foi analisada por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG). A Figura 5.19a apresenta a micrografia da amostra de composição BAER10-PP calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas. A Figura 5.19b mostra a micrografia da microestrutura do mesmo pó após tratamento térmico à 1150 °C.

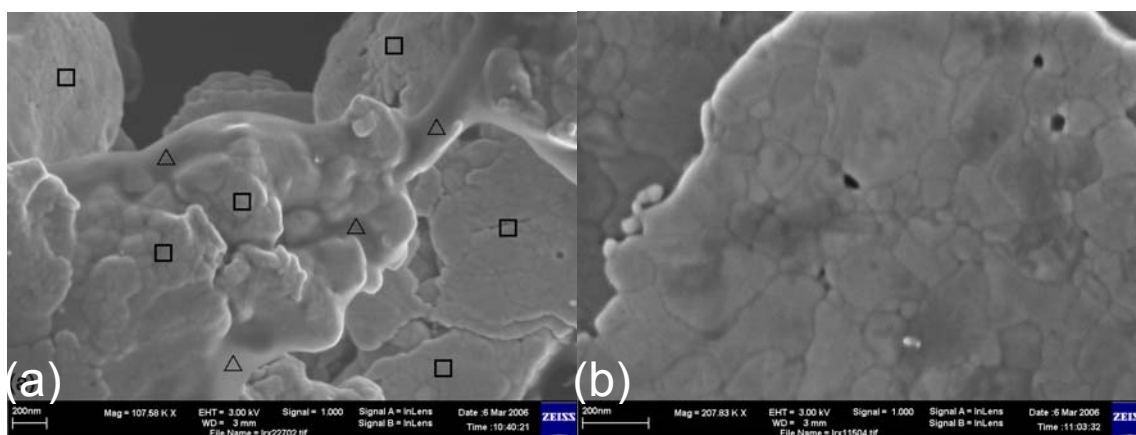


Figura 5.19 – Imagens obtidas por FEG do pó de composição BAER10-PP: (a) amorfo após calcinação e (b) cristalizado à 1150 °C. □ corresponde ao pó de partida e △ são regiões com fase líquida.

As micrografias evidenciam o efeito de coalescência das partículas nanométricas sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. A imagem 5.19a além de mostrar

a coalescência das partículas amorfas, indica também que a calcinação dá origem à aglomeração com apreciável formação de fase líquida. A formação da fase líquida ocorre devido à proximidade da temperatura de calcinação em relação à T_g . Em 1150 °C, observa-se um processo de coalescência, ocorrendo a formação de grãos cristalinos da ordem de 200 nm formando partículas na forma de placas.

Em resumo, através do método dos precursores poliméricos é possível preparar pós nanométricos da solução sólida $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ sem a presença de fases secundárias.

5.2 – Síntese de amostras na forma de pó através do método sol-gel

Nesta seção, serão apresentados os resultados da caracterização da amostra de composição BAER10-SG na forma de pó preparada através do método sol-gel a partir do processo de otimização da solução.

5.2.1 – Resultados da análise térmica

Géis secos mantidos dentro de frascos de sílica com dois furos de 0,7 mm de diâmetro na tampa foram obtidos através da evaporação quando aquecidos à 80°C durante 14 dias. Estes géis secos foram utilizados para estudar as reações de decomposição térmica e cristalização do material.

A Figura 5.20 mostra as curvas de TG e DSC do gel seco de composição BAER10-SG. Essas medidas foram realizadas em atmosfera rica em oxigênio com fluxo de 80 ml/min e razão de aquecimento de 2 °C/min. Uma pequena perda de massa (6,3 %) foi observada entre 25 °C e 120 °C devido à evaporação de solventes residuais no gel. De 120 °C à 555 °C, uma grande perda de massa (59,4 %) foi interpretada como sendo devido a decomposição de grupos orgânicos incorporados no gel [14]. A curva

DTG (derivada de primeira ordem da TG) sugere que a perda de massa entre 120 e 555 °C é devida a uma única reação com perda gradual de massa. Por outro lado, três picos endotérmicos em torno de 184 °C, 285 °C e 357 °C são identificados na curva DSC. O pico intenso e estreito em 184°C foi atribuído à eliminação de grupos NO_x e/ou ácido propiônico, enquanto os outros dois picos largos sugerem que a decomposição dos grupos orgânicos no gel ocorre de forma progressiva. Uma perda de massa muito pequena (0,7 %) foi detectada entre 614°C and 700°C provavelmente devido à eliminação de grupos hidroxilas (–OH) ou grupos orgânicos (contendo carbono) fortemente ligados aos metais. Como mostra o detalhe da Figura 5.20a, por volta de 820 °C, uma fraca reação exotérmica devido à cristalização é observada e é acompanhada por uma outra perda de massa muito pequena (1,5 %) no intervalo de 830 – 930 °C devido à uma pequena perda de boro. Os resultados apresentados indicam que durante o processo de síntese, a decomposição dos grupos orgânicos tem início por volta de 120°C e se completa em torno de 700°C. Assim, para a obtenção de filmes finos livres de compostos orgânicos, estes devem ser calcinados acima de 700 °C.

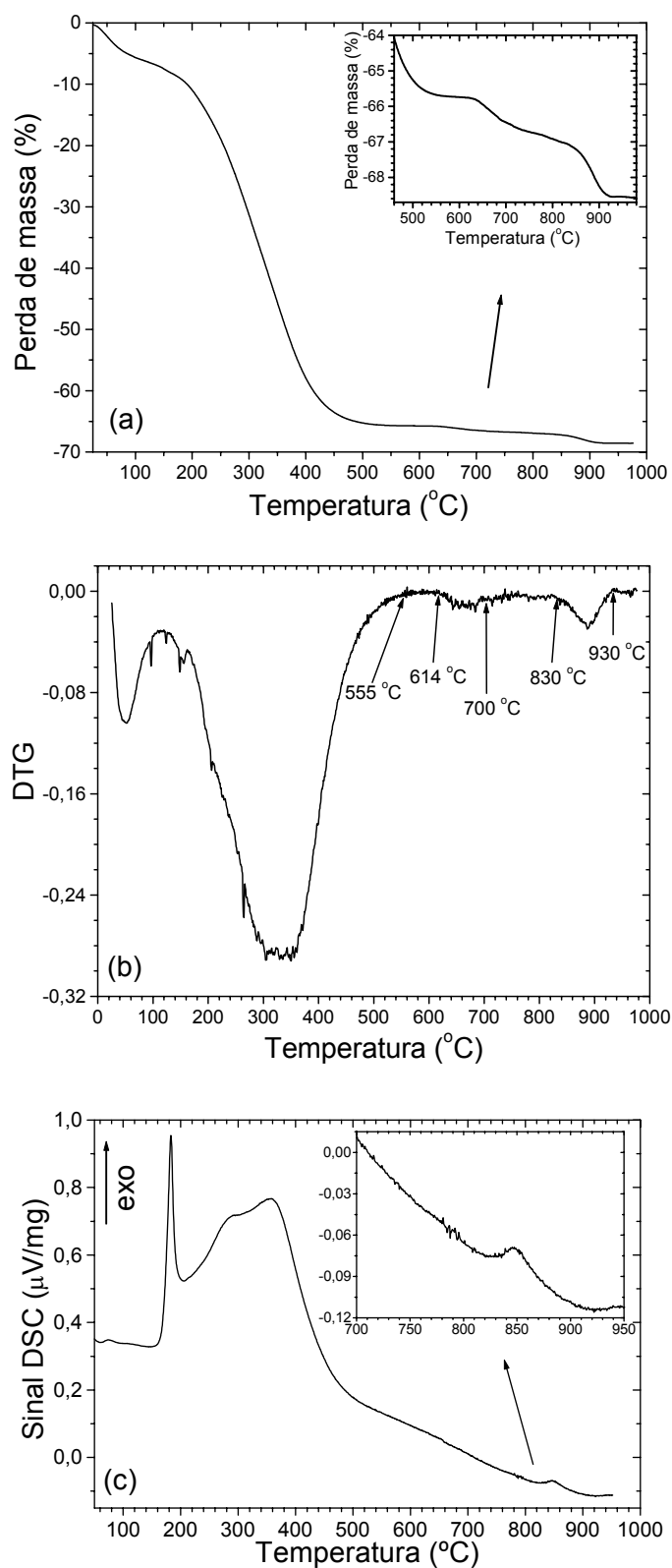


Figura 5.20 – Curvas de TG (a), DTG (b) e de DSC (c) do gel de composição BAER10-SG seco à 80 °C durante 14 dias.

Com a finalidade de melhor interpretar os resultados de DSC no que tange os processos de cristalização, os géis secos foram previamente calcinados à 400 °C e à 700 °C por 24 horas sob atmosfera rica em oxigênio usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A Figura 5.21 apresenta a curva de DSC do pó calcinado nestas condições.

A curva de DSC apresentada na Figura 5.21 mostra que a transição vítrea (T_g) ocorre por volta de 746 °C enquanto que o processo de cristalização (T_c) tem início à 830 °C. Podemos considerar que a amostra vítrea é relativamente estável uma vez que a diferença entre T_c e T_g é de 84 °C. Este resultado indica que esta composição é promissora na preparação de filmes finos vítreos densos sem a presença de compostos orgânicos no quando tratada entre 746 – 830 °C. Entre 830 °C e 970 °C, três picos exotérmicos são observados devido à cristalização do pó.

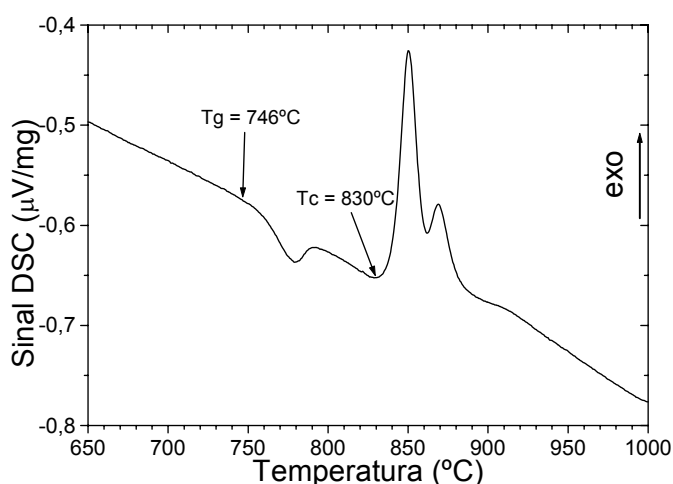


Figura 5.21 – Medida de DSC da amostra BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas. Medida sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.

Acima de 1000 °C, os eventos térmicos foram analisados através da técnica de DTA. A Figura 5.22 mostra a curva de DTA da amostra previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas.

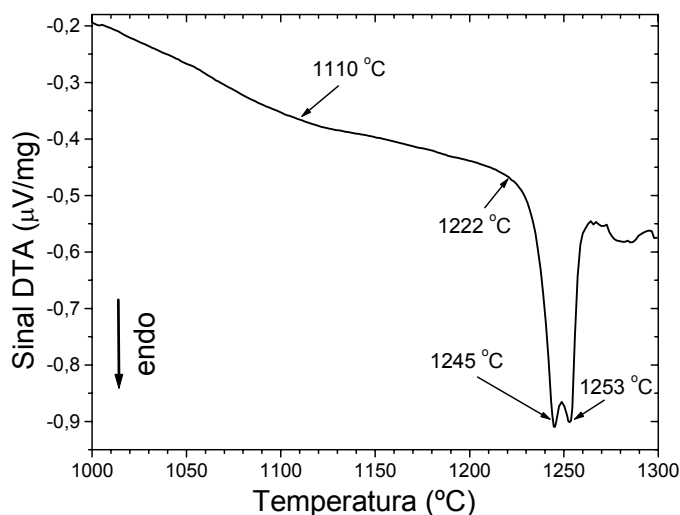


Figura 5.22 – Curva de DTA da amostra de composição BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas. Medida sob atmosfera de oxigênio e razão de aquecimento de 5 °C/min.

Analizando a curva ilustrada na Figura 5.22, pode-se observar que o processo de cristalização completa-se por volta de 1110 °C e a fusão do composto ocorre acima de 1222 °C. A fusão é composta por dois picos endotérmicos centrados em 1245 °C e 1253 °C.

5.2.2 – Resultados das caracterizações por difração de raios X

Difratogramas de raios X da amostra de composição BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C / 24 h e a 700 °C / 24 h e tratada em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 5.23. As temperaturas escolhidas para os tratamentos térmicos foram aquelas correspondentes ao final de cada pico exotérmico observado nas curvas de DSC (Figura 5.21).

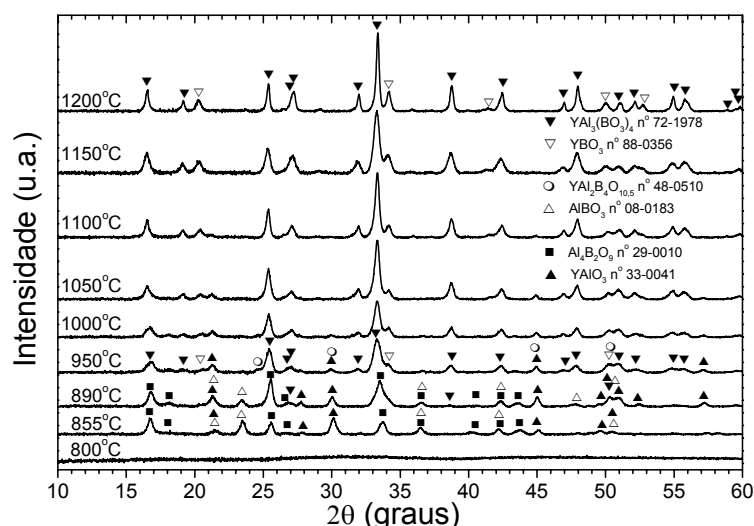


Figura 5.23 – Difratomogramas de raios X da amostra BAER10-SG previamente calcinada à 400 °C e à 700 °C durante 24 horas e tratada termicamente em diferentes temperaturas.

Como no caso da amostra obtida através do método dos precursores poliméricos, a amostra obtida pelo método sol-gel permanece amorfa até 800 °C. Entretanto, o processo de cristalização é mais complexo. Observe que as amostras ao serem tratadas em 855 °C apresentam a cristalização das fases $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ (JCPDS n° 29-0010), AlBO_3 (JCPDS n° 08-0183) e YAlO_3 (JCPDS n° 33-0041). Estas três fases correspondem à uma única reação exotérmica centrada em 850 °C na curva DSC. Após tratamento térmico em 890 °C observa-se o aparecimento de picos de difração relacionados a fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (JCPDS n° 72-1978), que refere à segunda reação exotérmica em 869 °C. No intervalo entre 898 °C e 950 °C, observa-se na curva de DSC uma outra reação exotérmica pouco pronunciada com máximo em torno de 915 °C que corresponde a cristalização das fases YBO_3 (JCPDS n° 88-0356) e $\text{YAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$ (JCPDS n° 48-0510). Entre 1000 °C e 1100 °C, observa-se um aumento gradual das fases $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ e YBO_3 acompanhado de uma lenta redução da quantidade da fase YAlO_3 e da fase $\text{YAl}_2\text{B}_4\text{O}_{10.5}$. Entre 1150 e 1200 °C, observa-se somente a presença das fases $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ e YBO_3 . Através desses resultados, é possível dizer que a melhor temperatura de síntese da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ através do método sol-gel é em torno de 1100 °C. Como no caso da amostra preparada

através do método dos precursores poliméricos, acredita-se que o ion Er está incorporado a matriz YAB formando uma solução sólida Er:YAB.

Assim, através do método sol-gel, a formação da solução sólida Er:YAB mostrou se mais complexa e difícil do que através do método dos precursores poliméricos, principalmente no que tange a quantidade da fase secundária YBO_3 .

Apresentamos na Figura 5.24 de forma resumida o diagrama de formação de fases a partir do tratamento térmico da composição BAER10-SG amorfa preparada através do método sol-gel.

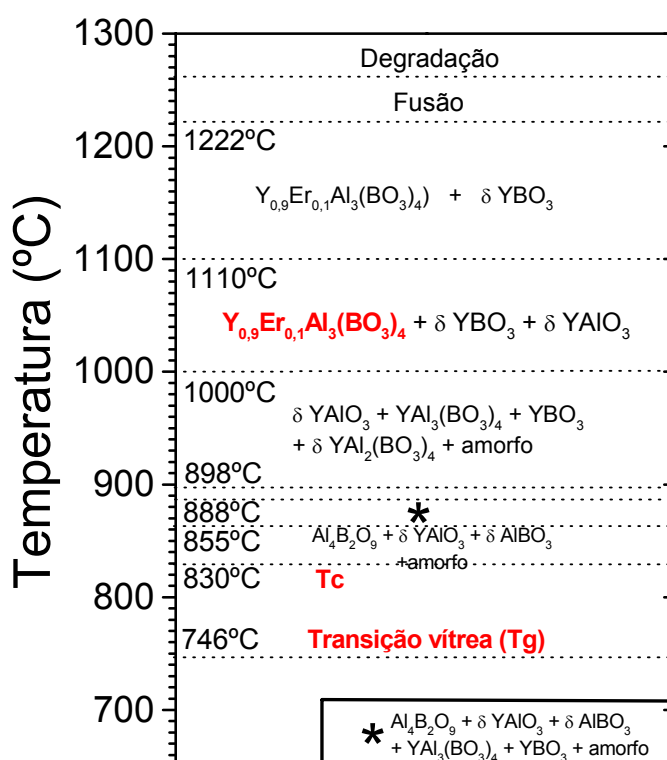


Figura 5.24 – Diagrama esquemático de formação de fases em função da temperatura de tratamento térmico da composição BAER10-SG amorfa obtida pelo método sol-gel.

Nesse caso, para que se torne possível preparar filmes finos amorfos e densos estes devem ser tratados em temperaturas entre 756 e 793 °C . Por outro lado, a fase $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ é majoritária quando tratada em torno de 1100 °C.

5.2.3 – Resultados de espectroscopia vibracional

Os espectros de transmissão na região do infravermelho partindo do estado amorfo (400 °C) até a cristalização em torno de 1200 °C são apresentados na Figura 5.25. A Tabela 5.3 lista as frequências das bandas observadas nestes espectros.

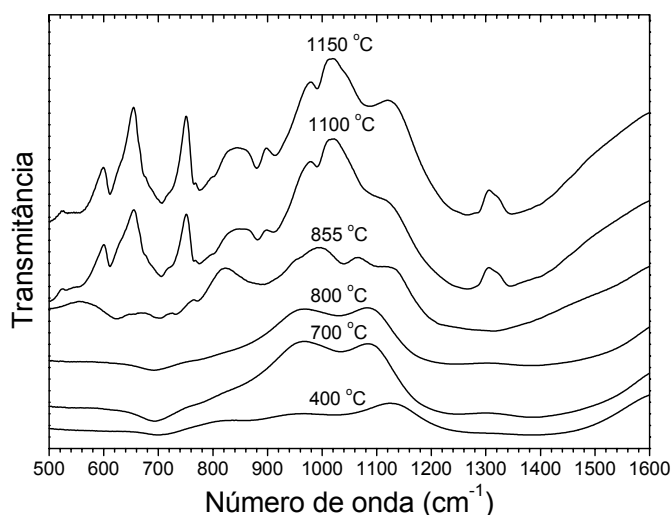


Figura 5.25 – Espectros de FT-IR no modo transmissão da amostra de composição BAER10-SG tratada em diferentes temperaturas sob atmosfera de oxigênio e taxa de aquecimento/resfriamento de 5 °C/min.

Até 800 °C os espectros são muito similares aos da amostra preparada pelo método dos precursores poliméricos. Em temperaturas superiores, observa-se algumas diferenças relacionadas as diferentes fases cristalinas formadas em cada método. À 1100 °C, temos um espectro de absorção similar aquele obtido dos pós sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e cristalizados em 1150 °C, em bom acordo com os resultados de difração de raios X.

Tabela 5.3 – Frequências dos diferentes modos de vibração da amostra BAER10-SG tratada em diferentes temperaturas.

	Temperatura (°C)					
	400	700	800	855	1100	1150
Frequência (cm ⁻¹)	529	530	530	622	531	536
	620	617	618	656	554	557
	699	692	692	700	612	612
	858	778	778	733	670	670
	1023	859	859	772	705	706
	1264	1033	1031	865	726	725
	1385	1251	1246	891	766	765
		1384	1380	927	775	777
		1510	1510	959	800	800
				1039	881	880
				1100	912	914
				1216	990	991
				1315	1085	1039
				1411	1180	1087
				1515	1266	1190
					1284	1264
					1314	1284
					1345	1317
					1398	1347
					1507	1395
						1500

5.2.4 – Resultados de espectroscopia Raman

O espectro Raman da amostra de composição BAER10-SG obtida pelo método sol-gel e cristalizada à 1150 °C é apresentado na Figura 5.26.

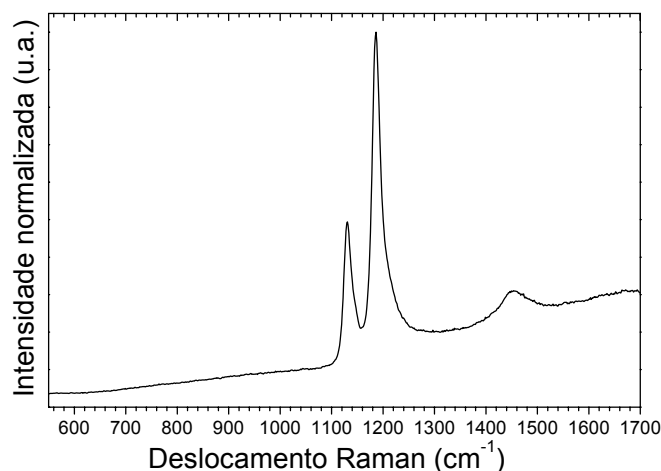


Figura 5.26 – Espectro Raman da amostra BAER10-SG obtida pelo processo sol-gel e tratada à 1150 °C.

Observamos a presença de duas bandas Raman da fase $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (1131 e 1187 cm^{-1}) e uma da fase YBO_3 (1451 cm^{-1}) com intensidades relativas e posições similares aquelas obtida para a amostra de mesma composição pelo método dos precursores poliméricos. A similaridade da intensidade relativa entre essas bandas com as observadas na amostra preparada através do método dos precursores poliméricos mostra que a quantidade relativa entre as fases $\text{Y}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ e YBO_3 são similares e em bom acordo com os dados de difração de raios X.

5.2.5 – Resultados de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG)

A Figura 5.27 mostra as micrografias das amostras calcinadas à 400 °C/24h e à 700 °C/24h e tratadas posteriormente à 1150 °C. A Figura 5.27a mostra grãos com tamanho entre 60 – 120 nm que estão aglomerados formando partículas com tamanhos entre 300 e 800 nm. Esta forte aglomeração é devida ao fato dos grãos serem muito pequenos e terem sido calcinados logo abaixo da temperatura de transição vítrea. A Figura 5.27b mostra a morfologia dos pós tratados termicamente em 1150 °C. Podemos observar a presença de nanocristais bem definidos e facetados com distribuição de

tamanho de 190 a 650 nm. A grande variação do tamanho de grãos é devido ao fato dos pós vítreos terem sido desaglomerados em almofariz de ágata antes do tratamento térmico em 1150 °C.

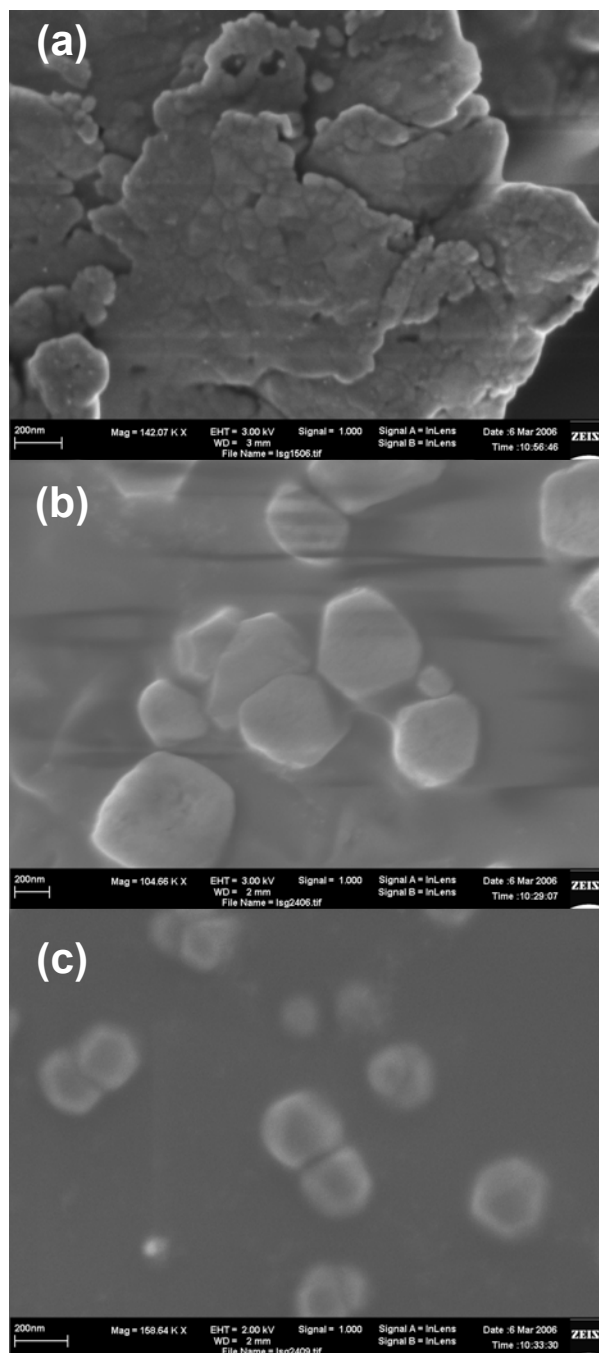


Figura 5.27 – Micrografias obtidas por FEG da amostra de composição BAER10-SG: (a) calcinada à 400 °C/24h e à 700 °C/24h e (b) – (c) tratada posteriormente à 1150 °C.

5.3 – Resumo dos resultados

Os resultados da análise térmica das resinas e dos géis obtidos por ambos os métodos químicos mostraram que o processo de decomposição completa-se por volta de 550 °C e que ocorre de forma diferenciada em cada método químico. Os pós amorfos são bastante estáveis uma vez que apresentam um valor de T_g de 723 °C e de T_c de 814 °C, ou seja, uma diferença entre T_c e T_g (ΔT) de 91 °C. Resultados similares foram obtidos nos pós amorfos sintetizados pelo método sol-gel com um valor de T_g de 746 °C e de T_c de 830 °C ($\Delta T = 84$ °C). Para ambos os métodos, foi possível construir um diagrama de formação desde o início da cristalização até a otimização da fase Er:YAB. Resultados de difração de raios X mostraram a existência de diferentes fases cristalinas formadas no aquecimento das amostras. A otimização do processo de obtenção da solução sólida Er:YAB ocorre em torno de 1150 °C para os pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos e em 1100 °C nos pós sintetizados pelo método sol-gel. A partir da composição estequiométrica BAER10, não foi possível obter a fase $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ pura, restando sempre uma pequena fração da fase YBO_3 . Verificou-se que a adição de excesso de boro sobre a composição $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (amostras BA42ER e B45AER) foi suficiente para a obtenção da solução sólida Er:YAB pura.

Segundo os resultados de DSC e XRD, a formação da fase Er:YAB (BAER10) é cineticamente lenta e portanto dependente da razão de aquecimento, apresentando boa cristalinidade em 1150 °C quando os pós foram aquecidos com razões de 5 e 20 °C/min.

A diferença nas posições de T_g e T_c e dos tipos de fases formadas em cada método foram atribuídas à diferenças estruturais das unidades boratos (BO_3 e BO_4) e aluminatos (AlO_4 , AlO_5 e AlO_6) formando diferentes redes aluminoborato.

No que concerne a solução sólida Er:YAB (1150 °C), os espectros FT-IR dos pós provenientes da composição BAER10 obtidos por ambos os métodos químicos são

similares aquele da solução sólida Er:YAB obtida da composição B45AER, estando em bom acordo com a literatura e com os resultados de XRD.

Espectros Raman mostraram que a solução sólida pura possui somente dois modos Raman ativos em 1131 cm^{-1} e 1186 cm^{-1} .

A microscopia eletrônica de varredura com alta resolução (FEG) evidenciou o efeito de coalescência das partículas nanométricas sintetizadas por ambos os métodos químicos, além de mostrar a coalescência das partículas amorfas, indica também que a calcinação dá origem à aglomeração com apreciável formação de fase líquida.

Finalmente, para a obtenção de filmes finos livres de compostos orgânicos e densos, concluímos que o tratamento térmico final deve ser realizado na região entre T_g e T_c .

5.4 – Referências bibliográficas

- [1] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 1997.
- [2] G. D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, *J. Non-Cryst. Solids* **196**, 244 (1996).
- [3] L. Cormier, O. Majerus, D. R. Neuville, G. Calas, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 13 (2006).
- [4] I. Wacławska, *Thermochimica Acta* **269**, 457 (1995).
- [5] E. Beregi, A. Watterich, L. Kovács, J. Madarász, *Vibrational Spectroscopy* **22**, 169 (2000).
- [6] J. Madarász, E. Beregi, J. Sztatisz, I. Földvari, G. Pokol, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **64**, 1059 (2001).
- [7] E. L. Belokoneva, A. V. Azizov, N. I. Leonyuk, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Zhurnal Structurnoi Khimii* **22**, 196 (1981).
- [8] H. You, G. Hong, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 325 (1999).
- [9] Th. Huebert, U. Banach, K. Witke, P. Reich, *Phys. Chem. Glasses* **32**, 58 (1991).
- [10] P. Tarte, *Spectrochimica Acta A* **23**, 2127 (1967).
- [11] D. Mazza, M. Vallino, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1929 (1992).
- [12] P. Becker, C. Wickleder, *Cryst. Res. Technol.* **36**, 27 (2001).

- [13] W. A. Pisarski, T. Goryczka, B. Wodecka-Duś, M. Płońska, J. Pisarska, *Mat. Sci. and Eng. B* **122**, 94 (2005).
- [14] Jayaraman, V.; Gnanasekaran, T.; Periaswami, G. *Mater. Lett.* **1997**, 30 (2-3), 157.

CAPÍTULO 6 – ESTUDO DAS AMOSTRAS NA FORMA DE FILMES

FINOS

Neste capítulo são apresentados os resultados da síntese e da caracterização das amostras na forma de filmes finos. Inicialmente serão apresentadas as caracterizações das propriedades microestruturais e estruturais e em seguida, das propriedades ópticas.

6.1 – Propriedades microestruturais e estruturais dos filmes finos

6.1.1 – Filmes finos sintetizados através do método dos precursores poliméricos

Considerando o processo de otimização das resinas apresentado no capítulo 4, neste capítulo, serão apresentados os resultados de filmes finos formados por 8 e 10 camadas depositadas sobre substratos de sílica ou silício através da técnica de “spin-coating” com velocidade de rotação, tempo de rotação e viscosidade da resina precursora fixos em 2500 rpm, 5 s e 25 mPa.s, respectivamente. Cada camada foi calcinada à 400 °C durante 2 horas com razão de aquecimento de 1 °C/min, seguida por outra calcinação à 700 °C por 2 horas com taxa de aquecimento de 2 °C/min. Ao final do processo de deposição de 8 ou 10 camadas, realizou-se tratamentos térmicos durante 2 h na faixa de temperatura entre T_g e T_c , ou seja, entre 740 e 850 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min.

A técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) foi utilizada para avaliar a composição do filme BAER10-PP tratado à 700 °C / 2 h. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 6.1 em comparação com a composição nominal. Os valores experimentais são valores médios obtidos em três filmes.

Tabela 6.1 – Fração molar nominal e experimental determinado pela técnica de EDX dos elementos Y, Er e Al dos filmes de composição BAER10-PP.

Elementos	Composição	
	Experimental (EDX)	Nominal
Y	0,220 ± 0,004	0,225
Er	0,024 ± 0,001	0,025
Al	0,756 ± 0,004	0,750

Os valores obtidos experimentalmente são muito próximos da composição nominal BAER10-PP. Cabe ressaltar que a quantidade do elemento boro não pôde ser medida devido a baixa eficiência na detecção deste elemento e por esse apresentar linhas de emissão de raios X de energia relativamente baixa (~ 200 eV).

A espessura de cada camada em função do tratamento térmico pôde ser estimada através das imagens da região fraturada de filmes depositados sobre substratos de silício com 8 camadas. As imagens são apresentadas na Figura 6.1.

Os filmes possuem boa homogeneidade no que diz respeito à microestrutura e a espessura. À 700 °C é possível observar grãos nanométricos formando uma camada compacta. O tratamento à 740 e 780 °C permitiu a obtenção de um filme vítreo bem compacto não apresentando grãos nem poros. A seção transversal clivada do filme tratado à 740 °C apresenta-se bastante irregular devido ao procedimento de clivagem do material. Para cada camada depositada obteve-se a espessura média de 80 nm à 700 °C, 77 nm à 740 °C, 77 nm à 780 °C, 79 nm à 820 °C e 79 nm à 850 °C.

Os filmes tratados à 820 e 850 °C possuem uma microestrutura bastante irregular devido ao processo de cristalização e com uma aparente formação de poros no interior do filme.

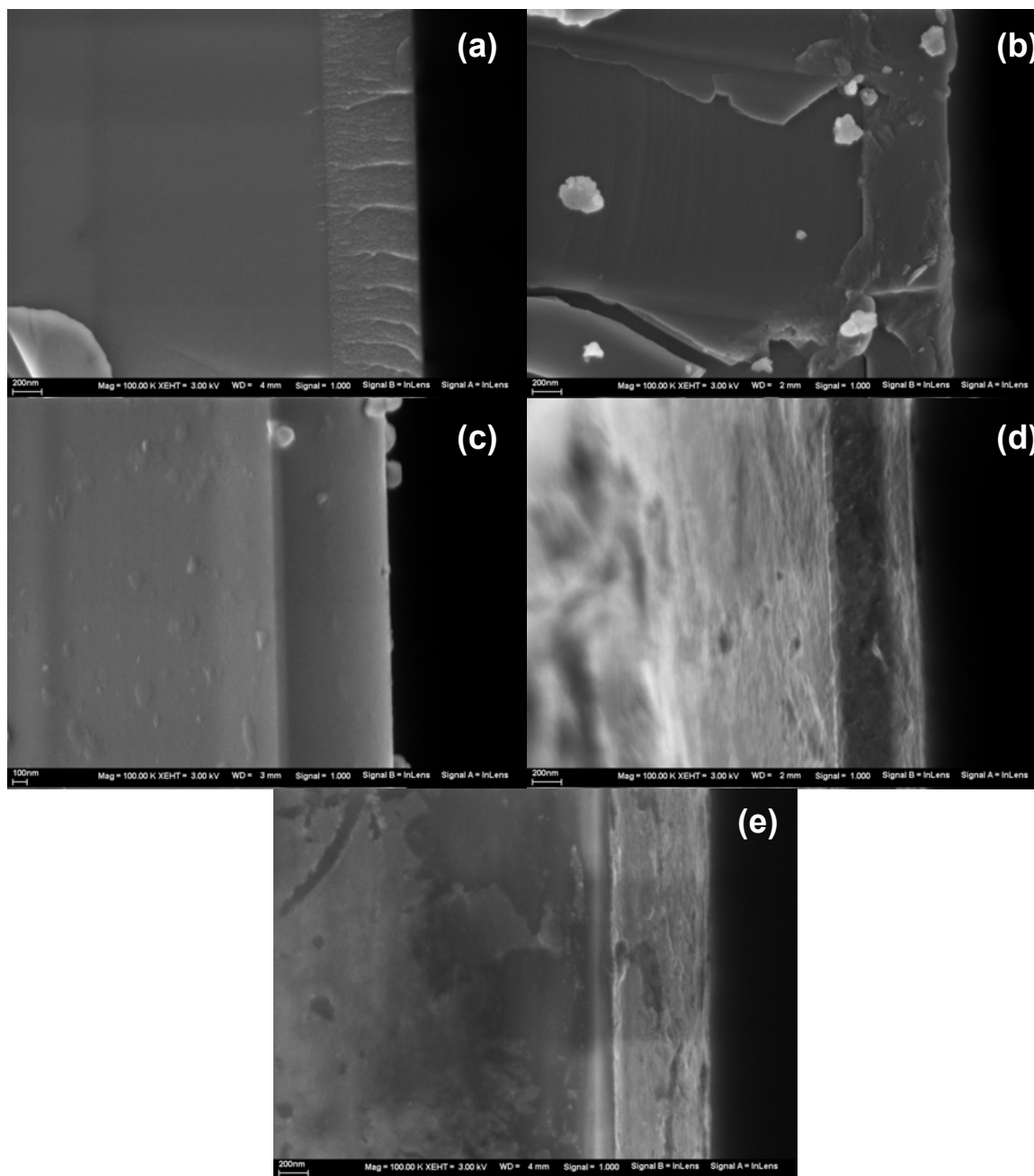


Figura 6.1 – Imagens obtidas por FEG da seção transversal fraturada de filmes finos de composição BAER10-PP formado por 8 camadas sobre substratos de silício e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C e (e) 850 °C durante 2 horas.

A microestrutura da superfície dos filmes tratados termicamente em diferentes temperaturas é apresentada na Figura 6.2.

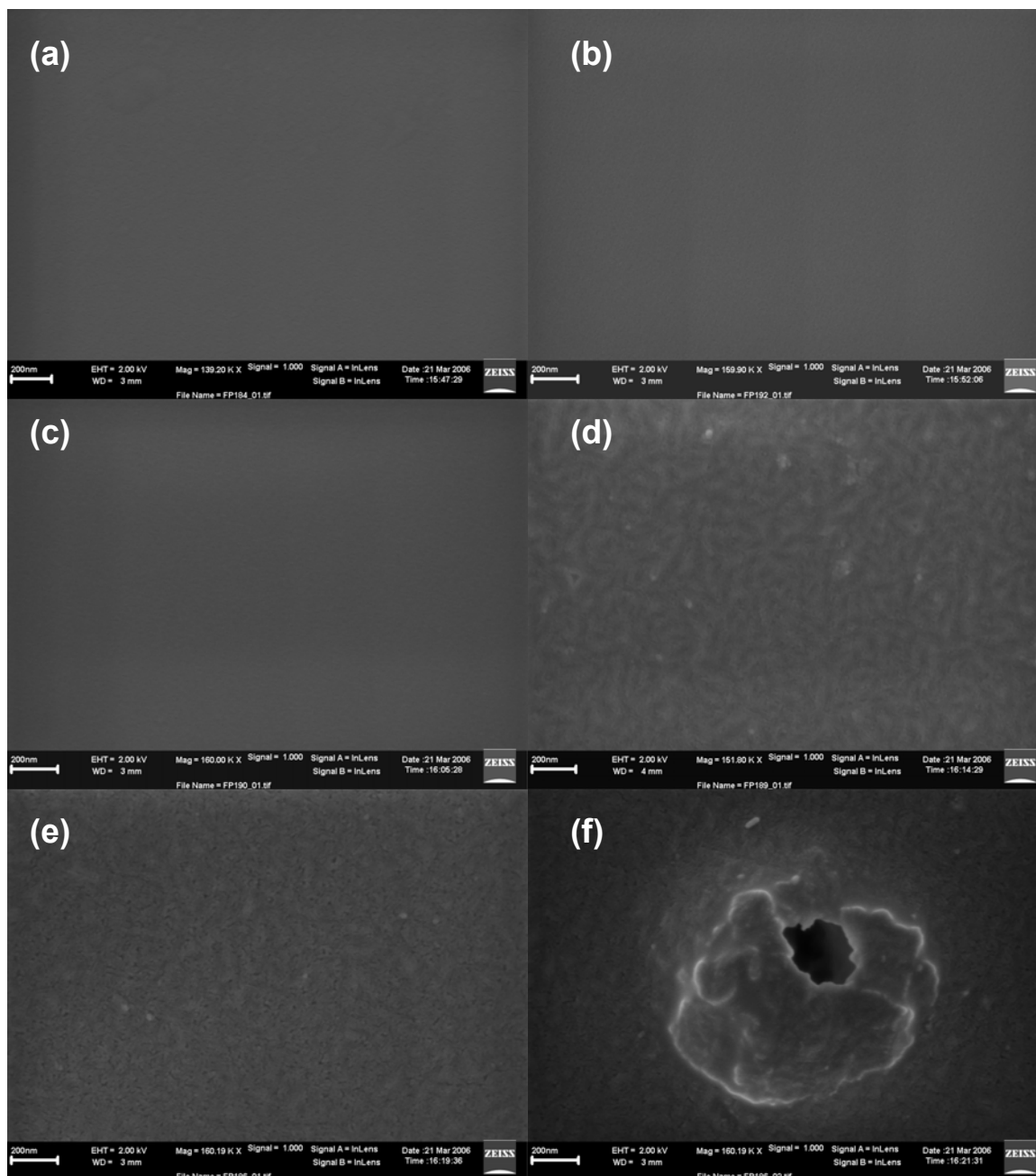


Figura 6.2 – Micrografias obtidas por FEG da superfície de filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre silício e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C, (e) e (f) 850 °C durante 2 horas.

As micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG) mostram que os filmes tratados à 700, 740 e 780 °C possuem uma superfície bastante homogênea, não apresentando trincas nem poros. A resolução do equipamento não permitiu a observação dos grãos na superfície dos filmes tratados à 700 °C. Na superfície das amostras tratadas à 820 e à 850 °C, observa-se uma microestrutura não

uniforme contendo grãos e poros de ordem nanométrica. O tratamento em 850 °C favoreceu a formação de poros de grande dimensão ocorrendo a elevação da superfície ao redor destes orifícios causado pelo escape de gases gerados no interior da camada.

A microestrutura da superfície dos filmes finos foi analisada com mais detalhes pela técnica de AFM. A Figura 6.3 mostra as imagens da superfície dos filmes de composição BAER10-PP tratados termicamente à 740, 780 e 820 °C.

A rugosidade média e o tamanho médio de grãos foram determinados a partir das imagens de AFM. Como pode ser observado nas imagens da Figura 6.3, a amostra obtida à 740 °C possui uma superfície bastante uniforme sem a presença de grãos e possui rugosidade média de 0,13 nm. De acordo com a literatura, esse valor de rugosidade é adequado para a utilização desses filmes como guia de onda. Na superfície da amostra tratada à 780 °C é possível observar grãos com tamanho médio em torno de 23 nm e rugosidade média de 0,38 nm. Essa amostra apresenta um certo grau de cristalização.

Um aumento significativo no tamanho dos grãos é observado à 820 °C com um tamanho médio de 97 nm (diâmetro) e rugosidade média de 4,35 nm. Este aumento está relacionado à cristalização do composto $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

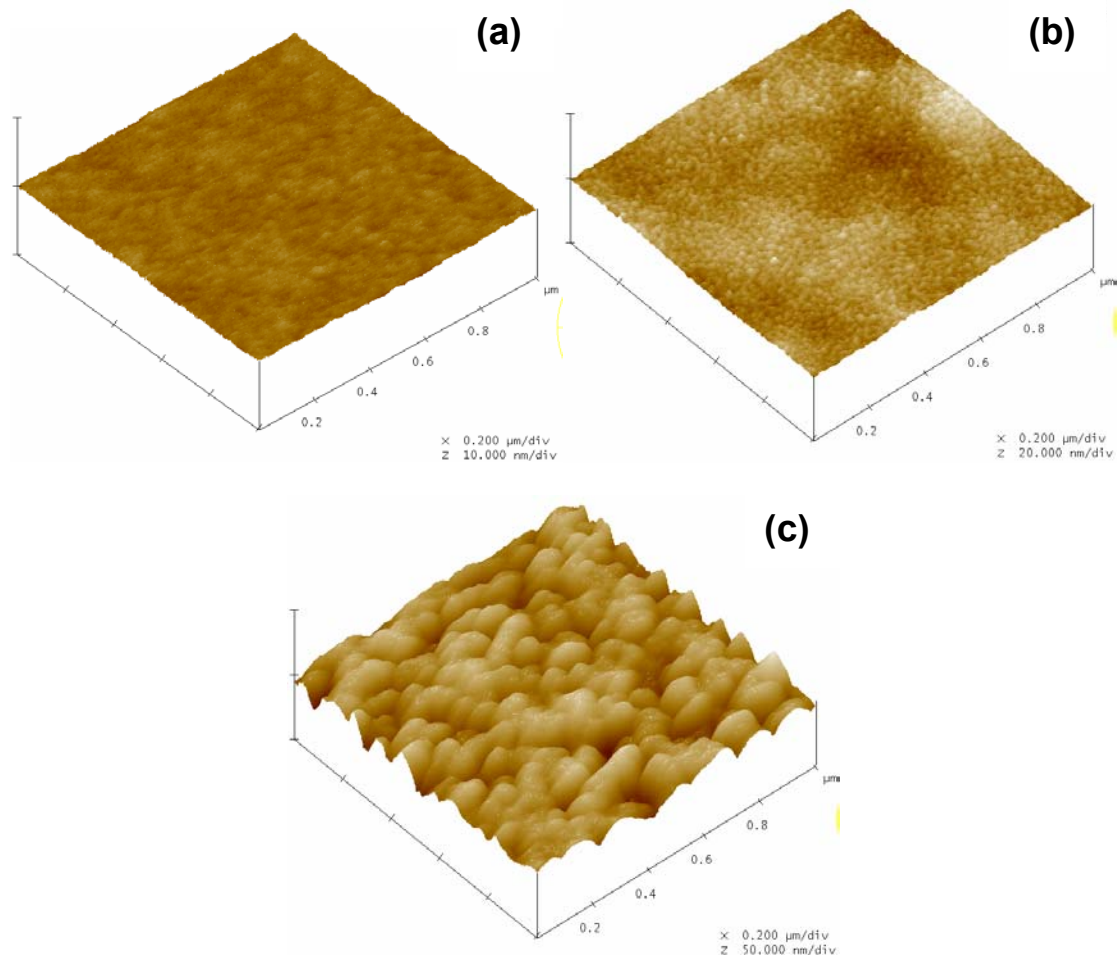


Figura 6.3 – Imagens tridimensionais obtidas por AFM da superfície de filmes de composição BAER10-PP depositados sobre sílica e tratados termicamente durante 2 horas à: (a) 740, (b) 780 e (c) 820 °C.

A Figura 6.4 apresenta os difratogramas de raios X de filmes finos de composição BAER10-PP formados por 10 camadas depositadas sobre sílica e tratados em diferentes temperaturas.

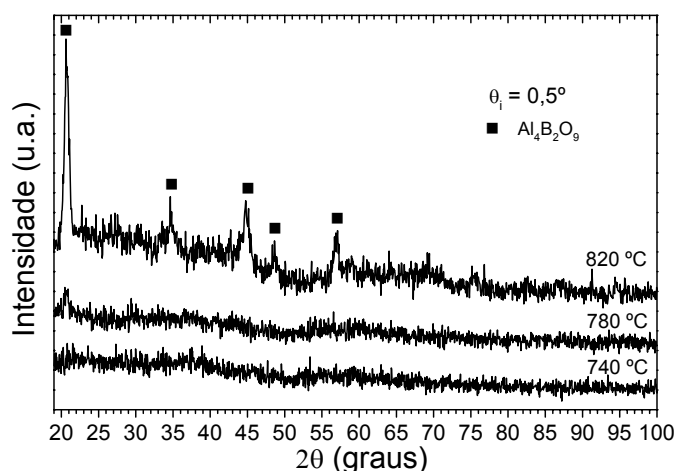


Figura 6.4 – Difratogramas de raios X dos filmes de composição BAER10-PP depositados sobre sílica e tratados de 740 a 820 °C durante 2 horas.

Como pode ser visto na Figura 6.4, os filmes são completamente amorfos quando tratados à 740 °C e o processo de cristalização tem início em torno de 780 °C. O tratamento à 780 °C promoveu o início da cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. À 820 °C, observa-se diferentes picos de difração além de uma fase amorfa. A observação da cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ está de acordo com o estudo realizado anteriormente nos pós amorfos de mesma composição bem como com o trabalho de Madarász *et al* [1].

Por outro lado, a estabilidade térmica frente à cristalização indica que os filmes amorfos podem ser usados como guias de onda em dispositivos ópticos compactos, especialmente quando tratados em 740 °C. Uhlmann e colaboradores mencionam que para o processamento de sinais no plano de um filme (guia de onda), as não homogeneidades no índice de refração devem ser minimizadas para reduzir as perdas por atenuação e que esta redução pode ser obtida em materiais amorfos bem como em materiais monocristalinos. Baseado nos resultados apresentados, o material aqui estudado possui as propriedades requeridas de acordo com o trabalho de Uhlmann e colaboradores [2].

Com a finalidade de melhor compreender a evolução estrutural nos filmes, utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier no modo de reflexão. Os espectros dos filmes finos contendo 8 camadas

depositadas sobre substratos de silício monocristalino foram coletados usando um módulo de reflectância difusa. Os espectros de FT-IR são apresentados na Figura 6.5. Bandas abaixo de 980 cm^{-1} não foram apresentadas nem analisadas por serem muito similares as do substrato de silício.

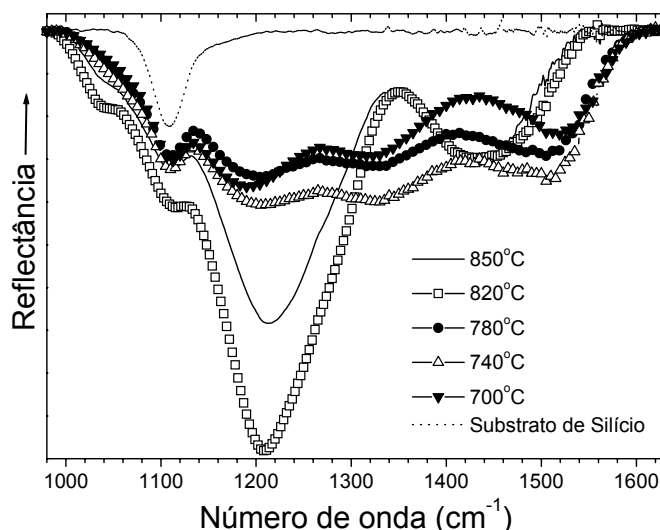


Figura 6.5 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre silício e tratados termicamente à 700, 740, 780, 820 e 850 °C durante 2 horas.

O substrato de silício possui uma banda centrada em 1110 cm^{-1} que também foi detectada nos espectros dos filmes. Modificações nas bandas de absorção foram claramente observadas no filmes tratados em 820 e em 850 °C. As bandas em todos os espectros no intervalo de 1000 e 1600 cm^{-1} foram deconvoluídas em seis gaussianas. A frequência dos modos de vibração, a área sob cada curva gaussiana e a largura a meia altura de cada banda (FWHM) estão listadas na Tabela 6.2. A banda referente ao substrato não foi incluída na tabela.

Tabela 6.2 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros apresentados na Figura 6.5.

Tratamento térmico	Frequência (cm ⁻¹)	Área normalizada (%)	FWHM (cm ⁻¹)
700 °C	1077	7	35
	1183	35	52
	1325	37	64
	1476	12	43
	1531	9	29
740 °C	1069	5	31
	1185	29	57
	1335	44	77
	1473	14	42
	1527	8	28
780 °C	1072	6	31
	1184	28	54
	1331	43	76
	1464	12	38
	1522	11	30
820 °C	1036	4	20
	1207	59	45
	1287	14	32
	1420	18	46
	1487	5	28
850 °C	1048	5	23
	1215	64	54
	1295	3	24
	1409	18	47
	1462	10	36

As bandas nos espectros dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 700, 740 e 780 °C estão centradas em torno de 1077, 1183, 1325, 1476 e 1531 cm^{-1} . As bandas em 1077, 1476 e 1531 cm^{-1} praticamente não mudam com o acréscimo da temperatura, enquanto a intensidade da banda situada em 1183 cm^{-1} diminui enquanto a situada em 1325 cm^{-1} aumenta. Nos filmes finos parcialmente cristalizados em 820 e 850 °C, a intensidade da primeira banda diminuiu e ao iniciar a cristalização, se desloca para 1036 cm^{-1} . Esta mudança de posição também foi observada na terceira, quarta e quinta bandas para 1287, 1420 e 1487 cm^{-1} , respectivamente.

As mudanças significativas entre 780 e 820 °C estão relacionadas a mudanças estruturais devido a cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$.

No caso de vidros boratos sabe-se que a vibração de estiramento da ligação B–O nas unidades BO_3 é normalmente observada entre 1200 – 1600 cm^{-1} [3]. As unidades tetraédricas BO_4 têm suas vibrações entre 800 e 1100 cm^{-1} . Em nosso trabalho, as bandas referentes as unidades BO_3 e BO_4 podem ser analisadas através da deconvolução em 5 bandas apresentadas anteriormente.

A primeira banda centrada em torno de 1077 cm^{-1} é devido à unidades BO_4 conectadas à elementos terras-raras, especialmente ítrio. Chadeyron e colaboradores [4] observaram que a fase ortoborato YBO_3 possui bandas em 1011 e 1051 cm^{-1} referentes ao estiramento não simétrico de unidades BO_4 . Já as bandas em 1183 e 1325 cm^{-1} (filme tratado à 700 °C) podem ser de unidades BO_3 conectadas à grupos aluminatos ou unidades BO_4 e do estiramento das ligações entre boro e oxigênios não ligantes nos piroboratos. Finalmente, de acordo com os trabalhos de Brow *et al* [5], Zhang *et al* [6] e Meera *et al* [7] em vidros aluminoboratos de lantânio, as bandas em 1476 e 1531 cm^{-1} ocorrem devido aos modos de estiramento entre boro e oxigênios não ligantes nas cadeias e anéis metaboratos. Assim, o forte aumento na intensidade das unidades BO_3 influenciados por grupos aluminatos corresponde à cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$, em bom acordo com os resultados de difração de raios X. Bandas das unidades BO_4 ligadas ao

ítrio e érbio que podem estar relacionadas à cristalização em temperaturas superiores das fases YBO_3 e ErBO_3 são melhor evidenciadas à 820 °C.

Na Figura 6.6 estão representados espectros Raman à temperatura ambiente dos filmes finos de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas. No detalhe da Figura 6.6 são apresentados os espectros dos filmes tratados à 700 e 740 °C, por apresentarem baixa intensidade com relação aos demais.

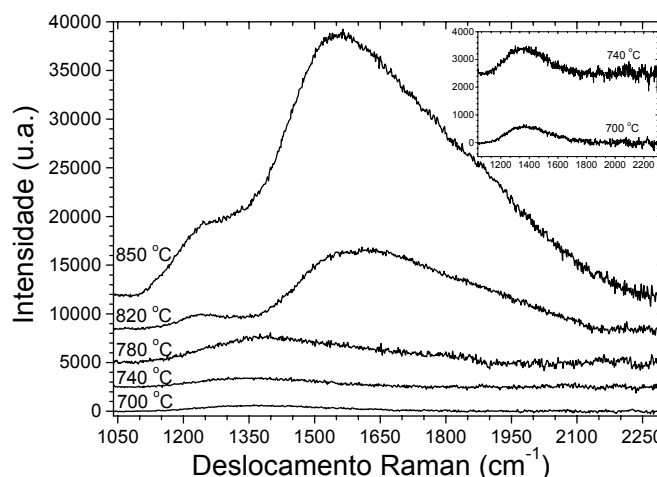


Figura 6.6 – Espectros Raman coletados à temperatura ambiente de filmes finos de composição BAER10-PP depositados sobre substratos de sílcio e tratados à 700, 740, 780, 820 ou 850 °C durante 2 horas.

Observa-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico leva à um considerável aumento no sinal da banda entre 1100 e 1800 cm^{-1} . Além do fato da banda ter sua forma alterada para temperaturas acima de 780 °C, é possível observar o surgimento de outras bandas em maiores frequências. Estas bandas foram identificadas como sendo de unidades BO_3 conectadas à unidades BO_3 e BO_4 , as quais são ativas em regiões distintas e são dependentes de unidades com oxigênios ligantes e não ligantes. À 820 e 850 °C, observa-se uma banda Raman muito larga entre 1100 a 2200 cm^{-1} .

Os espectros dos filmes tratados à 700, 740 e 780 °C foram deconvoluídos em 2 gaussianas e aqueles tratados à 820 e 850 °C em 4 gaussianas. A posição central das bandas, área percentual e largura à meia altura (FWHM) obtidos a partir das deconvoluções estão listados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros mostrados na Figura 6.6.

Tratamento térmico	Frequência (cm ⁻¹)	Área normalizada (%)	FWHM (cm ⁻¹)
700 °C	1303	29	87
	1438	71	135
740 °C	1290	29	76
	1427	71	122
780 °C	1365	56	114
	1613	44	151
820 °C	1257	6	59
	1527	31	88
	1671	30	93
	1861	33	128
850 °C	1255	9	76
	1511	38	102
	1673	21	108
	1852	32	157

As bandas em 1303 e 1290 cm⁻¹ nos espectros dos filmes tratados à 700 e à 740 °C foram atribuídas à unidades BO₃ conectadas a unidades BO₄ com oxigênios ligantes. Por outro lado, a banda em 1438 e 1427 cm⁻¹ nos espectros à 700 e 740 °C são de unidades BO₃ conectadas à unidades BO₃ também com oxigênios ligantes. O deslocamento destas duas bandas para maiores frequências indica que as unidades BO₃ e BO₄ passam à ter oxigênios não ligantes aumentando a concentração de grupos BO₃ conectados à grupos BO₃. Esses resultados mostram que à 780 °C temos o início da ruptura da rede vítrea.

As bandas centradas respectivamente em 1861 e 1852 cm^{-1} nos filmes tratados à 820 e 850 $^{\circ}\text{C}$ são atribuídas ao estiramento das ligações B–OH, ou seja, o processo de cristalização torna os filmes higroscópicos.

6.1.2 – Filmes finos sintetizados através do método sol-gel

Considerando os resultados de TG e DSC da amostra BAER10-SG preparada através do método sol-gel onde foi observado que a eliminação completa de compostos orgânicos ocorreu abaixo de 600 $^{\circ}\text{C}$ e a cristalização tem início à 830 $^{\circ}\text{C}$, filmes finos formados por 7 camadas foram depositados sobre substratos de silício e sílica utilizando uma velocidade e um tempo de rotação fixos em 2250 rpm e 5 s, respectivamente. Cada camada foi calcinada à 400 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h utilizando uma razão de aquecimento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e à 700 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h utilizando uma razão de aquecimento de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Com base nos valores de Tg e Tc, realizou-se tratamentos térmicos nesses filmes na forma de multicamadas entre 740 e 850 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas à fim de se estudar os processos de densificação e cristalização. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos nas condições descritas neste parágrafo.

A técnica de EDX foi utilizada para avaliar a composição do filmes BAER10-SG tratados à 700 $^{\circ}\text{C}$ / 2 h, os valores obtidos são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 – Fração molar nominal e experimental determinado pela técnica de EDX dos elementos Y, Er e Al dos filmes de composição BAER10-SG.

Elementos	Composição	
	Experimental	Nominal
Y	0,224 ± 0,005	0,225
Er	0,032 ± 0,004	0,025
Al	0,744 ± 0,005	0,750

Os valores obtidos experimentalmente estão muito próximos da composição nominal BAER10-SG e são similares as frações molares dos filmes sintetizados pelo método dos precursores poliméricos.

A espessura de cada camada dos filmes contendo 7 camadas depositadas sobre substratos de silício em função do tratamento térmico foi estimada através de imagens FEG da região fraturada. As imagens são apresentadas na Figura 6.7.

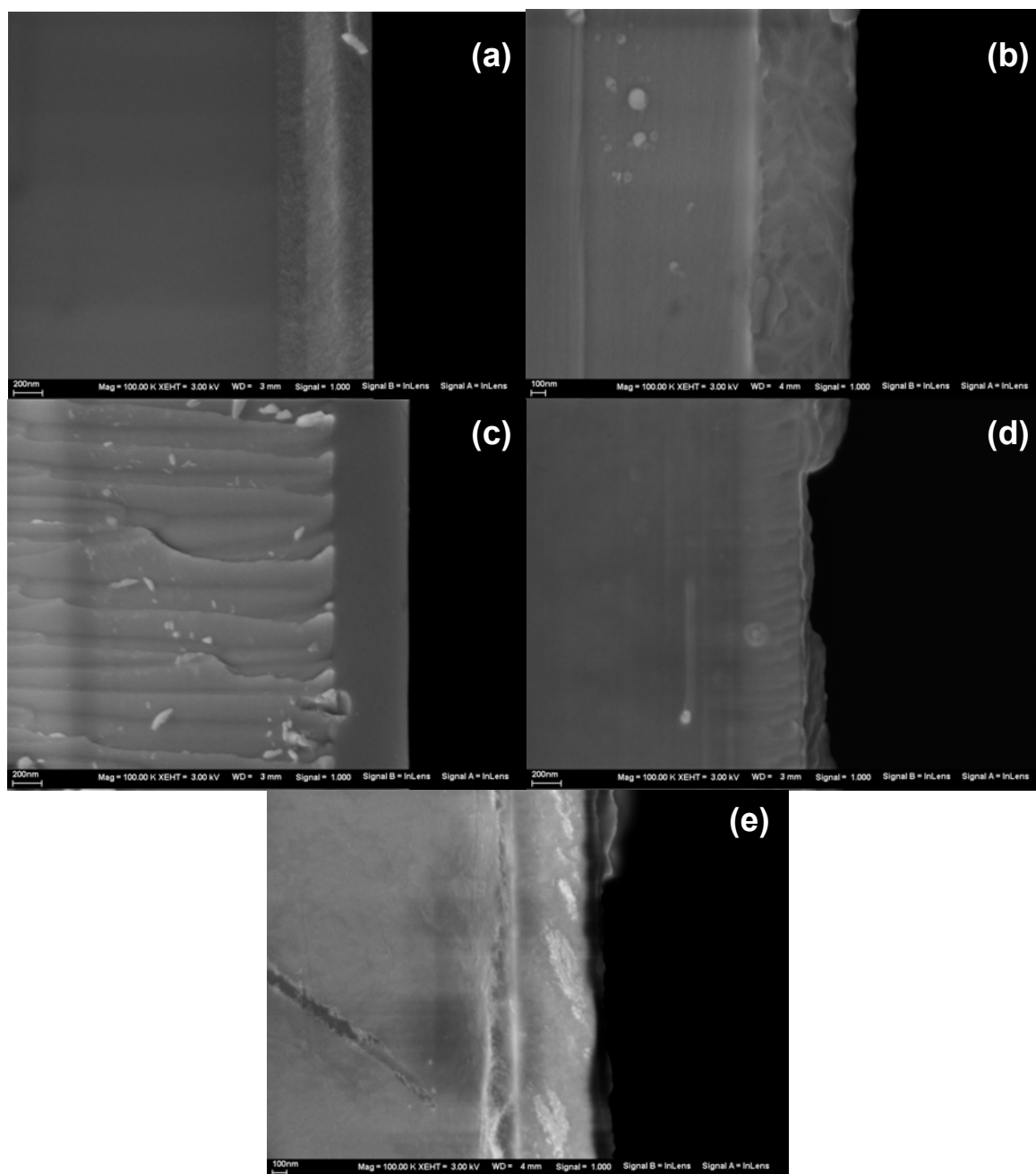


Figura 6.7 – Imagens obtidas por FEG da seção transversal fraturada de filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre substrato de silício, formados por 7 camadas e tratados à: (a) 700 °C, (b) 740 °C, (c) 780 °C, (d) 820 °C e (e) 850 °C durante 2 horas.

As camadas depositadas são bastante uniformes no que diz respeito à microestrutura e a espessura. À 700 °C, é possível observar grãos nanométricos que sofrem um processo de coalescência. O tratamento à 740 °C leva a obtenção de uma camada vítrea e no tratamento à 780 °C a camada apresenta-se vítrea uniforme e bem compacta. Para cada camada depositada, obteve-se a espessura média de 104 nm à 700 °C, 103 nm à 740 °C, 74 nm à 780 °C, 79 nm à 820 °C e 88 nm à 850 °C indicando que a existência de um máximo de densificação à 780 °C. Os filmes tratados à 820 e à 850 °C possuem uma microestrutura bastante irregular devido à cristalização.

A Figura 6.8 mostra as micrografias da superfície de filmes finos de composição BAER10-SG, tratados em diferentes temperaturas obtidas pela microscopia eletrônica de varredura com alta resolução (FEG).

As superfícies dos filmes tratados à 700, 740 e 780 °C mostraram-se homogêneas e livres de poros e trincas (Figuras 6.8a, b e c). A superfície da amostra tratada à 820 °C começa a apresentar regiões mais claras, aparentemente grãos de mesmo tamanho e relativamente distantes entre si indicando ao início da cristalização do filme. O tratamento à 850 °C leva a um aumento da cristalização. Além disso, como pode ser visualizado na Figura 6.8f, o tratamento térmico à 850 °C favorece também a formação de poros em algumas regiões sobre o filme devido à evaporação de boro do interior da camada.

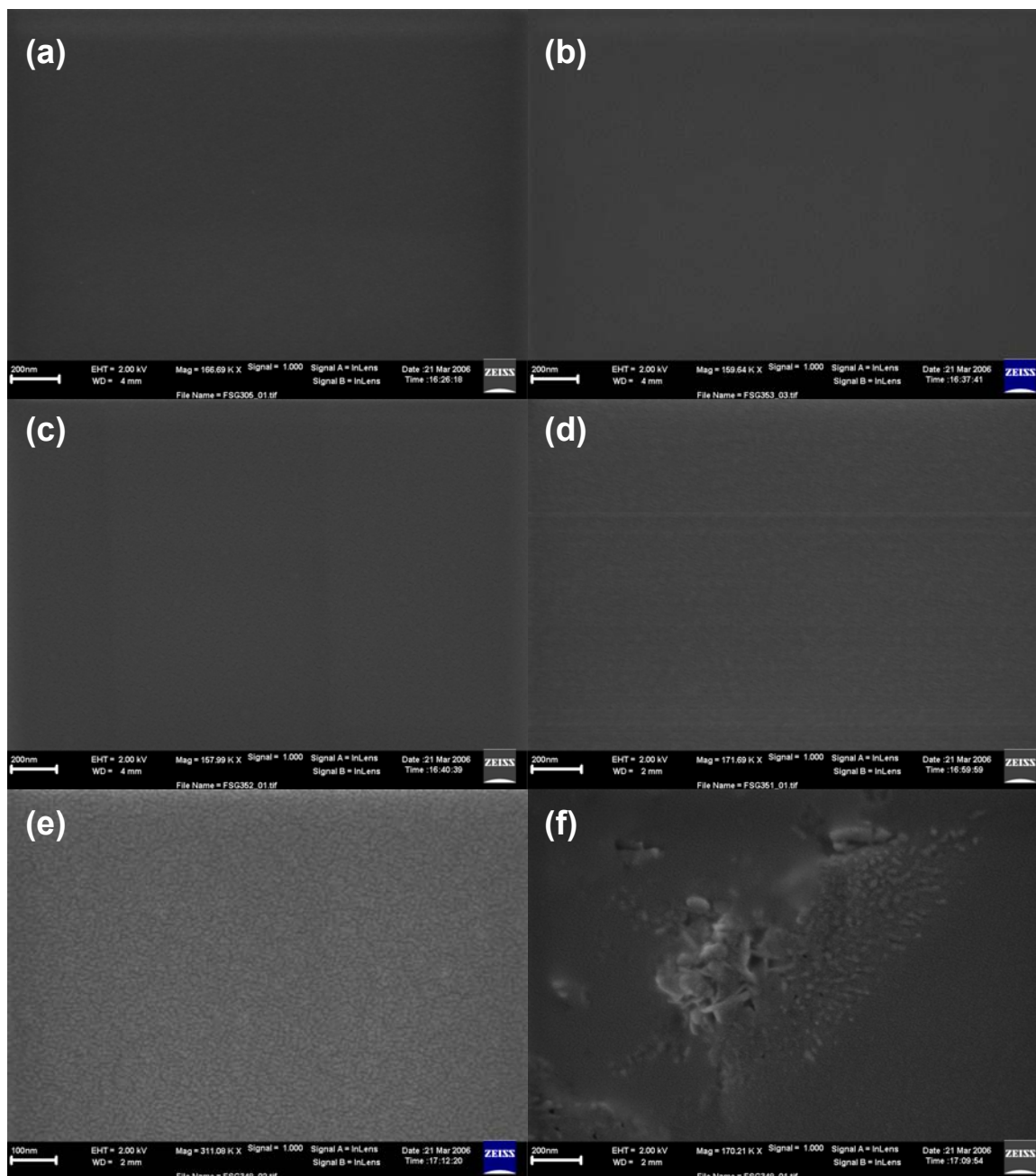


Figura 6.8 – Micrografias obtidas por FEG da superfície de filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre silício e tratados durante 2 horas à: (a) 700, (b) 740, (c) 780, (d) 820, (e) e (f) 850 °C.

Para melhor analisar a superfície dos filmes de composição BAER10-SG tratados à 740, 780, 820 e 850 °C, fez-se uso da microscopia de força atômica operando no modo de contato intermitente (“tapping”). As imagens obtidas são apresentadas na Figura 6.9.

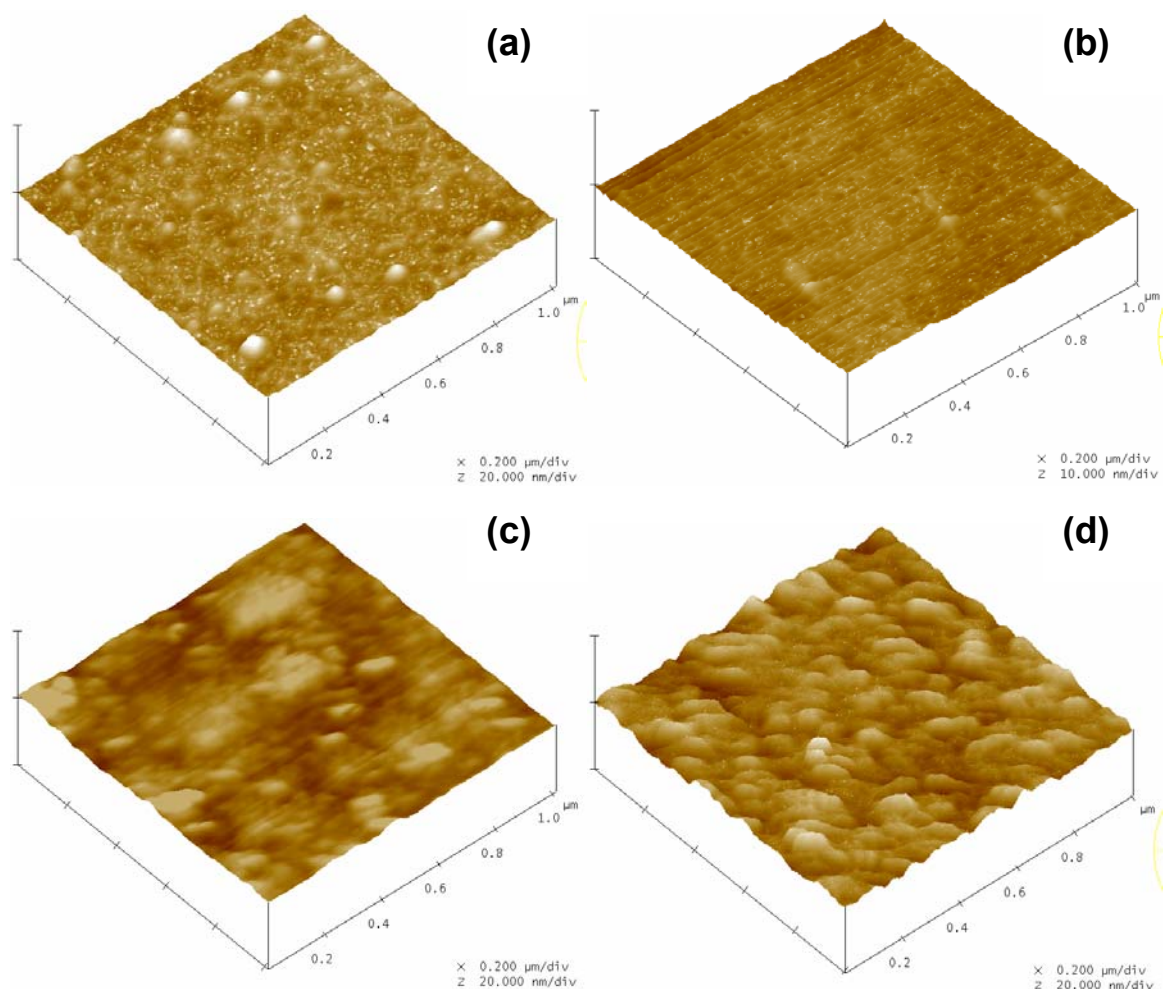


Figura 6.9 – Imagens obtidas por AFM da superfície dos filmes de composição BAER10-SG depositados sobre sílica e tratados à: (a) 740, (b) 780, (c) 820 e (d) 850 °C.

A análise das imagens apresentadas na Figura 6.9 revela que os filmes obtidos através do método sol-gel apresentam, respectivamente, uma rugosidade média de 0,53 nm; 0,12 nm; 0,55 nm e 1,10 nm quando tratados termicamente à 740 °C, 780 °C, 820 °C e 850 °C. Os filmes tratados à 740 °C apresentam estruturas esféricas que praticamente desaparecem nos filmes tratados à 780 °C mostrando que o tratamento acima do valor de T_g é importante na obtenção de filmes homogêneos. À 820 °C, observamos a formação de grãos sobre a superfície cuja quantidade aumenta de maneira significativa no filme tratado à 850 °C. O tratamento térmico à 780 °C parece ser o mais adequado para aplicações desses filmes como guias de onda.

A Figura 6.10 apresenta os difratogramas de raios X em incidência rasante de $0,5^\circ$ dos filmes tratados térmicamente à 780, 820 e 850 °C depositados sobre substratos de sílica.

A análise desses difratogramas mostra que até 780 °C os filmes estão completamente amorfos e que a cristalização tem início à 820 °C. O pico de difração que aparece à 820 °C foi identificado como pertencente à fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. À 850 °C, duas fases cristalinas são observadas, a fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e a fase $\text{YBO}_3/\text{ErBO}_3$. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados de DSC e XRD das amostras na forma de pó.

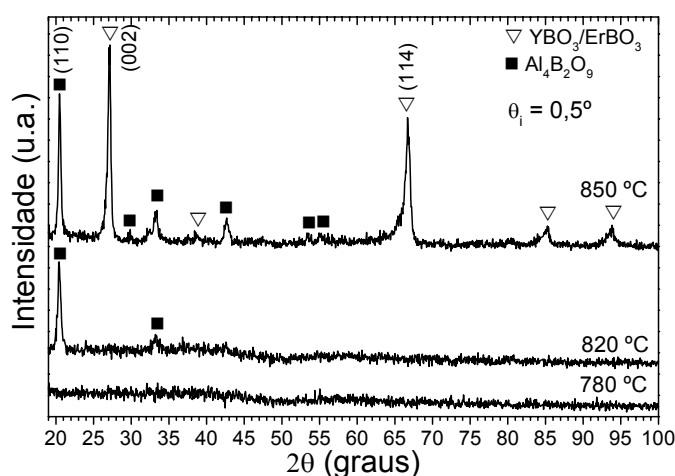


Figura 6.10 – Difratogramas de raios X de filmes de composição BAER10-SG obtidos pelo método sol-gel, depositados sobre sílica e tratados em diferentes temperaturas.

Espectros de FT-IR do filme fino de composição BAER10-SG tratado em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 6.11.

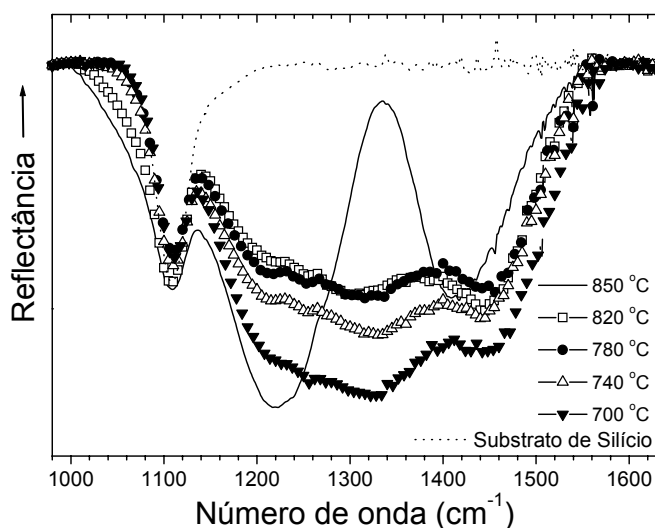


Figura 6.11 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier dos filmes finos de composição BAER10-SG depositados sobre silício e tratados termicamente à 700, 740, 780, 820 e 850 °C durante 2 horas e de um substrato de silício utilizado como referência.

Como foi observado anteriormente, o substrato de silício possui somente uma banda centrada em 1110 cm^{-1} . Os espectros dos filmes tratados à 700, 740, 780 e 820 °C são muito similares. Os dos filmes tratados à 700, 740 e 780 °C foram deconvoluídos em três curvas gaussianas (não considerando a banda do substrato). À 820 °C temos quatro bandas sobrepostas. Modificações nas bandas de absorção foram claramente observadas no filmes tratados à 850 °C e a deconvolução pode ser realizada somente com cinco curvas gaussianas. A frequência dos modos de vibração, a área sob cada curva gaussiana e a largura a meia altura de cada banda (FWHM) são apresentadas na Tabela 6.5. A banda referente à vibração do silício não foi incluída na tabela.

Tabela 6.5 – Frequências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros apresentados na Figura 6.11.

Tratamento térmico	Frequência (cm ⁻¹)	Área normalizada (%)	FWHM (cm ⁻¹)
700 °C	1198	22	52
	1330	58	80
	1469	20	45
740 °C	1202	33	61
	1342	46	67
	1461	21	43
780 °C	1194	26	55
	1331	52	75
	1463	22	42
820 °C	1077	5	27
	1186	16	49
	1320	57	84
	1456	22	42
850 °C	1062	6	27
	1210	51	50
	1273	9	30
	1396	10	27
	1443	24	44

As bandas dos filmes BAER10-SG tratados à 700, 740 e 780 °C (Figura 6.11) são centradas em torno de 1198, 1330 e 1469 cm⁻¹. À 820 °C, além das bandas presentes nos tratamentos anteriores, observa-se o aparecimento de uma outra banda centrada em 1077 cm⁻¹. Analisando a área normalizada das bandas, observamos que a banda em

1469 cm^{-1} sofre um suave aumento, mas a banda em 1330 cm^{-1} possui um mínimo e conseqüentemente a banda em 1198 cm^{-1} possui um máximo na temperatura de 740 °C. Esse efeito está relacionado à temperatura de transição vítrea do material (746 °C), possivelmente da conversão entre grupos boratos e a influência sobre eles por grupos aluminatos. Nos filmes finos parcialmente cristalizados à 850 °C, a banda antes em 1077 cm^{-1} ligeiramente aumenta de intensidade e muda de posição (1062 cm^{-1}). A banda em 1186 cm^{-1} desloca para maiores frequências e aumenta sua intensidade por um fator de ~ 3,2. Entretanto, a banda em 1320 cm^{-1} tem sua intensidade reduzida (por um fator 3) e desdobra-se em duas centradas em 1273 e 1396 cm^{-1} .

Como já discutido anteriormente, a mudança nos espectros dos filme obtidos entre 780 e 850 °C estão relacionadas à cristalização das fases $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ e $\text{YBO}_3/\text{ErBO}_3$. A banda em 1077 cm^{-1} esta relacionada a cristalização das fases $\text{YBO}_3/\text{ErBO}_3$. Essa banda tem sido atribuída ao estiramento não simétrico de unidades BO_4 dos compostos YBO_3 e LaBO_3 por Chadeyron e colaboradores [4] que estão centradas em 1011 e 1051 cm^{-1} , respectivamente. A intensa banda em 1210 cm^{-1} no filme tratado à 850 °C são do estiramento das ligações B–O de unidades BO_3 pertencentes à fase cristalina $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$. A banda em 1320 cm^{-1} (tratamento à 820 °C) que se desmembrou em duas (1273 e 1396 cm^{-1}) no tratamento à 850 °C são do estiramento de ligações B–O de unidades BO_3 , aquela em 1273 cm^{-1} são de unidades BO_3 conectadas à unidades BO_4 e a outra centrada em 1396 cm^{-1} são de unidade BO_3 conectadas à unidades BO_3 .

A Figura 6.12 mostra os espectros Raman dos filmes finos de composição BAER10-SG, coletados à temperatura ambiente.

A forma dos espectros dos filmes tratados à 700, 740 e 780 °C são muito similares. Entretanto, pode se observar um aumento significativo da intensidade a medida que a temperatura de tratamento aumenta. Estas bandas são interpretadas como sendo de unidades BO_3 conectadas à unidades BO_3 e BO_4 , as quais serão ativas em regiões distintas e são dependentes de unidades com oxigênios ligantes e não ligantes. Os espectros apresentados na Figura 6.12 foram deconvoluídos em curvas gaussianas. O

resultado da deconvolução dos espectros Raman com relação a posição central das bandas, área e largura à meia altura (FWHM) é apresentado na Tabela 6.6.

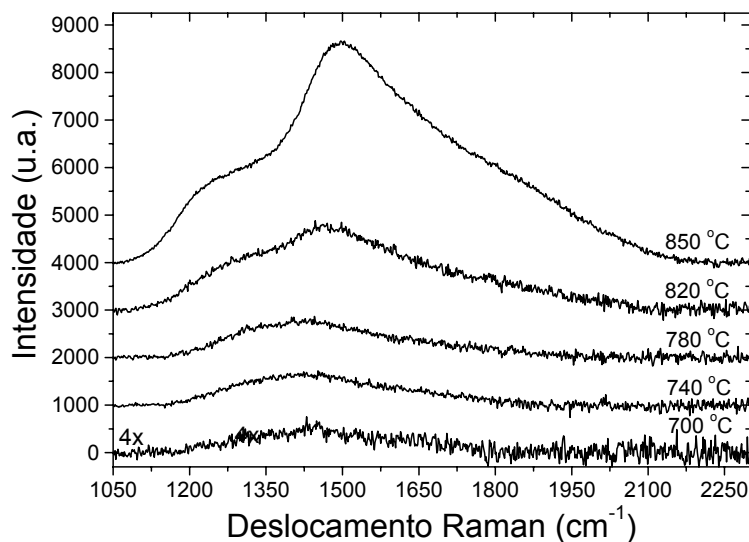


Figura 6.12 – Espectros Raman à temperatura ambiente de filmes finos depositados sobre substratos de silício e tratados durante 2 horas à 700, 740, 780, 820 ou 850 °C. O espectro do filme tratado à 700 °C está multiplicado por um fator 4.

A banda em 1429 cm^{-1} (amostra tratada à 700 °C) teve sua intensidade fortemente reduzida (fator $\sim 1,59$) e a posição modificada para menores frequências, enquanto que a banda em 1668 cm^{-1} teve sua intensidade aumentada por um fator de aproximadamente 3. De acordo com a literatura [8], nesta faixa de temperatura, devido à T_g , ocorre a ruptura das unidades BO_4 formando unidades BO_3 com oxigênios ligantes (1429 cm^{-1}) e não ligantes (1668 cm^{-1}). Estando, portanto, em bom acordo com os nossos resultados experimentais.

Entre 780 e 820 °C, temos o início da ruptura da rede vítrea. Nos tratamentos à 820 e 850 °C, a cristalização da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ leva ao desdobramento das bandas, passamos então a ter quatro bandas. A banda posicionada em 1388 cm^{-1} se desdobra em 1292 e 1450 cm^{-1} . A banda em 1292 cm^{-1} corresponde à unidades BO_3 na estrutura da fase $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ [9]. As bandas em 1450 e 1566 cm^{-1} são de unidades BO_3 com oxigênios ligantes e não ligantes, respectivamente, na parte não cristalizada. Por fim a banda larga centrada em 1721 cm^{-1} são do estiramento das ligações entre o elemento boro e grupos

hidroxilas (OH), revelando que a cristalização conduz à uma certa instabilidade química, tornando os filmes hidrocópicos, da mesma forma que nos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

Tabela 6.6 – Freqüências de vibração na região do infravermelho, área normalizada (%) e largura à meia altura (FWHM) de cada banda deconvoluída dos espectros mostrados na Figura 6.12.

Tratamento térmico	Freqüência (cm ⁻¹)	Área normalizada (%)	FWHM (cm ⁻¹)
700 °C	1429	84	123
	1668	16	63
740 °C	1385	59	107
	1594	41	134
780 °C	1388	53	108
	1596	47	170
820 °C	1292	24	80
	1450	24	68
	1566	16	83
	1721	36	173
850 °C	1271	16	80
	1486	38	82
	1640	9	72
	1767	37	163

6.1.3 – Resumo dos resultados

Os resultados mostram que tanto através do método dos precursores poliméricos quanto através do método sol-gel é possível obter filmes finos amorfos, homogêneos, relativamente densos e livres de poros e trincas. Medidas de EDX mostraram que a composição química dos filmes preparados através de ambos os métodos está em bom acordo com a composição nominal.

Filmes finos densos e homogêneos preparados através do método dos precursores poliméricos e do método sol-gel são respectivamente obtidos quando tratados à 740 °C e à 780 °C. Nessas temperaturas, foi possível obter filmes com aproximadamente 500 - 800 nm de espessura, rugosidades da ordem de 0,12 – 0,13 nm, valores que podem ser considerados adequados para uma possível aplicação desses filmes como guias de onda.

O processo de cristalização tem início à 780 °C nos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos e à 820 °C nos filmes sintetizados pelo sol-gel. O processo de cristalização leva a uma deteriorização das propriedades ópticas do material.

As análises dos resultados de FT-IR e Raman mostram que o processo de cristalização leva a uma modificação significativa da estrutura das amostras. A deconvolução das bandas de FT-IR e a análise dos espectros Raman sugerem uma maior quantidade de unidades BO_3 com oxigênios ligantes e não ligantes nas amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos. Por outro lado, sugerem uma maior concentração de grupos BO_4 com oxigênios não ligantes nos filmes obtidos através do método sol-gel.

6.2 – Propriedades Ópticas dos Filmes

6.2.1 – Filmes finos sintetizados através do método dos precursores poliméricos

A Figura 6.13 apresenta os espectros de transmissão dos filmes finos de composição BAER10-PP formados por 10 camadas.

Um filme homogêneo com uma baixa porosidade, sem a presença de defeitos na interface entre as diferentes camadas e uma baixa rugosidade superficial apresentará um padrão de franjas com seus máximos e mínimos de interferência bem definidos. Esses máximos e mínimos são descritos pela relação $4\pi n_f d/\lambda = m\pi$, onde m é o número de ordem e n_f e d são o índice de refração e a espessura do filme fino, respectivamente [10].

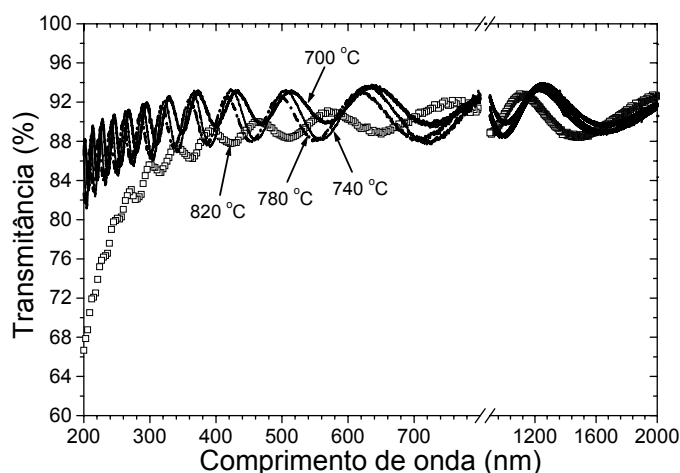


Figura 6.13 – Espectros de transmissão na região do UV-Visível-Infravermelho próximo dos filmes finos de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas.

Os espectros de transmissão apresentados na Figura 6.13 mostram franjas de interferência bem definidas indicando que os filmes de melhor qualidade óptica são obtidos quando tratados no intervalo de 700°C a 780°C. Estes valores de temperaturas estão em bom acordo com os resultados de DSC (região entre T_c e T_g) bem como com os resultados obtidos através das técnicas de FEG e AFM.

A análise das franjas de interferência através do método da envoltória permite obter o valor do índice de refração bem como a espessura dos filmes [10]. De acordo com Manifacier e colaboradores [10], o valor do índice de refração do filme (n_f) pode ser calculado utilizando a expressão modificada por Peng e colaboradores (equação 3.12) [11]. O valor do índice de refração (n_f) do filme tratado à 740 °C calculado a partir da equação (3.12) para diferentes comprimentos de onda são apresentados na Figura 6.14.

Os valores do índice de refração dos filmes obtidos do método da “envoltória” foram utilizados na obtenção das constantes A, B, C e D da curva Sellmeier utilizada na dispersão do índice de refração ordinário e extraordinário de monocristais de composição $Y_{0,94}Er_{0,06}Al_3(BO_3)_4$ [12]:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2. \quad (6.1)$$

Os parâmetros da curva Sellmeier para os filmes de composição BAER10-PP tratados à 740 °C são: A = 2,7081; B = 0,0145; C = 0,0080 e D = 0,0395 (λ em μm).

A curva Sellmeier está em bom acordo com os resultados experimentais e apresenta um comportamento semelhante a curva obtida para o monocristal de composição $Y_{0,94}Er_{0,06}Al_3(BO_3)_4$.

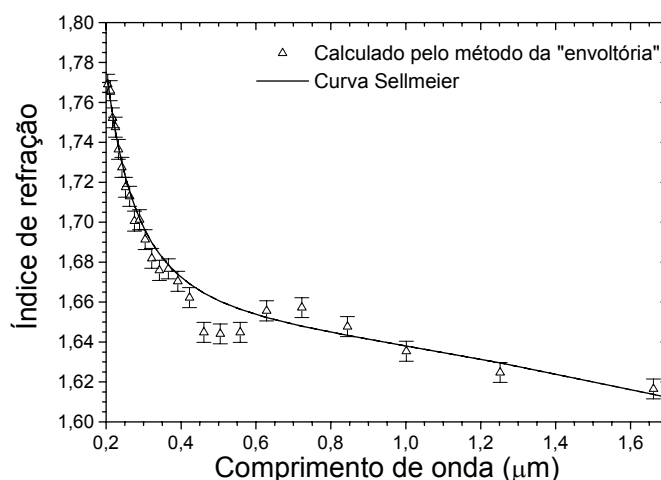


Figura 6.14 – Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda do filme de composição BAER10-PP tratado à 740 °C.

A Figura 6.15 apresenta os valores do índice de refração do filme fino de composição BAER10-PP em $\lambda = 980$ nm.

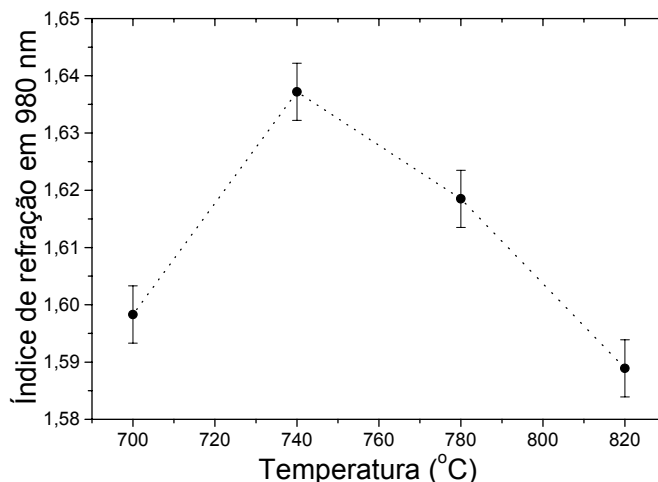


Figura 6.15 – Índice de refração em 980 nm dos filmes de composição BAER10-PP tratados térmicamente à diferentes temperaturas.

Pode-se observar que o valor máximo do índice de refração é observado no filme tratado à 740 °C. Como foi observado anteriormente, nessa temperatura, o filme apresentou uma maior densificação e uma melhor homogeneidade. Acima da T_g , em torno de 780 °C, o processo de cristalização tem início reduzindo o valor do índice de refração. Uma maior redução no índice de refração à 820 °C ocorre devido ao aumento da quantidade de fase cristalina que deteriora as propriedades ópticas de transmissão do filme.

Os filmes que possuem um índice de refração superior ao do substrato podem ser utilizados como guias de onda e aqueles filmes com maior índice de refração ($n_f \sim 1,63$ em 980 nm) apresentarão um alto ângulo de admitância e poderão apresentar um bom confinamento de luz no guia dada a diferença entre o índice do filme e do substrato ($n_s \sim 1,45$ em 980 nm para o substrato de sílica). Essa diferença está muito acima do limite teórico de guiamento que é da ordem de 10^{-2} .

Como foi citado no capítulo 3, através da análise das franjas de interferência, é possível estimar a espessura dos filmes. A espessura d do filme pode ser calculada à

partir de dois máximos ou mínimos adjacentes em λ_1 e λ_2 através da equação 3.13 [11] e usando os índices de refração calculados a partir da equação 3.12 do método da “envoltória”. Os valores médios de d determinados pela equação (3.13) em função da temperatura de tratamento térmico são apresentados na Figura 6.16

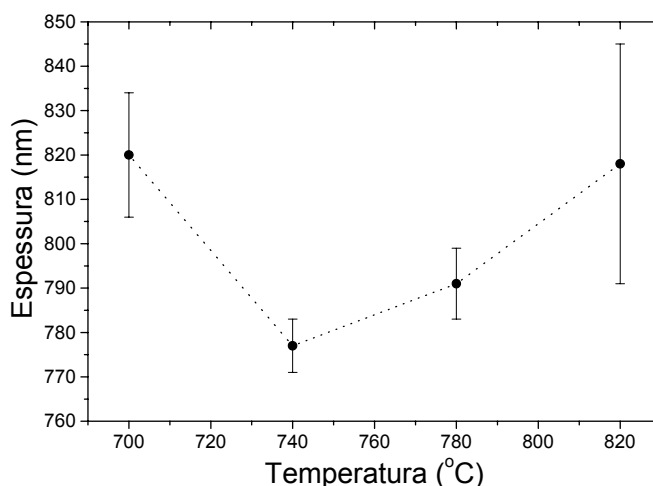


Figura 6.16 – Espessura média dos filmes em função da temperatura de tratamento térmico.

Observa-se que ocorre uma redução da espessura no intervalo entre 700 °C à 740 °C devido ao processo de densificação do filme.

6.2.1.1 – Propriedades de guiamento dos filmes finos de composição

BAER10-PP

A caracterização dos filmes finos na forma de um guia de onda foi realizada através da técnica de espectroscopia “m-line”, conhecida também como espectroscopia de linhas escuras ou técnica de acoplamento com prisma [13]. Esta técnica permite obter os espectros dos modos guiados através da intensidade refletida de um laser de diodo (980 nm) medida em função do ângulo de incidência da luz nas polarizações TE (modo transversal elétrico) e TM (modo transversal magnético). Nessas medidas, foi utilizado um prisma Schott com ângulos de 60° em relação à base. A técnica de “m-line” está

baseada na equação do modo guiado para um guia de onda planar [14,15]. Tal equação correlaciona os modos (TE) e (TM) que se propagam com um certo ângulo em um guia de onda de espessura (d) e índice de refração (n_f). Essa técnica fornece o número de modos guiados, o índice de refração eficaz, o ângulo de propagação de cada modo, o índice de refração do substrato, o índice de refração e a espessura do filme.

A Figura 6.17 mostra os espectros “m-line” do filme fino de composição BAER10-PP obtido através do método dos precursores poliméricos formado por 10 camadas e tratado em diferentes temperaturas.

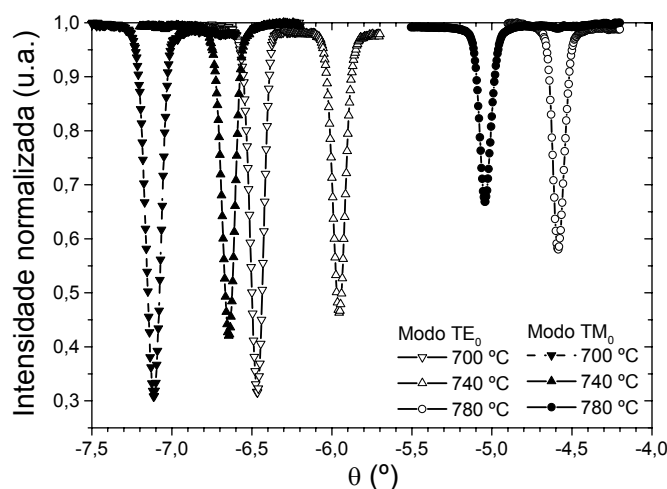


Figura 6.17 – Espectros “m-line” dos filmes de composição BAER10-PP tratados em diferentes temperaturas.

Como mostra a Figura 6.17, ocorreu o guiamento de um único modo (um modo TE_0 e um modo TM_0) em todos os filmes. O sub-índice em TE e TM representa o modo de ordem zero (primeiro modo). Assim, esses filmes foram identificados como guias monomodos. A espessura de corte calculada pela equação 2.40 mostra que os modos de propagação TE_0 e TM_0 possuem espessuras de corte de 196 e 219 nm, respectivamente, valores esses muito inferiores à espessura do filme (~ 775 nm) de composição BAER10-PP tratado à 740 °C. Por outro lado, a espessura de corte para os modos TE_1 e TM_1 (segundo modo de guiamento) são respectivamente de 847 e 869 nm, estando portanto acima da espessura do filme.

O índice de refração eficaz, a intensidade máxima de acoplamento e o índice de refração dos filmes estimado usando a equação padrão do modo guiado (equação 3.15 [15]), são apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Ângulo de guiamento dos modos, índice de refração eficaz, intensidade máxima de acoplamento e o índice de refração do filme de composição BAER10-PP obtido a partir dos espectros “m-line”.

		Temperatura de tratamento térmico		
		700 °C	740 °C	780 °C
Ângulo de guiamento (θ)	TE₀	-6,465	-5,955	-4,585
	TM₀	-7,115	-6,645	-5,045
Índice eficaz (n_{eff})	TE₀	1,56335	1,56822	1,58024
	TM₀	1,5571	1,56163	1,57593
Intensidade acoplada (%)	TE₀	68,4	53,7	42,0
	TM₀	69,2	57,9	33,2
Índice de refração		1,6186	1,6243	1,6201

Os dados apresentados na Tabela 6.7 não mostram uma variação significativa do índice de refração dos filmes com a temperatura. Como os guias são monomodos e portanto temos somente valores do primeiro modo guiado (TE₀ e TM₀) e os valores do índice eficaz de TE₀ e TM₀ são muito próximos, existe uma grande imprecisão no valor do índice de refração calculado. Mesmo assim, os valores obtidos estão em torno de 1,6 que são muito próximos daqueles calculados pelo método da “envoltória” (Figura 6.15). No que se refere a intensidade de luz acoplada, os melhores resultados são observados para os filmes tratados à 700 °C e à 740 °C. As linhas de acoplamento possuem largura à meia altura do ângulo eficaz de aproximadamente 0,1° e de 0,0009, mostrando a boa

qualidade óptica dos filmes finos. Os filmes tratados à 700 °C possuem uma eficiência de acoplamento da ordem de 80%, muito próxima ao limite teórico.

6.2.1.2 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio nos filmes finos de composição BAER10-PP

A excitação das amostras foi realizada à temperatura ambiente utilizando um laser de diodo ($\lambda = 980$ nm) com uma potência de aproximadamente 100 mW. Conforme foi apresentado na configuração experimental descrita no capítulo 3, para reduzir às perdas de acoplamento do sinal de bombeio e da coleta do sinal fotoluminescente bem como averiguar à propriedade de guiamento dos filmes, foi necessário realizar uma clivagem do conjunto filme/substrato. As medidas de luminescência foram realizadas em filmes finos formados por 10 camadas.

Na Figura 6.18a são apresentados os espectros de emissão do íon érbio no filme fino de composição BAER10-PP na região de 1400 a 1680 nm bombeados em 980 nm. As medidas semiquantitativas da área da banda da emissão $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da temperatura de tratamento térmico dos filmes de composição BAER10-PP são apresentadas no detalhe da Figura 6.18a. A Figura 6.18b ilustra o diagrama parcial de níveis de energia dos íons Er^{3+} com a emissão luminescente em torno de 1530 nm da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A intensidade de emissão luminescente diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esta redução de intensidade pode estar relacionada à irregularidades nas bordas dos filmes causadas pela clivagem do conjunto filme/substrato que contribui com o processo de perda na inserção da luz de bombeio e na coleta do sinal luminescente na amostra. Como pode ser melhor observado nos espectros normalizados e apresentados na Figura 6.19, a forma dos espectros de emissão é muito similar.

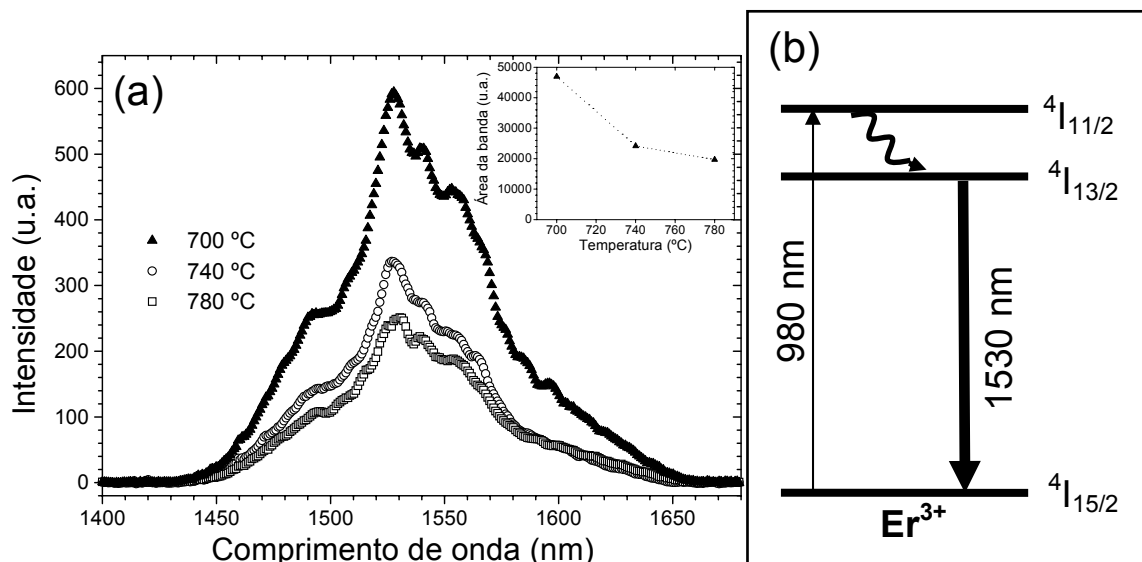


Figura 6.18 – (a) Espectros de emissão da amostra de composição BAER10-PP tratadas à 700, 740 e 780 °C; (b) Diagrama parcial de níveis de energia do Er^{3+} representando a emissão observada sob bombeio do nível fundamental ($^4I_{15/2}$) ao nível $^4I_{11/2}$.

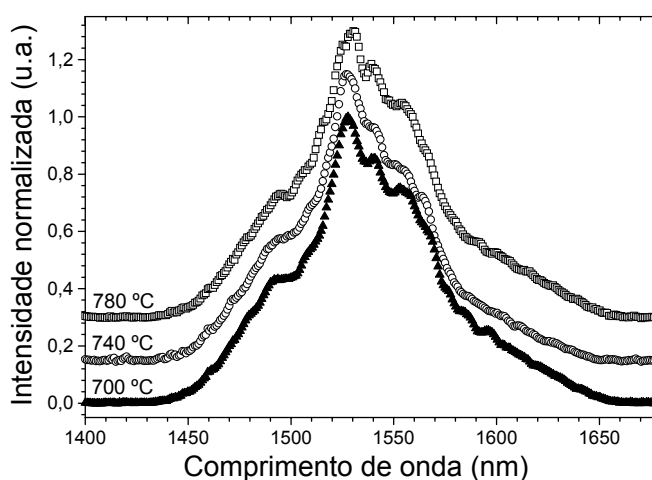


Figura 6.19 – Espectros de emissão normalizados dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 700, 740 e 780 °C.

Os espectros apresentam uma largura à meia altura de aproximadamente 64 nm, estando em bom acordo com o valor da largura desta emissão observada em outros sistemas vítreos boratos [16] e aluminatos [17]. Os espectros acima são compostos dos sinais de emissão espontânea, dos processos de absorção e reabsorção que podem estar ocorrendo ao longo do filme e possivelmente da emissão estimulada. Com a finalidade de analisar somente o efeito do tratamento térmico da matriz sobre a emissão espontânea, foram feitas medidas do espectro de emissão luminescente retro-espalhada

na interface de inserção. Os espectros de emissão obtidos na geometria de retro-espalhamento são apresentados na Figura 6.20.

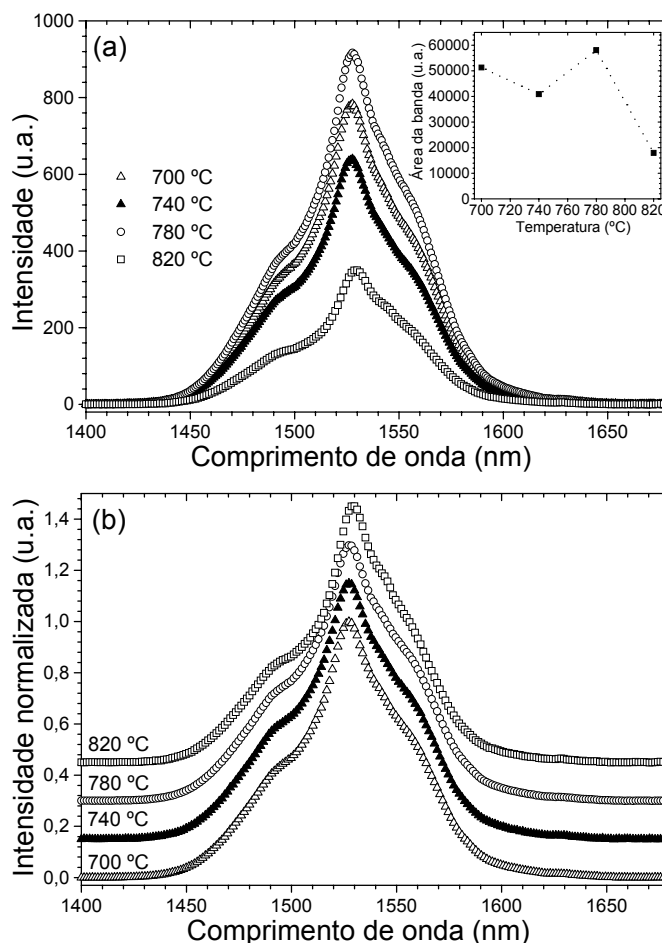


Figura 6.20 – Espectros de emissão detectados por retro-espalhamento dos filmes de composição BAER10-PP tratados à 700, 740 e 780 °C durante 2 horas: (a) como coletados e (b) normalizados. O detalhe na Figura (a) refere-se a variação da área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.

Os espectros de emissão são similares e apresentam uma largura à meia altura de ~ 58 nm. Como esses espectros são basicamente devido à emissão espontânea que ocorre na região da borda de inserção da luz nos filmes, eles mostram que a emissão espontânea dos íons Er^{3+} não depende da temperatura de tratamento térmico. O detalhe da Figura 6.20 mostra a variação da área da banda de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da temperatura de tratamento térmico. O valor da intensidade de emissão no filme tratado à 820 °C corresponde à ~ 1/3 da intensidade média no intervalo de 700 a

780 °C. Essa redução pode estar relacionada ao fato dos filmes terem se tornado higroscópicos ao cristalizarem.

A Figura 6.21a apresenta os espectros de emissão dos íons Er^{3+} excitados com diferentes potências de bombeio em 980 nm. A Figura 6.21b apresenta a variação da área da banda de emissão em torno de 1530 nm em função da potência de bombeio.

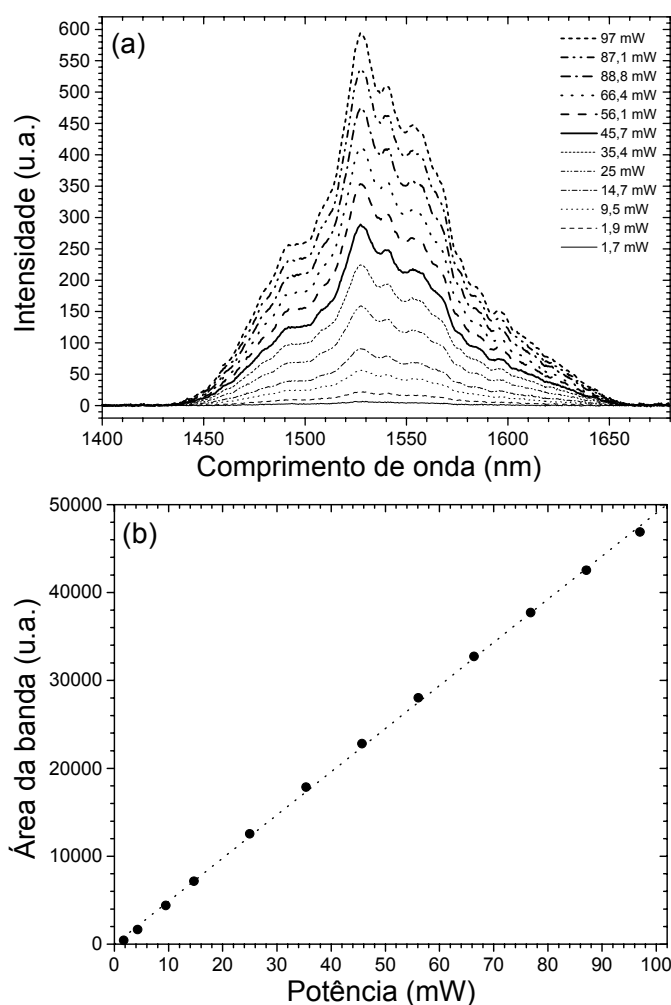


Figura 6.21 – (a) Espectros de emissão do filme de composição BAER10-PP tratado à 700 °C para diferentes potências de bombeio. (b) Área da banda de emissão em função da potência de bombeio.

A área da banda de emissão varia linearmente com a potência de bombeio indicando uma não variação no mecanismo responsável por popular o nível.

Uma característica essencial para que o material na forma de guia de onda possa ser utilizado como um amplificador óptico planar em sistemas de comunicação óptica, é

o tempo de vida do nível metaestável do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . Para realizar a medida do tempo de vida do nível metaestável $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , utilizou-se um sistema similar ao utilizado para a coleta dos espectros de emissão, substituindo o analisador espectral por um osciloscópio e adicionando um modulador mecânico do sinal de bombeio (“chopper”). As curvas de decaimento à partir do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes de composição BAER10-PP, tratados termicamente em diferentes temperaturas, são apresentadas na Figura 6.22. Nesta figura é apresentado também a curva da evolução temporal do sinal de bombeio ao ser bloqueado pelo “chopper”.

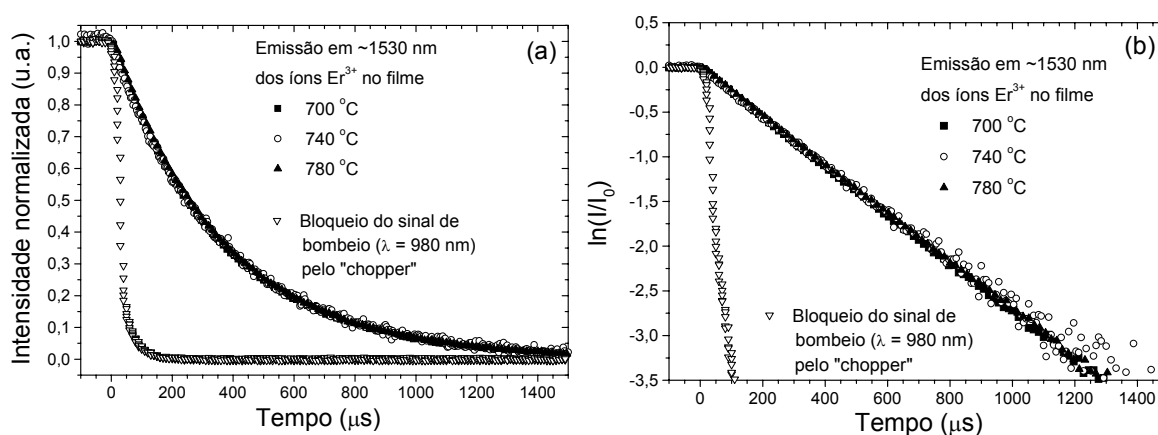


Figura 6.22 – (a) Curvas da evolução temporal da luminescência referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\lambda \sim 1530$ nm) do filme de composição BAER10-PP tratado em diferentes temperaturas. (b) Curvas da evolução temporal em escala semilogarítmica. ∇ refere-se a evolução temporal do sinal de bombeio ($\lambda = 980$ nm) quando bloqueado pelo “chopper”.

Podemos observar que o sinal de bombeio foi bem focalizado no “chopper”, de forma que o referido sinal é majoritariamente bloqueado em 50 μs.

As curvas de decaimento da luminescência à partir do nível $^4I_{13/2}$ são exponenciais e seguem a lei:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau_{\text{exp}}}, \quad (6.2)$$

onde I é o sinal luminescente num determinado tempo (t), I_0 é o sinal inicial no momento do corte do sinal de bombeio e τ_{exp} é o tempo característico do material, denominado de

tempo de vida. Os tempos de vida foram obtidos ajustando o perfil de decaimento da intensidade da luminescência (Figura 6.22b) à uma expressão do tipo

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{t}{\tau_{\text{exp}}}, \text{ onde } I \text{ e } I_0 \text{ são parâmetros de intensidade e o tempo de vida } (\tau_{\text{exp}}) \text{ é}$$

determinado calculando o inverso do coeficiente angular. Os valores dos tempos de vida do nível $^4I_{13/2}$ em função da temperatura de tratamento térmico obtidos através destes ajustes são apresentados na Tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Valores de tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ em função da temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Tempo de vida (μs)
700	366
740	375
780	370

Os dados apresentados na Tabela 6.8 mostram que a temperatura de tratamento térmico não tem influência sobre o tempo de vida. Estes valores de tempo de vida são relativamente baixos quando comparados aos obtidos nas matrizes vítreas a base de sílica que estão na faixa de milisegundos. Entretanto, as matrizes vítreas a base de alumínio e boro apresentam a vantagem de permitir a inserção de uma maior quantidade de íons de terras raras apresentando portanto uma maior concentração de íons ativos que a dos vidros silicatos. O baixo tempo de vida nos vidros boratos deve-se principalmente a maior energia de fônons ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) que nos vidros silicatos ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), levando a um aumento da taxa de decaimento multifonôn [16]. Tanabe e colaboradores [16] estudaram vidros (“bulk”) de composição $43\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xB}_2\text{O}_3\text{-(57-x)SiO}_2\text{-0,5Er}_2\text{O}_3$ com x variando de 0 a 57 % em mol e observaram que a adição do composto B_2O_3 reduz o tempo de vida de $\sim 4,5 \text{ ms}$ na amostra com $x = 0$ para $0,68 \text{ ms}$ na composição com $x = 57$. A amostra em estudo neste trabalho que possui 50 % em mol de B_2O_3 apresenta um tempo de vida inferior indicando que as unidades contendo íons

alumínio também exercem uma influência negativa sobre os íons Er^{3+} , ou seja, devem estar promovendo um acoplamento mais eficiente entre os íons terras-raras com a rede vítrea.

6.2.1.3 – Propriedades espectroscópicas dos filmes finos em função da quantidade de íons érbio

Na Figura 6.23a mostra-se os espectros dos filmes tratados à 740 °C em função da concentração de Er_2O_3 . A Figura 6.23b mostra os respectivos espectros de emissão normalizados.

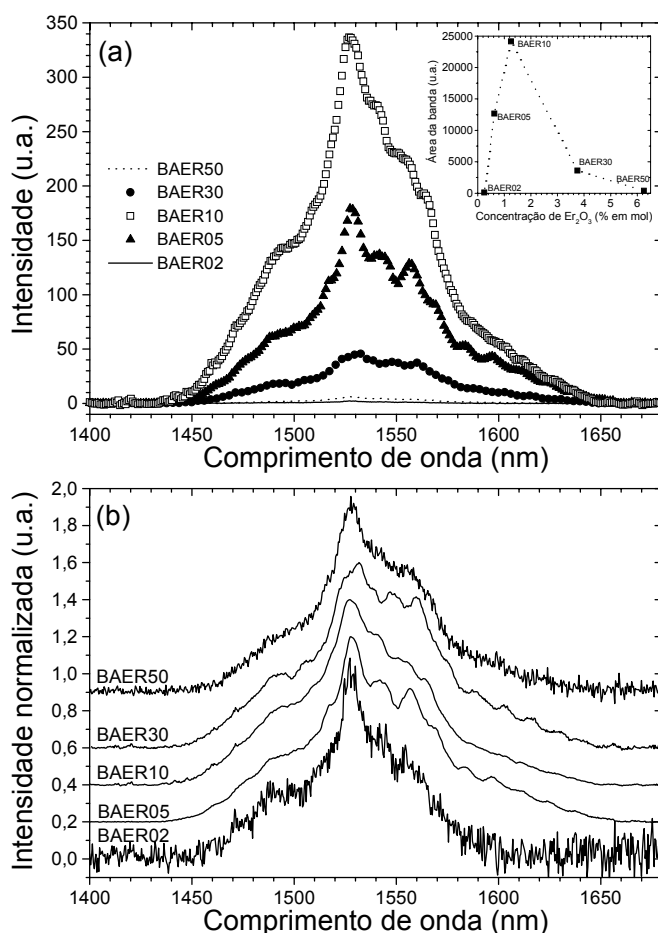


Figura 6.23 – Espectros de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes finos tratados à 740 °C em função da concentração de Er_2O_3 : (a) como coletado e (b) espectros normalizados. O detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da concentração.

Como já era esperado, nas amostras de composição contendo 0,25 % (BAER02-PP) à 1,25 % (BAER10-PP) em mol de Er_2O_3 ocorre um aumento da área da banda de emissão. Nas amostras com uma concentração de Er_2O_3 superior à 1,25 % em mol, a área da banda diminui devido à processos de transferência de energia entre íons Er^{3+} . Como é observado na Figura 6.23b, a forma dos espectros de emissão praticamente não apresenta uma variação significartiva com a concentração de érbio.

A Figura 6.24 apresenta as curvas da evolução temporal da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ nos filmes finos em função da concentração de érbio.

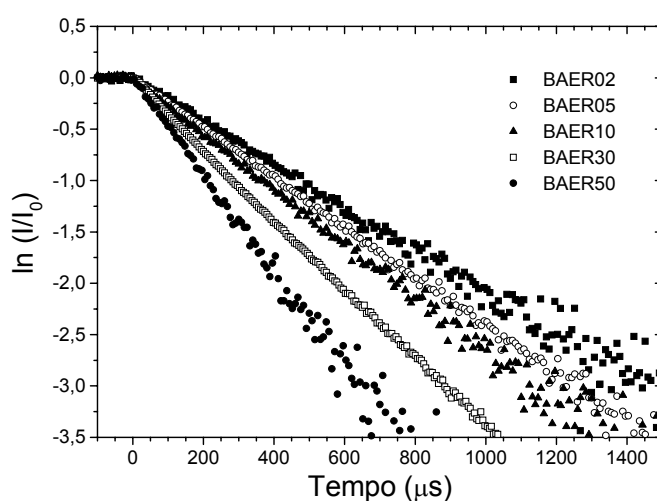


Figura 6.24 – Curvas de decaimento do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em filmes finos tratados à 740 °C em função da concentração dos íons Er^{3+} e (escala semilogarítmica).

Dentro da resolução da medida, observa-se que todas as amostras apresentam um decaimento monoexponencial da luminescência do nível $^4\text{I}_{13/2}$. Assim, como na maioria das matrizes dopadas com íons de terras raras encontradas na literatura, o aumento da concentração de terra rara reduz o tempo de vida. Com a maior proximidade dos íons érbio, ocorre uma maior interação entre eles fazendo com que ocorra a ativação do processo de migração de energia ($^4\text{I}_{13/2}, ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}, ^4\text{I}_{13/2}$).

Os valores do tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ em função da concentração de Er_2O_3 de filmes tratados em 740 °C estão apresentados na Figura 6.25. A diminuição

observada no τ_{exp} em função da concentração de Er^{3+} pôde ser descrita pela fórmula empírica [18]:

$$\tau_{\text{exp}} = \frac{\tau_o}{1 + \left(\frac{C_{\text{Er}^{3+}}}{Q} \right)^P}, \quad (6.3)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental, τ_o é o tempo de vida no limite de concentração zero, $C_{\text{Er}^{3+}}$ é a concentração de Er^{3+} , Q é a concentração limite (aquela que tem o tempo de vida reduzido em 50%) e P é um parâmetro fenomenológico que caracteriza o perfil da curva. Utilizando a expressão 6.3 foram obtidos os seguintes valores: $\tau_o = 560 \mu\text{s}$, $Q = 3,5 \%$ em mol de Er_2O_3 e $P = 0,65$.

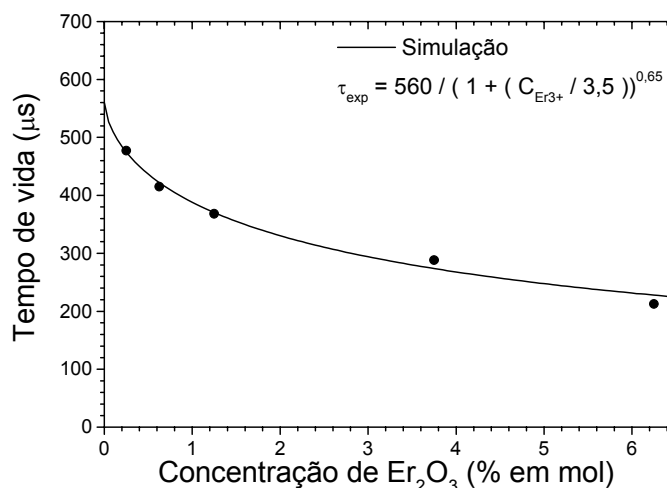


Figura 6.25 – Tempo de vida em função da concentração de Er_2O_3 nos filmes finos tratados à 740°C .

Em muitos casos, como nos vidros a base de sílica, devido ao limite de solubilidade da matriz vítrea, observa-se uma forte redução do tempo de vida ao aumentar a concentração do íon de terra rara. Nas amostras estudadas em nosso trabalho, observa-se também uma redução do tempo de vida devido à transferência ressonante de energia entre os íons Er^{3+} e ao processo de “quenching”. Entretanto, o tempo de vida não é fortemente afetado para concentrações de érbio até $\sim 3,5 \%$ em mol de Er_2O_3 (concentração limite, Q), indicando que os íons de érbio estão

uniformemente distribuídos na matriz, ou seja, a matriz aluminoborato possui um alto limite de solubilidade.

6.2.1.4 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio em filmes finos de composição BAERYB10-PP

Uma maneira de provocar um aumento da seção eficaz de absorção do sistema em 980 nm é a introdução de íons itérbio na matriz contendo íons érbio. Segundo a literatura [17], a seção eficaz de absorção do Yb^{3+} em 980 nm é ~ 7 vezes maior que a do Er^{3+} e a sua banda de absorção possui uma extensão maior, de 850 à 1000 nm. Neste caso, conforme descrito na Figura 6.26a, a energia absorvida pelo Yb^{3+} é majoritariamente transferida aos íons Er^{3+} . Os íons Yb^{3+} atuam como sensibilizadores para o sistema. Esta forma de excitação de íons Er^{3+} pode ser encontrada em diferentes trabalhos [17,19,20]. Wang *et al* [17] mostraram que amostras contendo Er^{3+} e Yb^{3+} em concentrações iguais a 0,5 ou 1 % em mol em uma matriz de composição Al_2O_3 proporciona um aumento de um fator 2 da emissão luminescente em 1530 nm com bombeio em 980 nm. Assim, realizamos um estudo preliminar preparando filmes finos de composição $\text{Y}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (BAERYB10-PP). A Figura 6.26b apresenta o espectro de emissão em 1530 nm da composição BAERYB10-PP ($\text{Y}_{0,8}\text{Er}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$) tratadas à 740 °C e bombeada em 980 nm com uma potência de aproximadamente 100 mW.

A emissão em torno de 1530 nm dos íons Er^{3+} é mais fraca na amostra contendo Yb^{3+} (BAERYB10-PP) em relação à emissão dos íons Er^{3+} no filme de composição BAER10-PP. Dois fatores podem ser os responsáveis por esta redução: o processo de clivagem que pode estar levando a irregularidades na face clivada e um processo eficiente de conversão ascendente de energia (“up-conversion”) dos íons Er^{3+} com

emissão na região do verde, que pôde ser vista a olho nú e ilustrada na Figura 6.27 através de uma imagem fotográfica

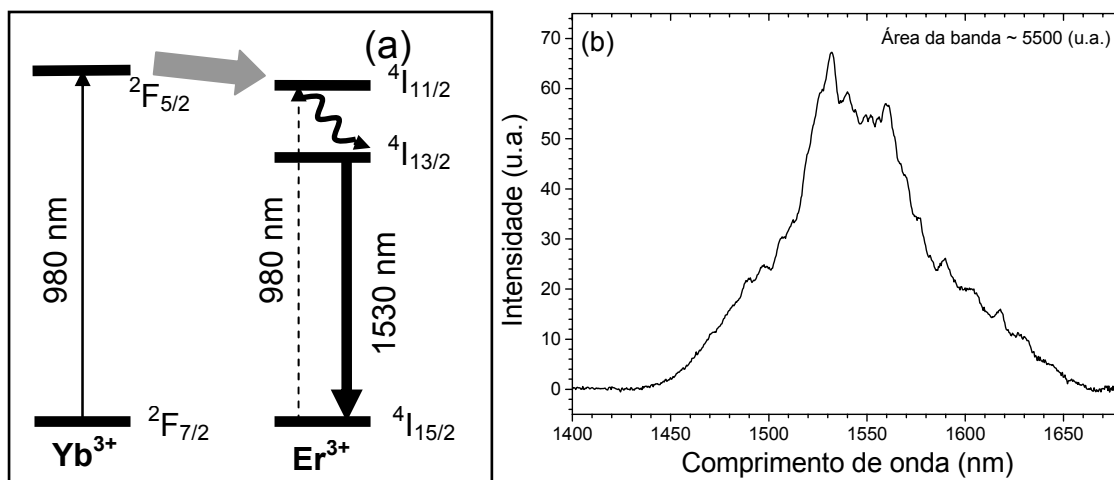


Figura 6.26 – (a) Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} e o processo de excitação do érbio pela transferência de energia do íterbio para érbio e a emissão em torno de 1530 nm. (b) Espectro de emissão da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes de composição BAERYB10-PP tratados à 740 °C.

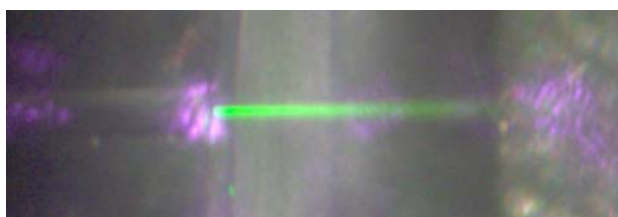


Figura 6.27 – Imagem fotográfica da emissão na região do verde nos guias de onda de composição BAERYB10-PP sintetizados à 740 °C.

Esta conversão ascendente de energia é não desejável para os propósitos deste trabalho por reduzir a eficiência de emissão dos íons Er^{3+} em 1530 nm. O principal mecanismo responsável pela conversão ascendente pode ser descrito da seguinte forma [19,20]: um primeiro fóton de excitação é absorvido por um íon Yb^{3+} levando a transferência de energia entre o íon Yb^{3+} e um íon Er^{3+} , excitando o íon Er^{3+} ao nível ${}^4I_{11/2}$; Posteriormente, um segundo fóton de excitação é absorvido por um outro íon Yb^{3+} próximo, que transfere energia para o mesmo íon Er^{3+} e excitando o elétron do érbio ao nível ${}^4F_{7/2}$; A partir deste nível, ele pode se relaxar não radiativamente para o nível ${}^4S_{3/2}$ e

um fóton em ~ 545 nm pode então ser emitido pelo decaimento radiativo ao nível fundamental $^4I_{15/2}$.

O valor do tempo de vida obtido para a emissão luminescente da transição $^4I_{13/2}$ $\rightarrow$ $^4I_{15/2}$ é 388 μ s. A adição de Yb^{3+} não modificou de maneira significativa o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} , como era de se esperar.

6.2.2 – Filmes finos sintetizados através do método sol-gel

Para que as propriedades ópticas dos filmes preparados por ambos os métodos pudessem ser comparadas, realizamos um estudo das propriedades ópticas nos filmes preparados através do sol-gel que foram tratados termicamente na mesma faixa de temperatura que os filmes obtidos através do método dos precursores poliméricos. Os filmes foram depositados sobre substratos de sílica num processo de multicamadas sendo que cada camada foi submetida à calcinação à 400 °C/2h com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min e a um tratamento térmico posterior à 700 °C/2h utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Ao final do processo de deposição de 7 camadas, realizou-se um tratamento térmico durante 2 horas à 740, 780, 820 ou 850 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Todos os tratamentos térmicos foram realizados sob atmosfera de oxigênio.

As medidas dos espectros de transmissão nas regiões do ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IR) próximo foram realizadas em incidência perpendicular à superfície dos filmes tendo como referência o ar. Os espectros de transmissão obtidos são apresentados na Figura 6.28.

A forma das franjas de interferência da luz incidente e refletida entre as interfaces ar-filme e filme-substrato indicam se as camadas depositadas são uniformes e homogêneas ou não. Analizando os espectros da Figura 6.28 observa-se que os filmes tratados à 740 °C não são homogêneos por apresentarem franjas de interferência irregulares. Os filmes tratados à 780 e 820 °C possuem franjas de interferência

adequadas apresentando portanto um ótimo grau de homogeneidade. O filme tratado à 850 °C apresenta uma redução na intensidade abaixo de 350 nm pelo fato de estar parcialmente cristalizado.

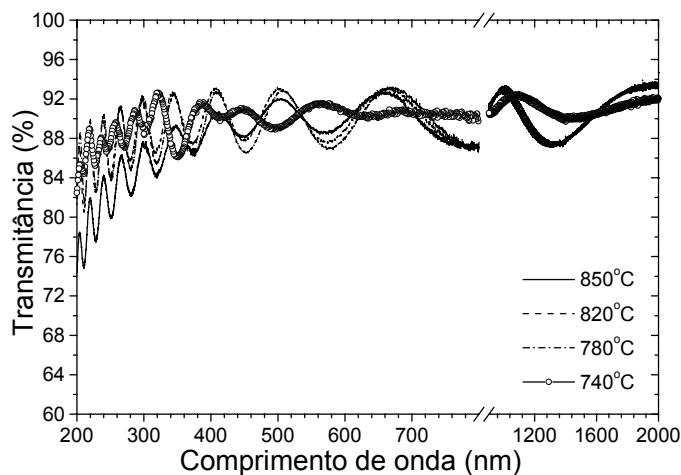


Figura 6.28 – Espectros de transmissão nas regiões UV-Vis-IR próximos dos filmes finos formados por 7 camadas obtidos pelo método sol-gel e tratados em diferentes temperaturas.

Através do espectro de transmissão do filme tratado à 780 °C, calculamos a dispersão do índice de refração com auxílio do método da “envoltória” (equação 3.12). Os valores do índice de refração determinados, são apresentados na Figura 6.29 em função do comprimento de onda, juntamente com a simulação da curva Sellmeier (eq. 6.1).

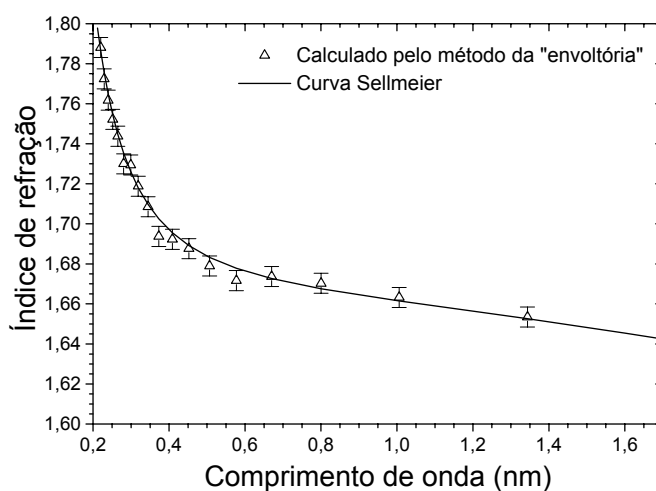


Figura 6.29 – Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda de filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 780 °C.

A curva Sellmeier da dispersão do índice de refração está em bom acordo com os valores do índice de refração calculado pelo método da “envoltória” dos filmes de composição BAER10-SG e tratados à 780 °C. Os parâmetros de ajuste da curva Sellmeier (eq. 6.1) são: $A = 2,7711$; $B = 0,0173$; $C = 0,0073$ e $D = 0,0275$.

Convém notar que os valores do índice de refração apresentados acima são superiores aos obtidos para os filmes sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (Figura 6.14), indicando que os filmes finos sintetizados pelo método sol-gel apresentam um maior grau de densificação. Tal propriedade deve estar relacionada a uma rede aluminoborato estruturada de forma diferenciada em cada método de síntese.

A Figura 6.30 mostra a variação do índice de refração a 980 nm e da espessura calculados à partir do método da “envoltória” (eqs. 5.30 e 5.32) dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados em diferentes temperaturas.

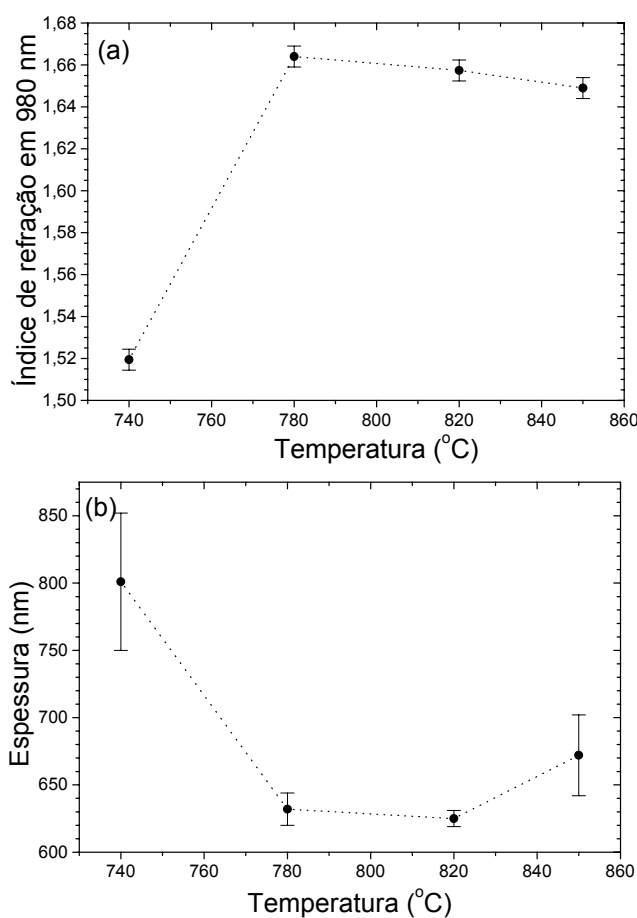


Figura 6.30 – (a) Índice de refração obtido em 980 nm e (b) a espessura dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados em diferentes temperaturas.

Observa-se um aumento significativo do índice de refração entre 740 e 780 °C, mostrando que ocorre uma forte densificação nesta faixa de temperatura. De acordo com o valor de espessura apresentado na Figura 6.30b, como esperado, o aumento do processo de densificação à 780 °C leva a uma diminuição considerável da espessura do filme, em bom acordo com os resultados de microscopia eletrônica (Figura 6.7).

6.2.2.1 – Propriedades de guiamento dos filmes finos de composição BAER10-SG

As propriedades de guiamento dos filmes sintetizados através do método sol-gel foram também avaliadas através da técnica de espectroscopia “m-line”. Na Figura 6.31 temos os espectros coletados em função do ângulo de incidência da luz de comprimento de onda de 980 nm para amostras tratadas à diferentes temperaturas.

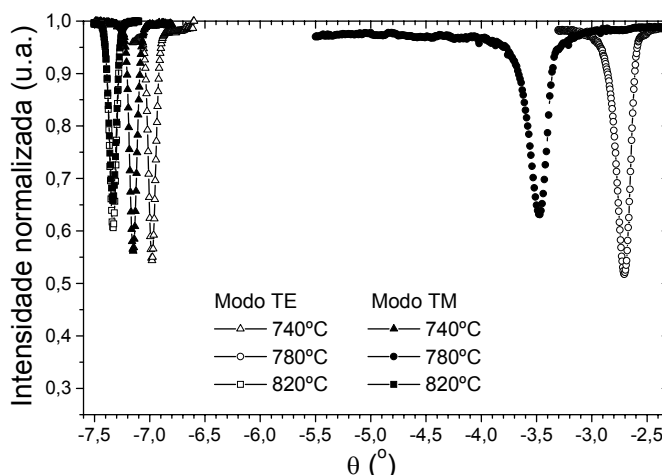


Figura 6.31 – Espectros “m-line” dos filmes de composição BAER10-SG tratados à 740, 780 e 820 °C.

Através das curvas apresentadas na Figura 6.31, pode-se observar que todos os filmes são guias de onda monomodo com eficiência máxima de acoplamento em torno de 48 %. A partir dessas curvas, obteve-se o ângulo de guiamento, o índice eficaz e a intensidade acoplada dos modos TE_0 e TM_0 . Na Tabela 6.9 são listados esses valores

bem como o índice de refração estimado para os filmes. O índice de refração dos filmes foi estimado por meio da equação de dispersão (equação 3.15 [15]).

Tabela 6.9 – Propriedades ópticas de guiamento obtidas através da espectroscopia “m-line” para os filmes finos de composição BAER10-SG tratados em diferentes temperaturas.

	modo	Temperatura de tratamento térmico		
		740 °C	780 °C	820 °C
Ângulo de guiamento (θ)	TE₀	-6,98	-2,71	-7,33
	TM₀	-7,15	-3,47	-7,33
Índice eficaz (n_{eff})	TE₀	1,55841	1,5976	1,5541
	TM₀	1,55677	1,59055	1,5541
Intensidade acoplada (%)	TE₀	46	48	39
	TM₀	44	37	34
Índice de refração		1,5736	1,6354	1,5552

Obteve-se uma maior eficiência de acoplamento nos filmes tratados à 780 °C. Os valores do índice de refração calculados são similares aqueles obtidos pelo método da “envoltória”. O fato dos guias não apresentarem um bom fator de acoplamento quando comparado aos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, está relacionado à menor espessura desses filmes (~ 630 nm) com relação à espessura dos obtidos pelo método dos precursores poliméricos (~ 780 nm).

6.2.2.2 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio nos filmes finos de composição BAER10-SG

As propriedades espectroscópicas dos filmes finos de composição BAER10-SG

formados por 7 camadas foram avaliadas na geometria de guiamento pelo bombeio dos íons Er^{3+} com luz de $\lambda \approx 980$ nm. A Figura 6.32a mostra os espectros de emissão coletados após guiamento nos filmes tratados à 740 e à 780 °C. Na Figura 6.32b temos os mesmos espectros de emissão normalizados.

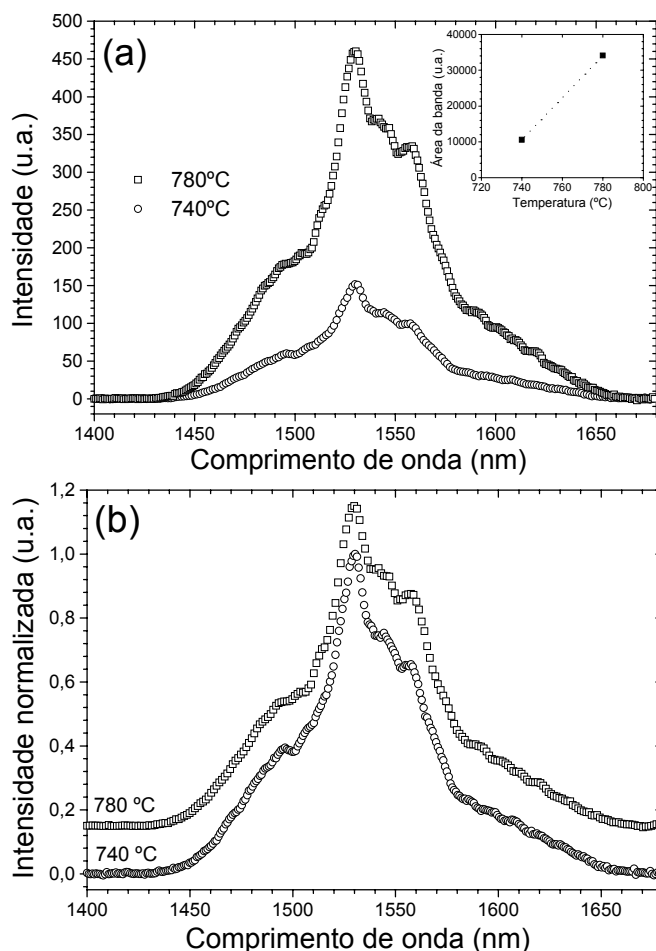


Figura 6.32 – (a) Espectros de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 740 e à 780 °C; (b) Espectros de emissão normalizados. Detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.

Os espectros dos filmes tratados à 740 e à 780 °C possuem forma similar com largura a meia altura de ~ 58 nm. Porém, a intensidade coletada no filme tratado à 780 °C é 3 vezes superior aquela coletada no filme tratado à 740 °C. Isso indica que a densificação observada anteriormente promoveu uma maior homogeneização aumentando a eficiência de emissão luminescente. Cabe ressaltar que, no filme tratado

à 820 °C não foi possível realizar a inserção da luz de bombeio e portanto nenhum sinal luminescente foi coletado na geometria de guiamento, apesar das medidas de “m-line” indicarem o guiamento de um modo. Foi também avaliada a emissão fotoluminescente retro-espalhada na face de inserção correspondente à emissão espontânea. A Figura 6.33a mostra os espectros coletados por retro-espalhamento e no detalhe dessa Figura são apresentados os valores da intensidade integrada. Espectros normalizados são apresentados na Figura 6.33b.

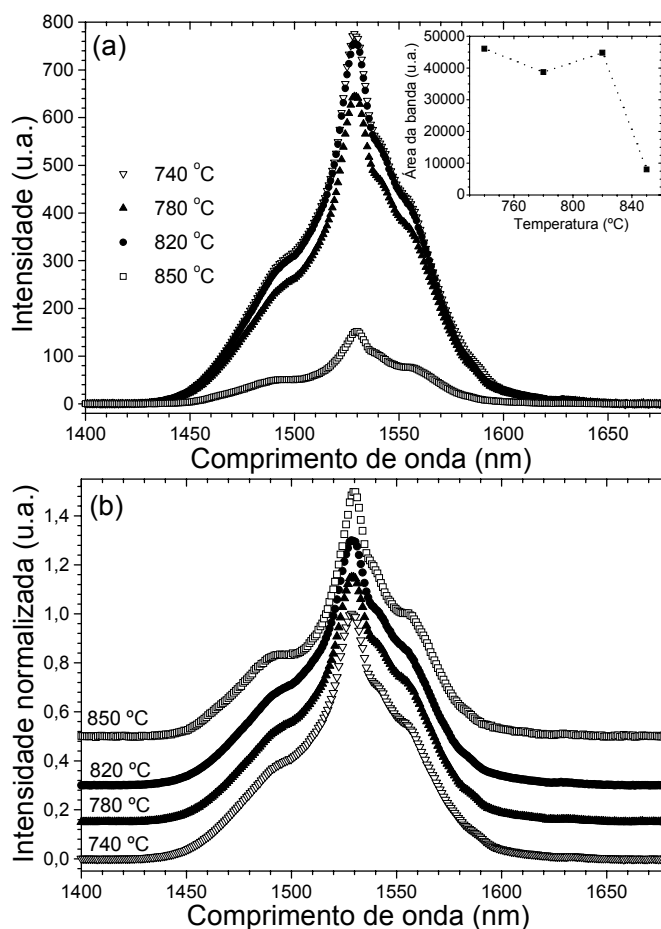


Figura 6.33 – (a) Espectros de emissão dos filmes finos de composição BAER10-SG tratados à 740, 780, 820 e 850 °C, coletados na geometria de retro-espalhamento. (b) Espectros de emissão normalizados. O detalhe na Figura (a) refere-se a área da banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico.

Das curvas apresentadas na Figura 6.33, verifica-se que os espectros dos filmes tratados à 740, 780 e 820 °C apresentam praticamente a mesma forma e a mesma área

da banda de emissão. Assim, como nos filmes obtidos pelo método dos precursores poliméricos, obteve-se uma baixa intensidade de emissão retro-espalhada à 850 °C. Esse efeito está relacionado à cristalização e à higroscopicidade gerada pela cristalização.

A Figura 6.34a mostra os espectros de emissão dos íons Er^{3+} sob excitação com diferentes potências de bombeio em 980 nm e a Figura 6.34b mostra a área da banda de emissão em torno de 1530 nm em função da potência de bombeio para filmes formados por 10 camadas e tratados à 780 °C.

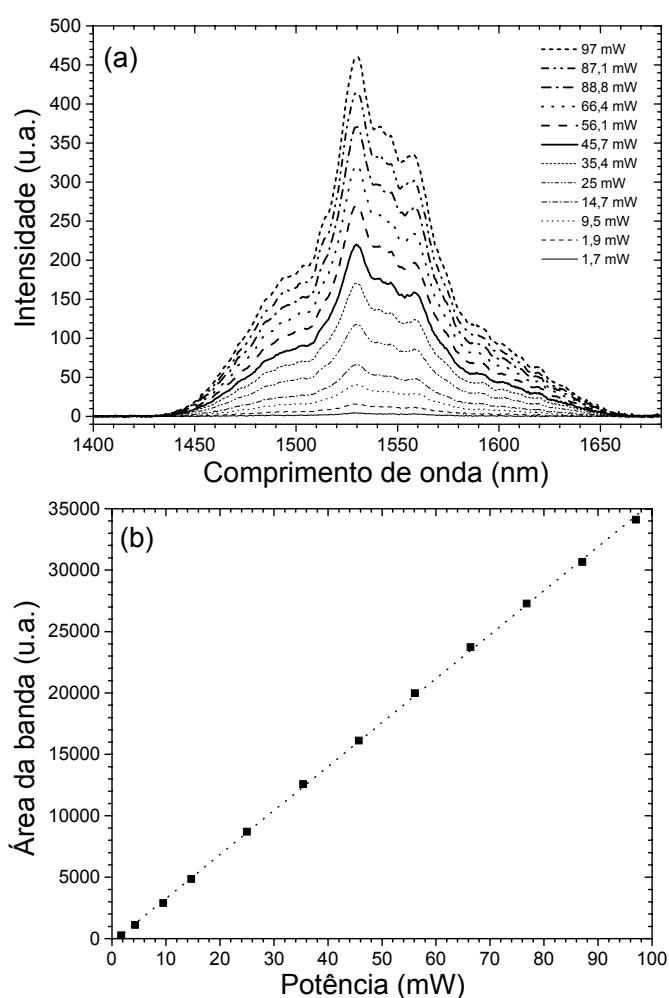


Figura 6.34 – (a) Espectros de emissão nos filmes de composição BAER10-SG tratados à 780 °C sob diferentes potências de bombeio. (b) Área da banda da emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em função da potência de bombeio em 980 nm.

A área da banda de emissão varia linearmente com a potência de bombeio, não

alterando portanto o mecanismo de excitação do nível $^4I_{13/2}$. Este comportamento é idêntico ao observado nos filmes obtidos através do método dos precursores poliméricos.

Realizou-se também medidas do tempo de vida do nível metaestável $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . A Figura 6.35 apresenta as curvas da evolução temporal da luminescência a partir do nível $^4I_{13/2}$ nos filmes tratados à 740 e 780 °C.

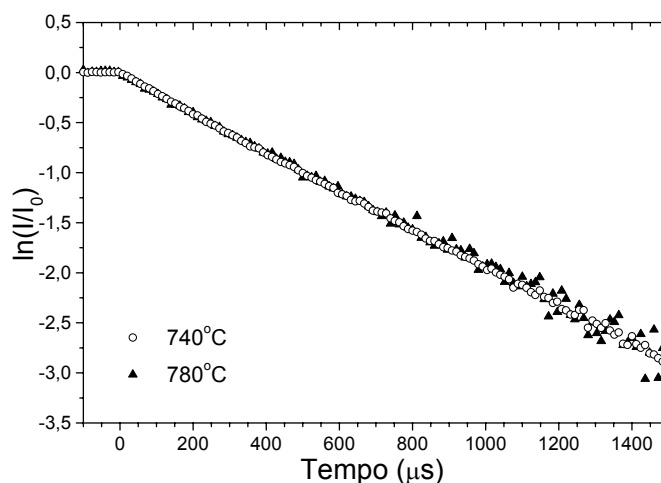


Figura 6.35 – Curvas da evolução temporal da emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ para diferentes temperaturas de tratamento térmico em filmes de composição BAER10-SG (escala semilogarítmica).

Não se observa uma diferença significativa na evolução temporal da luminescência com relação a temperatura de tratamento térmico. Os valores de tempo de vida obtidos são iguais à 509 μs para ambos os filmes analisados, sendo estes superiores aos obtidos nos filmes sintetizados através do método dos precursores poliméricos.

6.2.2.3 – Propriedades espectroscópicas dos filmes contendo diferentes concentrações de érbio

As medidas de emissão luminescente nos filmes com diferentes concentrações de érbio são apresentadas na Figura 6.36a. A Figura 6.36b mostra os espectros

normalizados.

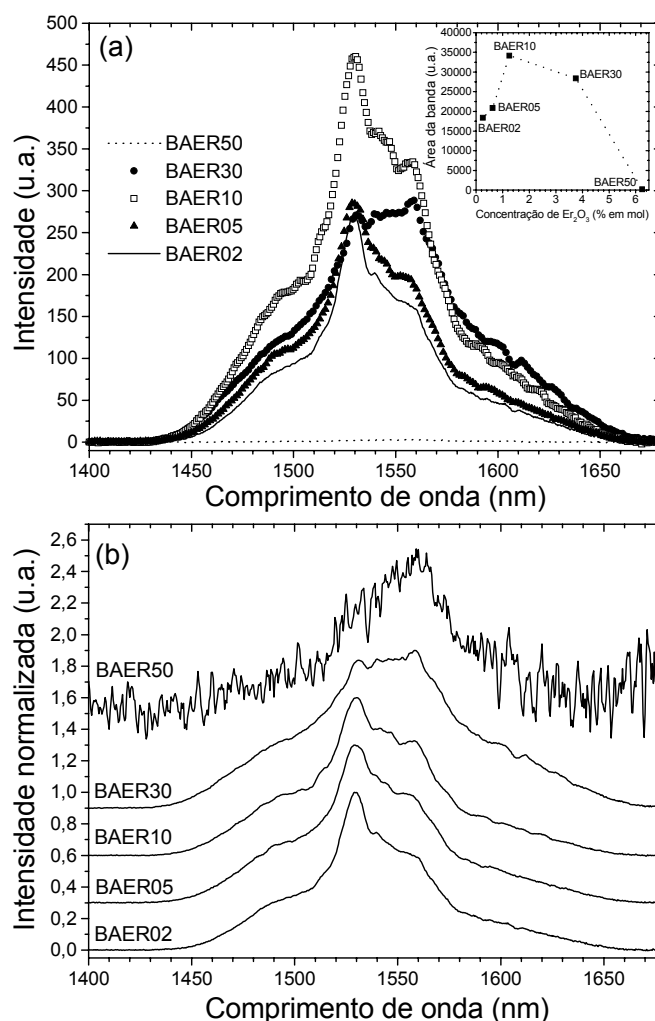


Figura 6.36 – Espectros de emissão da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos filmes finos com diferentes concentrações de Er_2O_3 tratados à 780 °C: (a) como coletados e (b) normalizados. O detalhe em (a) refere-se à área da banda de emissão em função da concentração.

Os espectros de emissão dos filmes BAER02-SG, BAER05-SG E BAER10-SG são muito similares e possuem, respectivamente, uma largura a meia altura de 49, 55 e 56 nm. Para o filme BAER30-SG ocorreu uma diminuição da emissão em torno de 1530 nm com relação à emissão em torno de 1560 nm, devido a reabsorção dos íons Er^{3+} . Na amostra BAER50-SG, a emissão luminescente é muito fraca devido à uma eficiente transferência de energia entre íons Er^{3+} seguida por perdas para a matriz vítrea. Assim a

composição BAER10-SG foi identificada como a mais adequada, pois permite uma alta emissão luminescente.

A evolução temporal da luminescência a partir do nível $^4I_{13/2}$ nos filmes tratados à 780 °C contendo diferentes concentrações de érbio tratado foi coletada e avaliada. As curvas da evolução temporal são apresentadas na Figura 6.37.

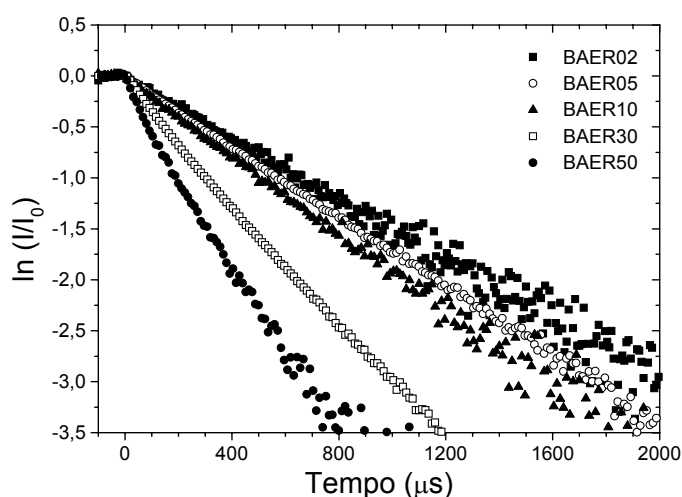


Figura 6.37 – Curvas da evolução temporal da emissão luminescente da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em filmes finos contendo diferentes concentrações de érbio e tratados à 780 °C (escala semilogarítmica).

Observa-se que as curvas das composições BAER02-SG, BAER05-SG, BAER10-SG são exponenciais simples e o tempo de vida foi determinado como mencionado anteriormente na seção 6.2.1. Por outro lado, os filmes de composição BAER30-SG e BAER50-SG possuem evolução temporal que não podem ser descritas como monoexponenciais. O fato de não haver decaimento exponencial simples nas amostras BAER30-SG e BAER50-SG é explicado pelo acoplamento elétron-fônon mais efetivo que permite uma maior taxa de decaimento multifônon, além de uma maior interação entre íons Er^{3+} que possibilita a transferência de energia via dipolo-dipolo. Por isso, para estas duas composições obtivemos o tempo de vida médio definido pela expressão [21]:

$$\tau_{exp} = \int I(t)dt / I(0), \quad (6.4)$$

sendo $I(t)$ a intensidade do sinal de emissão em função do tempo e $I(0)$ a intensidade no instante $t = 0$ s (momento do decréscimo do sinal luminescente). Os valores do tempo de vida são apresentados na Figura 6.38, juntamente com a simulação do τ_{exp} em função da concentração de Er^{3+} (equação 6.3 [18]). Através desta curva foram obtidos os seguintes valores: $\tau_0 = 660 \mu\text{s}$, $Q = 3,35$ % em mol de Er_2O_3 e $P = 1,25$.

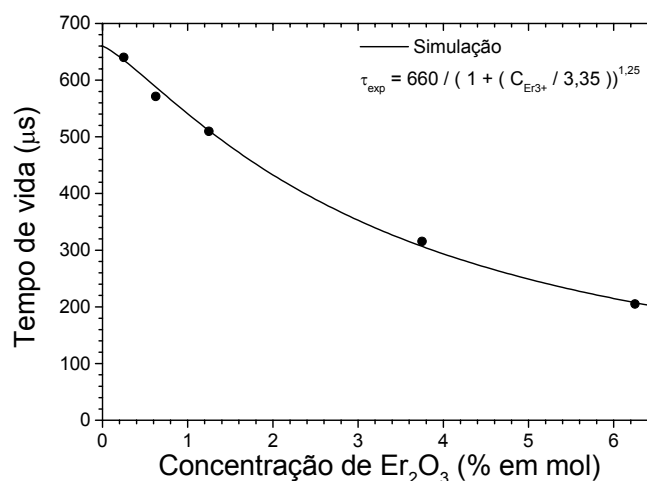


Figura 6.38 – Tempo de vida radiativo em função da concentração de Er_2O_3 nos filmes finos tratados à 780°C .

Observa-se que ocorre um decréscimo no valor do tempo de vida a medida que a concentração de Er^{3+} aumenta. Este decréscimo está relacionado à proximidade dos íons Er^{3+} devido ao aumento da concentração, possibilitando a transferência de energia via dipolo-dipolo. Ressaltamos que o limite de concentração que ocorre quando se atinge 50% do tempo de vida da amostra com concentração de érbio no limite zero, é similar ao observado nos filmes sintetizados através do método dos precursores poliméricos.

6.2.2.4 – Propriedades espectroscópicas dos íons érbio em filmes finos de composição BAERYB10-SG

Finalmente, são apresentadas as propriedades espectroscópicas dos filmes finos dopados com érbio e itérbio. A Figura 6.39 mostra os espectros de emissão da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} do filme tratado à 780 °C. O bombeio foi realizado em 980 nm com potência de ~ 100 mW.

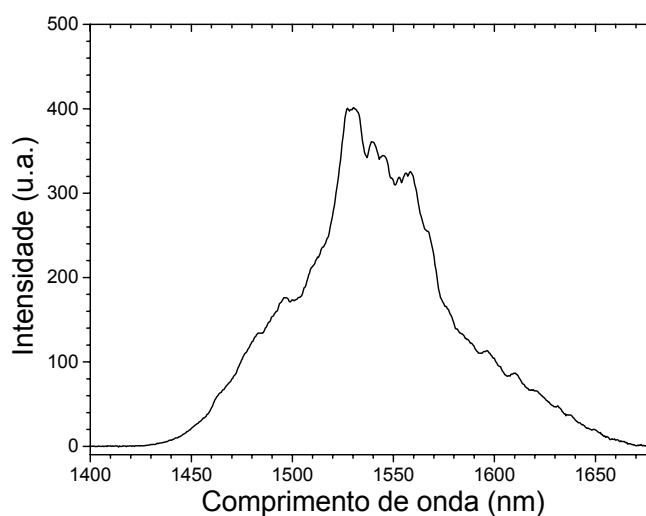


Figura 6.39 – Espectros de emissão dos íons érbio no filme fino de composição BAERYB10-SG tratado à 780 °C.

O espectro apresentado na Figura 6.39 apresenta uma forma e intensidade similar ao do filme de composição BAER10-SG (Figura 6.26b). As pequenas variações de intensidade estão dentro dos erros experimentais. Observou-se também neste caso a conversão ascendente de energia com emissão de luz verde cuja emissão no guia é similar a ilustrada na Figura 6.27.

Como observado anteriormente, a introdução de íons Yb^{3+} não alterou o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com relação à amostra de composição BAER10-SG.

6.2.3 – Resumo dos resultados

Em bom acordo com os resultados anteriores, o maior valor do índice de refração dos filmes produzidos através de ambos os métodos ocorreu quando os filmes de composição $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (BAER10) foram tratados à 740 °C e à 780 °C. A dispersão do índice de refração obtida na melhor condição de sinterização pôde ser bem descrita através da equação de Sellmeier.

Os filmes finos foram caracterizados como guias de onda monomodo apresentando um bom desempenho no acoplamento do sinal de bombeio à 980 nm, principalmente os obtidos através do método dos precursores poliméricos. Na geometria de guiamento, esses filmes também apresentam uma boa eficiência na emissão luminescente dos íons Er^{3+} . Os espectros de emissão possuem largura a meia altura de aproximadamente 60 nm, comparável à observada em outros sistemas boratos e aluminatos.

Nos filmes amorfos de composição BAER10, o tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons érbio nos filmes obtidos através do método dos precursores poliméricos e através do método sol-gel foi encontrado como sendo respectivamente igual a 370 μs e a 509 μs . O menor tempo de vida encontrado nos filmes obtidos através o método dos precursores poliméricos pode estar relacionado à uma diferença estrutural. Em amostras com diferentes concentrações de érbio, observou-se que os filmes de composição BAER10 são os mais eficazes na emissão luminescente.

A adição do ion Yb^{3+} a amostra contendo Er^{3+} ($Y_{0,8}Er_{0,1}Yb_{0,1}Al_3(BO_3)_4$) não levou a um aumento da emissão em 1530 nm como esperado. Ao contrário, ocorreu uma redução da emissão em 1530 nm. Entretanto, outros processos de transferência de energia como a conversão ascendente de energia, gerando uma forte emissão de luz verde, foi ativada mostrando que esse material poderá ser aplicado em sistemas laser.

6.3 – Referências bibliográficas

- [1] J. Madarász, E. Beregi, J. Sztatisz, I. Földvari, G. Pokol, *J. Thermal Analysis and Calorimetry* **64**, 1059 (2001).
- [2] D. R. Uhlmann, J. M. Boulton, G. Teowee, *J. Non-Cryst. Solids* **196**, 26 (1996).
- [3] K. El-Egili, *Physica B* **325**, 340 (2003).
- [4] G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahiou, A. Arbus, J. C. Cousseins, *J. Solid State Chem.* **128**, 261 (1997).
- [5] R. K. Brow, D. R. Tallant, G. L. Turner, *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1239 (1997).
- [6] Z. Zhang, N. Soga, *Phys. Chem. Glasses* **32**, 142 (1991).
- [7] B. N. Meera, J. Ramakrishna, *J. Non-Cryst. Solids* **159**, 1 (1993).
- [8] L. Cormier, O. Majerus, D. R. Neuville, G. Calas, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 13 (2006).
- [9] D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1929 (1992).
- [10] J. C. Manificier, J. Gasiot, J. P. Fillard, *J. Physics E* **9**, 1002 (1976).
- [11] C. H. Peng, S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 929 (1994).
- [12] R. Martínez Vásquez, R. Osellame, M. Marangoni, R. Ramponi, E. Diéguez, *Optical Materials* **26**, 231 (2004).
- [13] P. K. Tien, R. Ulrich, *J. Opt. Soc. Am.* **60**, 1325 (1970).
- [14] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, *Opt. Integr. Circ.*, McGraw-Hill, 1989.
- [15] R. Ulrich, R. Torge, *Appl. Opt.* **12**, 2901 (1973).
- [16] S. Tanabe, N. Sugimoto, S. Ito, T. Hanada, *J. Luminescence* **87-89**, 670 (2000).
- [17] X. J. Wang, M. K. Lei, B. S. Cao, *Optical Materials* **26**, 253 (2004).
- [18] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman, *Optical Materials* **12**, 1 (1999).
- [19] P. Jenouvrier, *Relations entre Propriétés Spectroscopiques et Microstructurales de Couches Minces de Titanates de Terres Rares Élaborés par Sol-Gel et Intégration dans des Dispositifs Actifs*, Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble - França, 2003.
- [20] A. J. Barbosa, *Preparação de guias de onda planares e canais para óptica integrada*, Dissertação de Mestrado, IQ/UNESP, Araraquara/SP - Brasil, 2006.
- [21] S.L. Oliveira, *Investigação Espectroscópica de Sistemas Vítreatos Dopados com Tm^{3+} , Ho^{3+} e Nd^{3+}* , Tese de Doutorado, IFSC/USP, São Carlos/SP - Brasil, 2004.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A principal motivação deste trabalho de tese foi o desenvolvimento de filmes finos amorfos, densos e transparentes de composição $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ para serem aplicados como amplificadores ópticos na forma de guias de onda. A síntese das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos foi realizada através do método dos precursores poliméricos e através do método sol-gel.

O método dos precursores poliméricos mostrou ser bastante eficiente na obtenção de resinas estáveis em meio aquoso. O processo de deposição foi rapidamente otimizado sendo possível obter filmes finos na forma de multicamadas homogêneas, livres de poros e relativamente espessas.

No que se refere ao método sol-gel, foi necessário desenvolver um estudo mais aprofundado com o objetivo de obter uma solução estável adequada à obtenção de amostras homogêneas. A estabilização dos sóis nesse caso foi somente alcançada após a realização de um grande número de experimentos onde se estabeleceu que uma solução estável poderia ser obtida com o uso do ácido propiônico e do etanol como solventes. Estes solventes mostraram ser eficazes na dissolução e complexação dos precursores tornando o alcóxido de boro menos reativo possibilitando a obtenção de filmes, densos, homogêneos e transparentes. O bom desempenho do ácido propiônico como solvente abre novas perspectivas para a síntese de materiais óxidos complexos cujos compostos precursores apresentem diferentes graus de reatividade.

A partir da obtenção de uma solução estável, os estudos se concentraram na amostra de composição $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$, denominada BAER10.

A amostra de composição BAER10 na forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos apresenta um valor de T_g de 723 °C e de T_c de 814 °C, ou seja, uma diferença entre T_c e T_g (ΔT) de 91 °C. As amostras sintetizadas através do método sol-gel apresentam um valor de T_g de 746 °C e de T_c de 830 °C ($\Delta T = 84$ °C). Como a obtenção de filmes finos densos deverá ser feita em temperaturas acima de T_g , esses valores de ΔT indicam que essas amostras apresentam um relativo alto grau de estabilidade face a cristalização.

A combinação dos resultados de calorimetria exploratória diferencial e de difração de raios X da amostra BAER10 na forma de pó tornou possível a construção de um diagrama da evolução das fases cristalinas em função da temperatura de tratamento térmico. A obtenção da solução sólida $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ (Er:YAB) cristalina como fase majoritária ocorre em aproximadamente 1150 °C para a amostra preparada através do método dos precursores poliméricos e em 1100 °C para a amostra preparada através do método sol-gel. A adição de excesso de boro (6,25 % em mol de B_2O_3) na composição $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ levou a obtenção da solução sólida Er:YAB sem a presença de fases cristalinas secundárias. Ao nosso conhecimento, essa é a primeira vez que essa solução sólida na forma cristalina foi obtida a partir de métodos químicos de síntese.

As diferenças observadas entre os métodos químicos no que tange os valores de T_g e T_c e no processo de formação das fases cristalinas intermediárias durante o processo de obtenção da solução sólida, foram atribuídas a possíveis diferenças estruturais existentes, principalmente às unidades BO_3 e BO_4 .

O estudo das propriedades estruturais, microestruturais e óticas dos filmes finos formados pela deposição de múltiplas camadas mostraram que as melhores condições de síntese são observadas quando as amostras foram sujeitas a tratamentos térmicos realizados entre T_g e T_c . Assim, filmes finos amorfos homogêneos, apresentando baixa

rugosidade, densificação, livre de trincas e poros, foram sintetizados a 740 °C (método dos precursores poliméricos) e a 780 °C (método sol-gel). Quando tratados nessas temperaturas, os filmes são homogêneos e apresentam maior valor do índice de refração com relação ao material utilizado como substrato.

A cristalização dos filmes, como esperado, foi deletéria para as propriedades ópticas pois gerou inomogeneidades, poros e grãos, além de um aumento da rugosidade.

A análise de espectros FT-IR e Raman dos filmes amorfos sugere a existência de uma maior concentração de grupos BO_3 com oxigênios ligantes e não ligantes nos filmes sintetizados através do método dos precursores poliméricos. Por outro lado, resultados de espectroscopia Raman indicam uma maior proporção de unidades BO_4 nos filmes sintetizados via método sol-gel. Assim, os filmes finos obtidos através do método sol-gel apresentam uma estrutura alumino-borato onde as unidades estruturais são mais bem conectadas e portanto devem apresentar uma melhor densificação.

Os filmes finos estudados são guias de onda monomodo e principalmente os sintetizados através do método dos precursores poliméricos apresentam um bom desempenho no acoplamento do sinal de bombeio à 980 nm e na emissão luminescente dos íons Er^{3+} na geometria de guiamento.

O tempo de vida de excitação do nível $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons érbio nos filmes de composição BAER10 foi calculado como sendo respectivamente igual a 370 μs e a 509 μs nos filmes preparados através do método dos precursores poliméricos e do método sol-gel. Um menor valor do tempo de vida encontrado nos filmes sintetizados através do método dos precursores poliméricos pode estar relacionado à diferença na estrutura local em relação aos filmes obtidos através do método sol-gel. A redução pouco acentuada do tempo de vida com o aumento da concentração de érbio indica que estes íons estão distribuídos uniformemente nas matrizes estudadas.

De um modo geral, o estudo das propriedades óticas de emissão luminescente e tempo de vida do nível metaestável dos íons Er^{3+} em função da concentração destes

íons mostrou que os filmes de composição BAER10 são os mais eficientes no que se refere à emissão luminescente.

A adição de Yb^{3+} juntamente com Er^{3+} não foi eficiente para o processo de emissão em 1530 nm. Observou-se uma redução da emissão em 1530 nm e outros processos de transferência de energia como a conversão ascendente de energia, gerando uma forte emissão de luz verde, foram ativados. Esse processo pode ser de interesse para aplicações em sistemas laser de pequena dimensão.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que os objetivos de sintetizar pós nanométricos e filmes finos através de duas rotas químicas e a otimização de suas propriedades estruturais, microestruturais e ópticas foram alcançados com sucesso.

Propostas de trabalhos futuros

- Utilizar outras técnicas de caracterização estrutural como a Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com a finalidade de melhor avaliar a estrutura destes compostos vítreos em relação aos grupos boratos e aluminatos.

- Realizar estudos mais detalhados da emissão verde observada quando da dopagem da matriz Er:YAB com íons itérbio.

- Realizar a preparação de guias canais das composições BAER10. Medidas do ganho óptico nestes guias canais poderão fornecer resultados mais conclusivos no que tange a eficiência quântica da emissão em torno de 1530 nm quando bombeados a 980 nm com lasers de diodo de baixo custo.

APÊNDICE A

Apresentamos neste apêndice os compostos utilizados na síntese das resinas e dos sóis. Listamos a seguir os nomes com as respectivas fórmulas químicas e as siglas para alguns compostos.

Nome	Fórmula química	Sigla
2-butanona	$C_2H_5COCH_3$	-
2-metoxietanol	$CH_3OCH_2CH_2OH$	-
Acetato de érbio bihidratado	$Er(O_2CCH_3)_3 \cdot 2H_2O$	$Er(ac)_3 \cdot 2H_2O$
Acetato de ítrio bihidratado	$Y(O_2CCH_3)_3 \cdot 2H_2O$	$Y(ac)_3 \cdot 2H_2O$
Acetilacetona	$CH_3COCH_2COCH_3$	AcacH
Acetilacetonato de alumínio	$Al[CH_3COCH=C(O^-)CH_3]_3$	$Al(acac)_3$
Ácido acético	CH_3CO_2H	AcOH
Ácido bórico	H_3BO_3	-
Ácido cítrico	$HOC(CO_2H)(CH_2CO_2H)_2$	AC
Ácido glicólico	$HOCH_2CO_2H$	-
Ácido nítrico	HNO_3	-
Ácido málico (D)	$HO_2CCH_2CH(OH)CO_2H$	-
Ácido propiônico	$C_2H_5CO_2H$	PropAc
Água régia (solução)	$16HNO_3 : 28HCl : 56H_2O$ em mol	-
Butanol	$C_2H_5CH(OH)CH_3$	iBuOH

Cloreto de érbio	ErCl_3	-
Cloreto de ítrio hexahidratado	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	EtOH
Etilacetato	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-
Etilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	EG
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	iPrOH
Metanol	CH_3OH	MeOH
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	-
Nitrato de érbio pentahidratado	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-
Nitrato de ítrio hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-
s-butoxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$
Sorbitol (D)	$\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_4\text{CH}_2\text{OH}$	Sorb
Tri-etoxido de boro	$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	$\text{B}(\text{OEt})_3$
Tri-i-propoxido de boro	$\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	$\text{B}(\text{OPr}^i)_3$
Tri-n-butoxido de boro	$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	$\text{B}(\text{OBu}^n)_3$

APÊNDICE B

Apresentamos neste apêndice a composição das soluções preparadas no início deste trabalho de tese com o intuito de obter um sol estável para deposição de filmes finos e obtenção de pós homogêneos. Listamos a seguir as composições em mol das soluções preparadas com as respectivas observações.

Código	Composição	Precursores	Observações	
SGB01	BAER10	$0,9YCl_3 \cdot 6H_2O + 0,1ErCl_3 + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução precipitou após 12 hs	↓
SGB02	BAER10	$0,9YCl_3 \cdot 6H_2O + 0,1ErCl_3 + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 80AcOH$	A solução precipitou após 24 hs, durante a deposição de filmes	↓
SGB03	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente e gelificou	↓
SGB04	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 80AcOH$	A solução não dissolveu completamente	↓
SGB05	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 80iPrOH$	A solução não dissolveu completamente	↓
SGB06	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OEt)_3 + 40 AcOH + 40iPrOH$	A solução não dissolveu completamente	↓
Trocou-se os precursores de Y, Er, Al e B, para nitratos de Y, Er e Al; acetatos de Y e Er; butóxido ou acetilacetato de Al; No caso do boro usou-se isopropilborato, butilborato e trietilborato; Manteve-se a mesma relação de 8 metais : 80 AcOH : 5 H ₂ O				
SG11	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG12	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG13	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_2H_5)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG14	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente e aumentou com adição de água	↓
SG15	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente e aumentou com adição de água	↓
SG16	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(OC_4H_9)_3 + 4B(OC_2H_5)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente e aumentou com adição de água	↓
SG22	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG23	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG24	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	Boa dissolução mas 1 h após retirada da estufa começa a precipitar – após 12hs tem muitos precipitados	↓

SG25	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	Boa dissolução mas 1 h após retirada da estufa começa a precipitar – após 12hs tem muitos precipitados	↓
SG26	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_2H_5)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	Dissolução rasoável mas 1 h após retirada da estufa começa a precipitar – após 12hs tem muitos precipitados	↓
SG32	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 5H_2O$	A solução precipitou muito	↓
Das soluções acima, a mais estável foi a SG25, porque ficou mais tempo fora da estufa sem precipitar (1h). Segundo a literatura, a adição de álcool ajuda a estabilizar. Portanto, fez-se as soluções SG29 e SG33 com EtOH e iBuOH:				
SG29	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O$	A solução começa a precipitar após 18 hs fora da estufa	↓
SG33	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42iBuOH + 5H_2O$	A solução teve boa dissolução, mas precipita muito ainda na estufa	↓
A melhor solução foi a SG29, porque ficou 18 hs sem precipitar. Em seguida, fez-se a adição de ácido nítrico :				
SG42	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Estável por dois dias dentro do frasco lacrado. Precipita num tempo menor se aberto	↓
Da solução SG22, trocou-se completamente o AcOH pelo EtOH ou iPrOH, mantendo os acetatos de Y e Er :				
SG56	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG57	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG58	BAER10	$0,9Y(ac)_3 \cdot 2H_2O + 0,1Er(ac)_3 \cdot 2H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80iPrOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓
A partir da solução SG22, mudou-se completamente o AcOH por EtOH ou iPrOH, trocando também os acetatos de Y e Er pelos respectivos nitratos:				
SG59	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓
SG60	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Solução translúcida com poucos precipitados	↓
SG61	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_4H_9)_3 + 80iPrOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓
Das soluções SG59, SG60 e SG61, mudou-se o acetilacetato de Al pelo nitrato de alumínio:				
SG62	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 4B(OC_4H_9)_3 + 80AcOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente	↓

SG63	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 4B(OC_4H_9)_3 + 80EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Solução translúcida com poucos precipitados após 4 dias	
SG64	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + 4B(OC_4H_9)_3 + 80iPrOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	A solução não dissolveu completamente e gelificou	↓
Como a SG42 foi a mais estável daquela série, variou-se a quantidade de AcOH e EtOH, mas mantendo constante o volume entre total:				
SG65	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG66	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 61,4AcOH + 60,3EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Quase sem precipitados por 4 dias, mas quando é filtrada precipita logo em seguida	↓
SG67	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 43,0AcOH + 78,4EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Quase sem precipitados por 4 dias, mas quando é filtrada precipita logo em seguida	↓
SG68	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 24,6AcOH + 96,4EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Poucos precipitados por 2 dias	↓
SG69	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 12,3AcOH + 108,5EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Poucos precipitados, porém opalescente após 1 dia de preparada	↓
SG70	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 0AcOH + 120,5EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Com muitos precipitados após 1 dia	↓
SG71	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 61,6EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Muitos precipitados após 2 dias	↓
SG72	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 78,5EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Quase sem precipitados por 4 dias, mas quando é filtrada precipita logo em seguida	↓
Das soluções SG65-SG72 as mais estáveis foram SG66, SG67 e SG68.				
Da mesma composição da SG42 mudou-se a quantidade de ácido nítrico (HNO_3) :				
SG79	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,013HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG73	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,027HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG74	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,053HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG75	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,107HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG76	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,213HNO_3$	Muitos precipitados após 1 dia	↓
SG77	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,426HNO_3$	Muito pouco precipitada após 1 dia	↓

SG78	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 42EtOH + 5H_2O + 0,851HNO_3$	Quase sem precipitados por 3 dias, mas quando foi filtrada precipitou logo em seguida	↓
Das soluções SG73 – SG79, as mais estáveis foram SG77 e SG78. A adição de HNO_3 aumentou a estabilidade das soluções mas não foi eficaz.				
Como as mais estáveis das duas séries anteriores foram SG72 e SG78, preparou-se novamente a solução SG72 com diferentes quantidades de ácido nítrico (HNO_3) cuja frações de ácido são aquelas da solução SG78:				
SG88	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 80EtOH + 5H_2O + 0,851HNO_3$	Quase sem precipitados por 2 dias – Filtrada no 2º dia – A solução não precipitou até o 9º dia, mas produziu filmes muito opalescentes	↓
SG89	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 80EtOH + 5H_2O + 1,100HNO_3$	Quase sem precipitados por 2 dias – Filtrada no 2º dia – A solução não precipitou até o 9º dia, mas produziu filmes muito opalescentes	↓
SG90	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 80EtOH + 5H_2O + 1,300HNO_3$	Quase sem precipitados por 2 dias – Filtrada no 2º dia – A solução não precipitou até o 9º dia, mas produziu filmes muito opalescentes	↓
Tentou-se a solução SG78 com a mesma quantidade de ácido nítrico, mas com muito mais EtOH:				
SG91	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 50AcOH + 250EtOH + 5H_2O + 0,851HNO_3$	Quase sem precipitados por 2 dias – Filtrada no 2º dia – A solução não precipitou até o 9º dia, mas produziu filmes um pouco opalescentes	↓
A partir da SG67 que também estava relativamente estável, variou-se a relação entre AcOH e EtOH:				
SG102	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 50AcOH + 90EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita muito após 4 dias de filtrada	↓
SG103	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 60AcOH + 110EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita muito após 4 dias de filtrada	↓
SG104	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 80AcOH + 145EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita rasoavelmente após 3 dias de filtrada	↓

SG105	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 160AcOH + 90EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita muito após 1 dia de ser filtrada	↓
SG106	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 240AcOH + 90EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita muito após 1 dia de ser filtrada	↓
SG107	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 240AcOH + 240EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita muito após 1 dia de ser filtrada	↓
SG111	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 240AcOH + 180EtOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados após dissolução na estufa, Mas precipita após 3 dia de ser filtrada	↓
Da solução SG67, mudou-se o EtOH pelo MeOH, com diferentes concentrações de ácido nítrico (HNO_3) :				
SG108	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 43,0AcOH + 78,4MeOH + 5H_2O + 0,029HNO_3$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa e poucos precipitados após 5 dias de ser filtrada	↓
SG109	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 43,0AcOH + 78,4MeOH + 5H_2O + 0,426HNO_3$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa e poucos precipitados após 5 dias de ser filtrada	↓
SG110	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 43,0AcOH + 78,4MeOH + 5H_2O + 0,851HNO_3$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa e poucos precipitados após 2 dias de ser filtrada	↓
A solução SG68 foi preparada sem H_2O e HNO_3 :				
SG116	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 24,6AcOH + 96,4EtOH$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG68	↓
A solução SG91 foi preparada sem H_2O e HNO_3 :				
SG117	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 50AcOH + 250EtOH$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG91	↓
A solução SG102 foi preparada sem H_2O e HNO_3 :				
SG118	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 50AcOH + 90EtOH$	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG102	↓

A solução SG104 foi preparada sem H ₂ O e HNO ₃ :				
SG119	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 80AcOH + 145EtOH	Pouquíssimos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG104	↓
Mudou-se a preparação, pela adição de AcOH e EtOH à cada precursor, antes da mistura de todos:				
SG120	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH + 5H ₂ O + 0,029HNO ₃	Poucos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG68, o nitrato de Y não dissolveu completamente e manteve-se com a adição dos outros precursores	↓
SG121	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 50AcOH + 250EtOH + 5H ₂ O + 0,851HNO ₃	Poucos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG91, o nitrato de Y não dissolveu completamente e manteve-se com a adição dos outros precursores	↓
SG122	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 80AcOH + 145EtOH + 5H ₂ O + 0,029HNO ₃	Poucos precipitados ao retirar da estufa, ficou como a solução SG104, o nitrato de Y não dissolveu completamente e manteve-se com a adição dos outros precursores	↓
Utilizou-se das relações das soluções SG68, SG191 e SG104 para trocar os nitratos de Y e Er por acetatos de Y e Er:				
SG123	BAER10	Yac ₃ + Erac ₃ + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH + 5H ₂ O + 0,029HNO ₃	Os acetatos de Y e Er não dissolvem	↓
SG124	BAER10	Yac ₃ + Erac ₃ + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 50AcOH + 250EtOH + 5H ₂ O + 0,029HNO ₃	Os acetatos de Y e Er não dissolvem	↓
SG125	BAER10	Yac ₃ + Erac ₃ + 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 80AcOH + 145EtOH + 5H ₂ O + 0,029HNO ₃	Os acetatos de Y e Er não dissolvem	↓
Utilizou-se as relações das soluções SG68, SG104 e SG91, mas adicionou o ácido cítrico em diferentes razões ao Y e Er. O ácido cítrico foi mantido para os elementos Al e B:				
SG126	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 2AC + 21,05EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 84,35EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓

SG127	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 2AC + 27,125EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 80AcOH + 126,875EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓
SG128	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 2AC + 40,25EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 50AcOH + 218,75EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓
SG129	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 4AC + 21,05EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 84,35EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓
SG130	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 4AC + 27,125EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 80AcOH + 126,875EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓
SG131	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 4AC + 40,25EtOH + 15 H ₂ O 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 50AcOH + 218,75EtOH	Quando as duas soluções são misturadas, logo fica um pouco translúcida, ao aquecer em estufa torna-se completamente leitosa com alguns precipitados	↓
Ficaram semelhantes à solução SG68. Trocou-se o AC por outros solventes:				
SG132	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 20EtOH + 5 Acido glicólico 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH	A solução com ácido glicólico forma precipitados logo após a dissolução	↓
SG133	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 15 2-Metoxietanol 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH	Pouquíssimos precipitados no dia seguinte	↓
SG134	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 15 Etilacetato 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH	Pouquíssimos precipitados no dia seguinte	↓
SG135	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 16,4 Acido propiônico 3Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH	Pouquíssimos precipitados no dia seguinte	↓
SG136	BAER10	0,9Y(NO ₃) ₃ ·4H ₂ O + 0,1Er(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O + 15 Acetilacetona Al(acac) ₃ + 4B(OC ₃ H ₇) ₃ + 24,6AcOH + 96,4EtOH	Sem precipitados no dia seguinte, mas precipita ao ser filtrada	↓

SG137	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 20 EtOH$ $3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 24,6AcOH + 96,4EtOH$	Pouquíssimos precipitados no dia seguinte	↓
SG138	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 15$ 2-Metoxietanol $3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 96,4EtOH + 70$ 2-Metoxietanol	A solução não dissolve completamente, ficou translúcida com precipitados	↓
SG139	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 15$ Etilacetato $3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 96,4EtOH + 70$ Etilacetato	A solução não dissolve completamente, ficou translúcida com precipitados	↓
SG140	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 16,4$ Acido propiônico $3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 96,4EtOH + 40$ Acido propiônico	A solução dissolve completamente e não precipita após filtragem	
SG141	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 15$ Acetilacetona $Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 96,4EtOH + 70$ Acetilacetona	A solução dissolve completamente e não precipita após filtragem	
SG142	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 15$ 2-Butanona $Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 96,4EtOH + 70$ 2-Butanona	A solução não dissolve completamente, ficou translúcida com precipitados	↓
De todas as soluções acima, observou-se que o AcOH deve ser completamente substituído por outro solvente. Além disso as soluções SG140 e SG141 mostram progresso na estabilização dos sóis.				
Mudou-se o AcOH da solução SG126 por ácido cítrico (AC):				
SG145	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 2AC + 21,05EtOH + 15 H_2O$ $3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 14AC + 84,35EtOH$	Dissolve completamente e não precipita após filtragem	
Tentou-se utilizar o ácido málico como agente complexante:				
SG160	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 8$ Acido málico + 160EtOH	Forma uma emulsão, como um leite	
SG161	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 16$ Acido málico + 160EtOH	Forma uma emulsão, como um leite	
SG162	BAER10	$0,9Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 3Al(acac)_3 + 4B(OC_3H_7)_3 + 24$ Acido málico + 160EtOH	Forma uma emulsão, como um leite	
Esta última solução comprovou que a precipitação era iniciada pela reação entre o ácido acético e o elemento Y, independente do precursor de Y (nitrato, acetilacetato, cloreto):				
SG177	BAER10	$0,9Y(acac)_3 + 0,1Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 10 AcOH + 15EtOH$	A solução dissolve quase completamente no início (à 25°C) mas alguns minutos na estufa são suficientes para o início da precipitação, aumentando muito após uma hora. Começa pela formação de um precipitado branco e depois quase no final torna-se rosa claro.	

APÊNDICE C

C.1 – Publicações desta tese

- 1) **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, J. Fick, A.C. Hernandez, and A. Ibanez, “AMORPHOUS ERBIUM-DOPED BORATE THIN FILMS OBTAINED BY POLYMERIC PRECURSOR METHOD”, in press **European Journal of Glass Science and Technology**, setembro de 2006.
- 2) **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, S. Pairis, A.C. Hernandez and A. Ibanez, “A SOL-GEL ROUTE FOR THE DEVELOPMENT OF RARE-EARTH ALUMINUM BORATE NANOPOWDERS AND TRANSPARENT THIN FILMS”, aceito para publicação no **Journal of Solid State Chemistry** em 3 de outubro de 2006.
- 3) **L.J.Q. Maia**, A. Ibanez, L. Ortega, V.R. Mastelaro, and A.C. Hernandez, “Er:YAB NANOPARTICLES AND VITREOUS THIN FILMS BY THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD”, Submetido ao **Journal of Nanoparticle Research** em agosto de 2006.
- 4) **L.J.Q. Maia**, F.S. De Vicente, A. Ibanez, V.R. Mastelaro, and A.C. Hernandez, “WHITE-LIGHT EMISSION FROM YAB AMORPHOUS NANOPARTICLES AT ROOM TEMPERATURE”, em fase de finalização para submeter à **Applied Physics Letters**.
- 5) **L.J.Q. Maia**, C.R. Ferrari, V.R. Mastelaro, L. Ortega, A.C. Hernandez, A. Ibanez, “SYNTHESIS AND STRUCTURAL EVOLUTION OF $Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ NANOPOWDERS OBTAINED BY SOFT CHEMISTRY METHODS”, em fase de finalização para submeter à **Chemistry of Materials**.
- 6) **L.J.Q. Maia**, A. Ibanez, J. Fick, N. Sanz, A.C. Hernandez, V.R. Mastelaro, “ $Y_{0.9}Er_{0.1}Al_3(BO_3)_4$ THIN FILMS PREPARATION BY THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD FOR INTEGRATED OPTICS”, em fase de finalização para submeter ao **Journal of Materials Chemistry**.
- 7) **L.J.Q. Maia**, J. Fick, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, A. Ibanez, “ERBIUM DOPED-ALUMINO BORATE THIN FILMS : NEW WAVEGUIDES FOR INTEGRATED OPTICS”, à ser redigido e submetido à **Optics Letters**.
- 8) **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, L. Ortega, J. Fick, A.C. Hernandez and A. Ibanez, “PREPARATION OF ALUMINOBORATE THIN FILMS FOR INTEGRATED OPTICS”, à ser redigido e submetido à **Advanced Functional Materials**.

9) **L.J.Q. Maia**, J. Fick, A. Ibanez, A.C. Hernandez, V. R. Mastelaro, "OPTICAL PROPERTIES OF $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ PLANAR WAVEGUIDES", à ser redigido e submetido ao **Journal of the Optical Society of America B**.

C.2 – Outras publicações realizadas durante o desenvolvimento da tese

1) **L.J.Q. Maia**, M.I.B. Bernardi, A.R. Zanatta, A.C. Hernandez, V.R. Mastelaro, "BETA- BaB_2O_4 NANOMETRIC POWDER OBTAINED FROM THE TERNARY $BaO-B_2O_3-TiO_2$ SYSTEM USING THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD", **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology** 107(1), 33-38, 2004.

2) P.P. Neves, **L.J.Q. Maia**, M.I.B. Bernardi, A.R. Zanatta, V.R. Mastelaro, S.M. Zanetti, E.R. Leite, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE BETA- BaB_2O_4 PHASE OBTAINED BY THE POLYMERIC PRECURSOR METHOD", **Journal of Sol-Gel Science and Technology** 29 (2), 89-96, 2004.

3) **L.J.Q. Maia**, M.I.B. Bernardi, C.A.C. Feitosa, V.R. Mastelaro, A.R. Zanatta, A.C. Hernandez, " SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BETA BARIUM BORATE THIN FILMS OBTAINED FROM THE $BaO-B_2O_3-TiO_2$ TERNARY SYSTEM", **Thin Solid Films** 457 (2), 246-252, 2004.

4) **L.J.Q. Maia**, C.A.C. Feitosa, F.S. De Vicente, V.R. Mastelaro, M. Siu Li, A.C. Hernandez, "STRUCTURAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF BETA BARIUM BORATE THIN FILMS GROWN BY ELECTRON BEAM EVAPORATION", **Journal of Vacuum Science and Technology A** 22(5), 2005.

5) **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, J.F. Schneider, P. Parent, C. Laffon, "STRUCTURAL STUDIES IN THE $BaO-B_2O_3-TiO_2$ SYSTEM BY XAS AND B^{11} -NMR", **Journal of Solid State Chemistry** 178 (5), 1452-1463, 2005.

6) V.R. Mastelaro, C.A.C. Feitosa, **L.J.Q. Maia**, A.C. Hernandez, A. Ibanez, A. Michalowicz, "XANES STUDY OF TITANIUM ENVIRONMENT IN $BaO-B_2O_3-TiO_2$ SYSTEM", **Physica Scripta** T115, 486, 2005.

7) M.I.B. Bernardi, E. Antonelli, A.B. Lourenço, **L.J.Q. Maia**, A.C. Hernandez, " $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ NANOPOWDERS PREPARED BY THE MODIFIED PECHINI METHOD", aceito para publicação no **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** em julho de 2006.

8) A. Mesquita, M.I.B. Bernardi, **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ NANOCRYSTALLINE POWDERS", aceito para publicação no **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** em julho de 2006.

C.3 – Trabalhos apresentados em eventos nacionais e internacionais

1) INFLUÊNCIA DO TIPO DE SUBSTRATO SOBRE AS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES DE BETA-BBO DEPOSITADOS PELO MÉTODO DE EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS, apresentado no **XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, de 6 a 10 de maio de 2003 em Caxambu/MG. Apresentação na forma de Poster

2) "XANES STUDY OF TITANIUM ENVIRONMENT IN $BaO-B_2O_3-TiO_2$ SYSTEM", apresentado na **XIV Reunião Anual de Usuários do LNLS**, de 9 à 11 de fevereiro de 2004 em Campinas/SP no LNLS. Apresentação na forma de Poster

3) ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E ÓPTICAS DE FILMES FINOS AMORFOS DO SISTEMA $Er_2O_3-Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ OBTIDOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS, apresentado no **XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, de 4 a 8 de maio de 2004 em Poços de caldas/MG. Apresentação na forma de Poster

4) **L.J.Q. Maia**, A. Ibanez, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, "COUCHES MINCES ALUMINOBORATES OU ALUMINOPHOSPHATE POUR LA REALISATION D'AMPLIFICATEURS OPTIQUES PLANAIRES", **l'Atelier Régional: Matériaux pour l'Optique**, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, França, 7 de dezembro (2004). Apresentação Oral.

5) **L.J.Q. Maia**, A. Ibanez, J. Fick, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, "AMORPHOUS ERBIUM-DOPED BORATES THIN FILMS OBTAINED BY POLYMERIC PRECURSOR METHOD", **The 5th International Conference on "Borate glasses crystal and melts**, Trento, Italia, 10 à 14 de julho (2005). Apresentação Oral.

6) A. Ibanez, **L.J.Q. Maia**, J. Fick, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, "ERBIUM-DOPED ALUMINOBORATES THIN FILMS BY THE SOL-GEL PROCESS", **The 5th International Conference on "Borate glasses crystal and melts**, Trento, Italia, 10 à 14 de julho (2005). Apresentação na forma de Poster.

7) **L.J.Q. Maia**, A. Ibanez, J. Fick, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, “STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS ERBIUM-DOPED YAB THIN FILMS”, **III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials**, Abstracts pg. 101, Maringá/PR – Brazil, 13 à 16 de Novembro (2005). Apresentação na forma de Poster.

8) **L.J.Q. Maia**, V.R. Mastelaro, A.C. Hernandez, J. Fick, and A. Ibanez, PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS ALUMINO BORATOS DOPADOS COM ÉRBIO SINTETIZADOS PELO PROCESSO SOL-GEL, apresentado no **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, de 9 à 13 de maio de 2006 em São Lourenço/MG. Apresentação na forma de Poster

C.4 – Participações em seminários, cursos extra-curriculares e eventos científicos

1) XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em Caxambu/MG, de 6 a 10 de maio de 2003.

2) Curso : Análise Estatística de Erros nas Medidas de EXAFS, realizado no IFSC-USP dia 11 de dezembro de 2003, ministrado pelo Prof. Alain Michalowicz de Paris XII, França.

3) Workshop : “Ciência e Tecnologia em Comunicações Ópticas” na UNICAMP, organizado pelo UNICAMP-OSA Student Chapter, no período de 13 à 16 de novembro de 2003.

4) Encontro Regional de Usuários de Técnicas Termoanalíticas, realizado pelo IQSC/USP no dia 26 de outubro de 2003.

5) VII Workshop de Pós-Graduação em Física, realizado pela Pós-graduação em Física do IFSC/USP no período de 22 à 26 de setembro de 2003.

6) XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em Poços de caldas/MG, de 4 a 8 de maio de 2004.

7) XIV Reunião Anual de Usuários do LNLS no período de 9 à 11 de fevereiro de 2004 em Campinas/SP no LNLS.

8) “l’Atelier Régional: Matériaux pour l’Optique”, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble/França, 7 de dezembro de 2004.

- 9) “Troisième Seminaire Transalpin de Physique” sobre “De la micro à la nano-photonique” no “Domaine de Buffières” em Dolomieu/França, 27 de fevereiro à 4 de março de 2005. Carga horária: 24 hs, 4 créditos. Professor responsável: B. Jacquier da “Université de Lyon”.
- 10) Participação na organização da conferência “12th European Conference on Integrated Optics” (ECIO’05), realizada em Grenoble/França de 6 à 8 de abril de 2005.
- 11) Curso: “Actions Mécaniques de la Lumière”. Categoria: Física. Carga horária: 6 hs, 1 crédito. Professor Responsável: Jacques Derouard. Ministrado na “Maison des magistères” no “Centre National de la Recherche Scientifique” associado à “Université Joseph Fourier” em Grenoble/França. De 12 à 28 de abril de 2005.
- 11) Curso: “Photonique et Informatique Quantique”. Categoria: Física. Carga horária: 20 hs, 3 créditos. Professor Responsável: J.P. Poizat. Ministrado na “Maison des magistères” no “Centre National de la Recherche Scientifique” associado à “Université Joseph Fourier” em Grenoble/França. De 21 de fevereiro à 02 de maio (2005).
- 12) “The 5th International Conference on “Borate glasses crystal and melts”, Trento/Itália, 10 à 14 de julho de 2005.
- 13) Formação em Cristalografia no “Laboratoire de Cristallographie” do “Centre National de la Recherche Scientifique” de Grenoble associado à “Université Joseph Fourier” em Grenoble/França, de 03 à 31 de outubro de 2005.
- 14) “III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials”, Maringá/PR – Brasil, 13 à 16 de novembro de 2005.
- 15) 2º Workshop: Métodos experimentais; e Curso: Método de Rietveld-2006, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, de 13 à 17 de fevereiro de 2006.
- 16) XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em São Lourenço/MG, de 9 a 13 de maio de 2006.
- 17) 1ª Escola Avançada de Óptica e Fotônica (EAOF), organizada pelo IFSC OSA Student Chapter, realizada em São Carlos/SP de 7 à 10 de junho de 2006 no IFSC/USP.

PREPARATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES DU SYSTEME Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 POUR LA REALISATION D'AMPLIFICATEURS OPTIQUES PLANAIRES

RESUME: Ce travail de thèse porte sur la synthèse et la caractérisation de matériaux amorphes et cristallin sous forme de poudres et de couche minces du système Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 . L'objectif principal du travail a été de préparer des couches minces amorphes dopées erbium dont la composition est proche de $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB), en vue de la réalisation d'amplificateurs pour l'optique guidée. Pour la synthèse des échantillons, les méthodes des précurseurs polymériques et sol-gel ont été utilisées. Une fois établies les conditions de synthèse pour obtenir des résines et des sols stables, nous avons défini les conditions de dépôt conduisant à l'élaboration de couches amorphes et relativement épaisses, de l'ordre du micromètre. Les caractérisations thermiques, structurales et optiques des échantillons, sous forme de poudre et de couches minces, ont été réalisées par l'analyse thermogravimétrique, microcalorimétrie différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier, spectroscopie Raman, microscopie électronique à balayage, microscopie à force atomique, spectroscopie "m-line", et de luminescence. L'ensemble de ces résultats nous a permis de parfaitement contrôler l'élaboration de couches minces vitreuses de compositions $Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$ ($x = 0,02; 0,05; 0,1; 0,3$ et $0,5$) qui présentent une très bonne homogénéité chimique et de bonnes propriétés optiques. Les couches préparées par la méthode des précurseurs polymériques et la méthode sol-gel possèdent respectivement une transition vitreuse (T_g) à $723^\circ C$ et $746^\circ C$ ainsi qu'une température de cristallisation (T_c) à $814^\circ C$ et à $830^\circ C$. Les recuits thermiques des poudres effectués à $1150^\circ C$ ont permis d'obtenir la phase cristalline $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ pure en utilisant au départ un léger excès de bore afin de compenser la faible perte d'oxyde de bore (B_2O_3) à haute température. Les couches minces recuites à des températures comprises entre T_g et T_c , présentent les meilleures conditions pour obtenir des dépôts très denses et homogènes, conduisant à de bonnes efficacité de guidage, d'émission de luminescence et de durées de vie. Les couches vitreuses de composition $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ et d'épaisseurs comprises entre 500 et 800 nm sont des guides d'onde monomodes qui présentent des intensités d'émission de luminescence élevées et des durées de vie qui sont comparables à d'autres systèmes borates amorphes relevés dans la littérature. Ces résultats confirment la possibilité d'utilisation de ces couches amorphes comme amplificateurs planaires pour l'optique guidée.

MOTS-CLES: couches minces ; procédé sol-gel ; méthode des précurseurs polymériques ; guide d'onde ; aluminoborates ; propriétés structurales ; propriétés optiques ; système Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 .

THIN FILMS PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF THE Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 SYSTEM FOR PLANAR OPTICAL AMPLIFIERS

ABSTRACT: This work specifies the synthesis and the characterization of amorphous and crystalline powder and thin films materials belonging to the Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 system. The main objective of this work was to develop amorphous thin film samples near the $YAl_3(BO_3)_4$ composition with yttrium partially substituted by erbium ($Y_{1-x}Er_xAl_3(BO_3)_4$), with the aim of applying these thin films as waveguide amplifiers in integrated optical systems. The polymeric precursor and the sol-gel methods were applied in order to produce such thin films. After the first step where the conditions to obtain very stable resins and sols was established, different parameters were adjusted aiming the deposition of thick and stable thin films. To well define the best conditions to obtain amorphous and dense thin films, the powder samples of the same compositions were first characterized by thermal analysis techniques, X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopies, high resolution electron microscopy and atomic force microscopy. From thermal analysis and structural results, it was observed that the samples prepared from the polymeric precursor and sol-gel methods exhibit glass transition temperatures, T_g , at 723 and $746^\circ C$ and crystallisation temperatures, T_c , at 814 and $830^\circ C$, respectively. The heat treatment at around $1150^\circ C$ of $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ powder sample containing a smaller amount of boron in excess produced by both methods lead to the formation of a crystalline solid solution of the same composition without the presence of secondary phases. These results show that dense, free of cracks, thick and homogeneous thin films could be obtained when they were submitted at a heat treatment in temperatures between T_g and T_c . From the "m-line" spectroscopy technique and luminescence measurements we observed that the $Y_{0,9}Er_{0,1}Al_3(BO_3)_4$ amorphous thin films can be considered as monomode waveguides showing a high luminescence intensities and a lifetime similar to other amorphous borate systems. These results show the potentiality to apply such amorphous thin films as optical planar amplifiers.

KEY-WORDS: thin films; sol-gel process; polymeric precursor method; waveguide; aluminoborates; structural properties; optical properties; Y_2O_3 - Er_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 system.