

RELATÓRIO FINAL PIVIC/2010-2011

**Caracterização das Propriedades Ópticas do Composto SiO₂-ZnO
dopado com Íons Lantanídeos**

Júlio César Vieira Santos, Lauro June Queiroz Maia

Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, C.P. 131, CEP
74001-970, Goiânia/GO, Brasil

juliofs1@hotmail.com; lauro@if.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Sol-Gel, Pechini, fotoluminescência.

Revisado pelo Orientador

1 INTRODUÇÃO

Com a atual necessidade de desenvolvimento de tecnologias que possuam um alto rendimento, quanto à eficiência em relação ao consumo energético, a busca por materiais que apresentam características singulares é de importância vital.

Entre diversos materiais, o óxido de zinco (ZnO) é um composto semiconductor com *bandgap* entre 3,2 e 3,5 eV que apresenta diversas aplicações, como: varistores, protetores de radiação ultravioleta (UV), *displays*, termoeletrônicos, entre outras, além de ser um material com potencial para incorporação de dopantes. Devido a elevada área superficial em relação ao volume, materiais nanoestruturados de ZnO apresentam propriedades físicas únicas, dependentes do diâmetro e forma das nanopartículas, em especial propriedades luminescentes [5,15,16, 17].

O dióxido de silício (SiO₂) também é um material bastante conhecido por sua viabilidade em aplicações na óptica integrada, em guias de ondas e amplificadores ópticos. Por outro lado, o silício (Si) tem um papel fundamental na eletrônica, sendo assim um semiconductor com mercado já estabelecido, no que se refere a circuitos integrados.

A interface ZnO-SiO₂ tem sido estudada e se verificou uma emissão no visível que foi associada à vacâncias de oxigênio[17].

Destacamos os terras-raras como o íon érbio (Er³⁺) que apresenta propriedades luminescentes especiais devido a níveis metaestáveis da camada 4*f* que levam a transições radiativas nas regiões do ultravioleta (UV), visível e infravermelho próximo, essas transições são descritas pela teoria de Judd-Ofelt[8,11]. A posição no espectro eletromagnético destes níveis é pouco dependente da vizinhança, porém sua eficiência de emissão dependerá fortemente dos átomos vizinhos. O Er³⁺ apresenta uma emissão conhecida em 0,806 eV (1540 nm) correspondente a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, de grande interesse em comunicações ópticas.[1]

Outro íon que também apresenta propriedades singulares é o európio (Eu³⁺). Uma de suas principais características é a dependência direta do sítio onde está situado com sua emissão. Sendo influenciado

fortemente pelas características estruturais da vizinhança. Podendo assim indicar onde está localizada a maior quantidade de íons. Em nosso trabalho, o íon európio servirá como elemento sonda, mas também como luminóforo de cor vermelha.

Diversos trabalhos tem sido publicados nos últimos anos sobre a síntese de materiais a base de ZnO e SiO₂ como matriz para aumentar a incorporação de íons terras-raras, Em tais trabalhos os métodos sol-gel [2,9,17] e vaporização catódica [14, 15] foram utilizados. Estes materiais apresentaram, segundo os autores, emissão de luz branca quando excitados com radiação UV [15]. Assim, dispositivos de luz branca (*displays* e lâmpadas) podem ser confeccionados usando LED (do inglês, “Light-Emitting Diode”) como fonte de excitação no UV. Os LEDs estão disponíveis comercialmente e possuem custo relativamente baixo.

Neste trabalho foi elaborada uma rota química que envolve a mistura dos métodos sol-gel e precursores poliméricos (Pechini) para a obtenção de pós do sistema $x\text{ZnO} - (1-x)\text{SiO}_2$ contendo 1 % em mol de Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ou Eu^{3+} , onde $x = 0,0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$. Tratamentos térmicos entre 900 e 1100 °C foram realizados. Finalmente, um estudo das características ópticas foi realizado visando maximizar as propriedades de emissão e entender como o íon terra rara está sendo disperso ou segregado na matriz, como objetivo principal.

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese

A rota de síntese desenvolvida tem como principal objetivo a formação de uma rede polimérica orgânica/inorgânica onde uma solução viscosa foi elaborada e posteriormente transformada em um gel. Desta forma, tem se a redução na mobilidade dos metais, distribuindo-os homogeneamente na cadeia polimérica, acarretando em uma melhor dispersão do dopante.

A síntese foi desenvolvida utilizando-se primeiro ácido cítrico dissolvido em etanol na razão 1:2,5 g/ml, com posterior incorporação dos nitratos de zinco, érbio ou európio hexahidratados dissolvidos em

10ml de etanol, posteriormente foi adicionado o tetraetilortosilicato (TEOS), etileno glicol e água. A razão entre etileno glicol e ácido cítrico para as amostras foram de 1:0,6 ml/g e a razão entre TEOs e água foi de 6,2:1 ml/ml. O ácido cítrico tem como função a complexação de cátions metálicos para evitar a precipitação, formando citratos metálicos. A concentração de água é fundamental para o controle da hidrólise do TEOs. O etileno glicol foi adicionado para formar cadeias poliméricas, ligando os citratos metálicos por reações de poliesterificação. Toda síntese ocorreu em recipientes abertos sob constante e forte agitação à temperatura ambiente para garantir a homogeneidade do sistema. Após a síntese, o recipiente foi colocado em repouso por no máximo 12 horas para envelhecimento e início da gelificação. Com esta metodologia, tem-se a obtenção de sólidos estáveis e géis transparentes livres de precipitados.

2.2 Tratamentos Térmicos

O primeiro tratamento térmico foi realizado em estufa a 150°C por 24 horas visando à eliminação dos solventes e água adsorvida, obtendo um gel seco e estável. Este gel foi tratado termicamente a 400°C por 24 horas para a eliminação de compostos orgânicos (calcinação).

Finalmente, os materiais foram desaglomerados em almofariz de ágata e tratados termicamente em forno mufla à 900 ou 1100°C por 2 horas, sob atmosfera ambiente e razão de aquecimento de 5°C/min em cadinhos de alumina.

2.3 Análise estrutural

As características estruturais foram monitoradas utilizando-se um difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K\alpha$ do Cu em 1,54059 Å, operando em θ -2 θ com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

O espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da BOMEM HARTMANN & BRAUN Mb Series foi utilizado para avaliar os modos vibracionais dos materiais sintetizados, bem como avaliar a eliminação de grupos hidroxilas (OH). Pós para medidas de transmitância foram dispersos em pastilhas de KBr

2.4 Caracterização Óptica

As características ópticas foram estudadas utilizando-se um espectrofluorímetro equipado com lâmpada de Xe de 450 W, laser de diodo operando à 977 nm com 200 mW de potência, monocromadores duplos, fotomultiplicadora Hamamatsu para coleta de espectros na região de 250 a 850 nm e um detector InGaAs para medidas na região de 850 e 1700 nm.

O decaimento temporal da emissão centrada em 615 nm dos íons Eu^{3+} foram medidos utilizando uma lâmpada de Hg pulsada em 394 nm, utilizando os seguintes parâmetros: atraso inicial de 0,05 ms e incrementos de 0,02 ms. Mediu-se no período de 0,05 ms a 20 ms.

Para o decaimento temporal da emissão em 1530 nm dos íons Er^{3+} , utilizou-se um laser de diodo operando em 977 nm com 200 mW de potência. Utilizou-se nas medidas um chopper com frequência de 1 Hz da Scitec, um osciloscópio digital da Tektronix de 200 MHz. Antes de incidir sobre a amostra, o sinal do laser de diodo foi focalizado sobre o chopper com uso de uma lente de sílica com distância focal de 100 mm, em seguida o sinal foi direcionado para a amostra com uso de um espelho de alumínio sobre Pirex. Antes da detecção do sinal emitido pela amostra, colocou-se um filtro RG1000 para eliminação da luz do laser refletida pela amostra. Com o uso de um monocromador selecionou-se a emissão em 1530 nm e fenda com abertura de 5 nm para posterior detecção pelo fotodiodo InGaAs do equipamento Fluorolog FL3-221 fabricado pela Horiba Jobin-Yvon.

3 RESULTADOS

3.1 Análise Estrutural

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $(1-x)\text{ZnO}-x\text{SiO}_2$ tratadas a 900 e 1100 °C. As amostras apresentaram-se cristalinas quando tratadas termicamente a partir de 700°C. Quando a sílica não está presente no sistema tem-se a fase Zincita que foi identificada através de comparação do difratograma da amostra com a literatura (JCPDS N° 36-1451, de arranjo espacial do tipo hexagonal, com grupo de simetria espacial $P63mc$ e fórmula

química ZnO). As amostras com alta concentração de sílica apresentam cristalização somente em 1100°C. Com a introdução de sílica e consequente diminuição de óxido de zinco do sistema, temos o surgimento de uma nova fase cristalina a Willemita (JCPDS N° 70-1235, de arranjo espacial do tipo romboédrico e fórmula Zn_2SiO_4) para temperaturas acima de 900°C, como mostrado na figura 1.

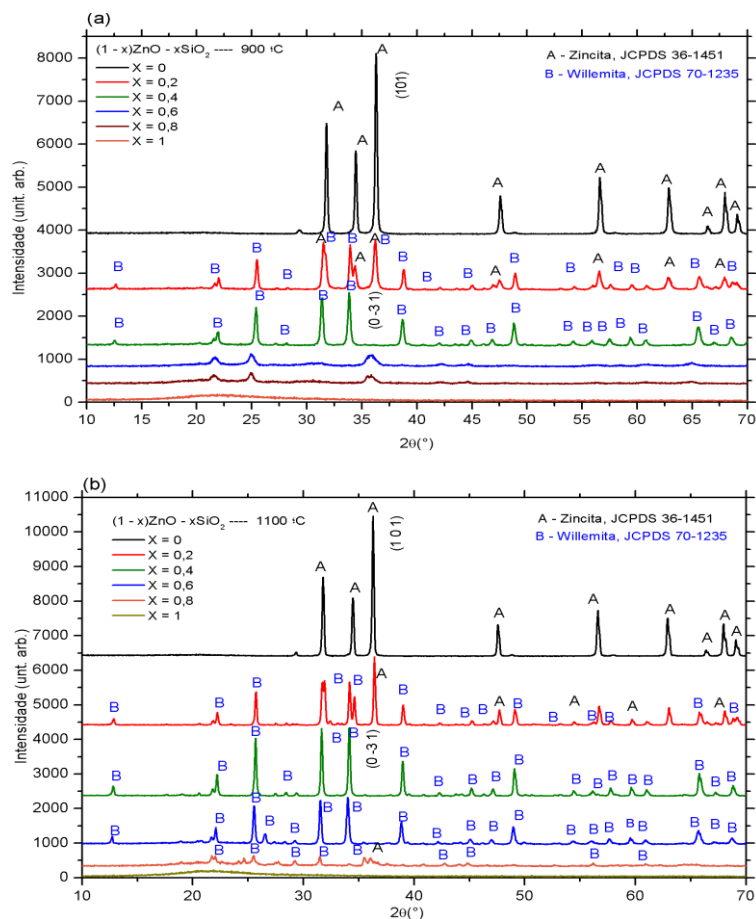
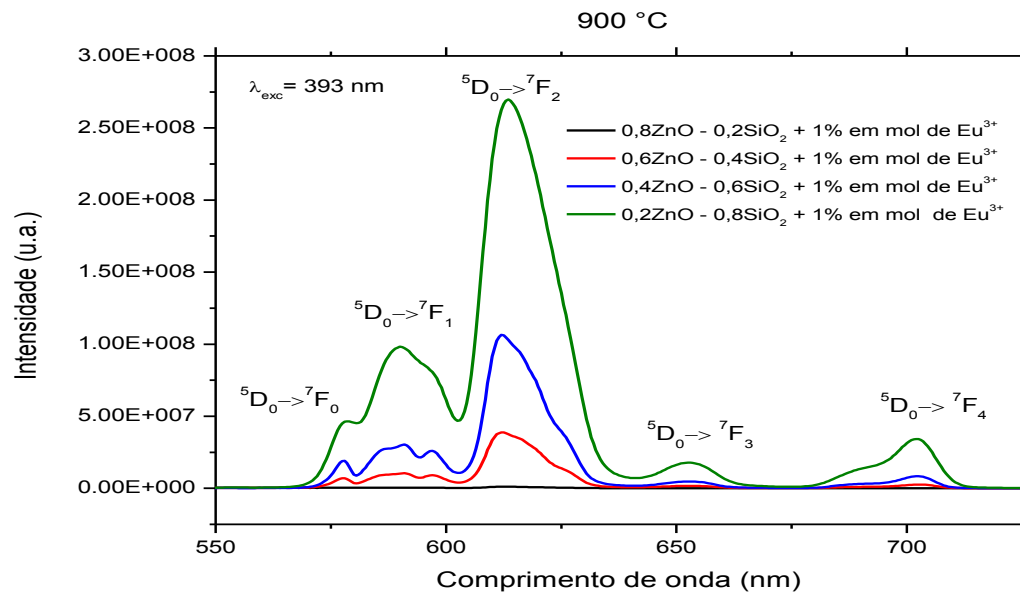


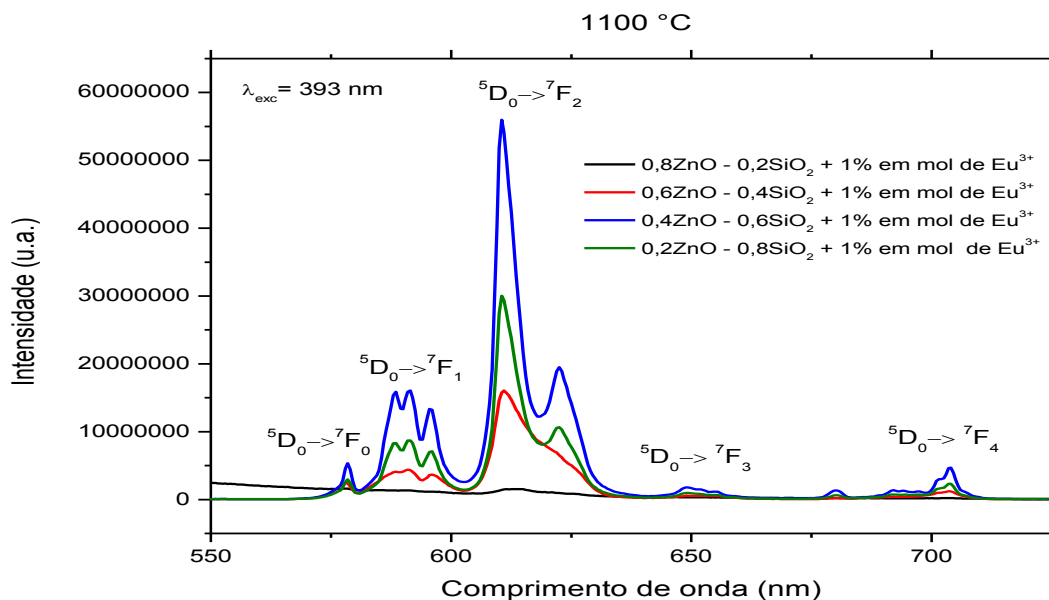
Figura 1. Difratomogramas de raios X das amostras com diferentes valores de x, tratadas a (a) 900°C e (b) 1100°C. A representa a fase Zincita (ZnO) e B a fase Willemita (Zn_2SiO_4).

3.2 Emissão fotoluminescente do Eu^{3+}

O espectro de FTIR foi responsável pela indicação de quais amostras poderiam apresentar maior emissão fotoluminescente. As amostras tratadas termicamente a 900 e 1100°C, possuem baixas concentrações de grupos hidroxilas e quando excitados em 393 nm apresentam cinco bandas de emissão provenientes do nível 4f do íon terra rara Eu^{3+} , como mostra a figura 2, essas transições podem ocorrer através de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico [4].



(a)



(b)

Figura 2. Espectro de emissão fotoluminescente dos pós tratados à (a) 900 °C e (b) 1100 °C.

Dentre estas bandas de emissão, as transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ (que ocorre via dipolo magnético) e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ (que ocorre via dipolo elétrico forçado) são de fundamental importância para o estudo da morfologia da vizinhança do sítio onde os íons terras raras estão sendo incorporados [19,20]. Como mostra a figura 3 podemos ver claramente que a luminescência das amostras está fortemente correlacionada com a temperatura de calcinação das amostras bem como com a concentração de sílica introduzida no sistema.

Quando temos o aumento da temperatura de calcinação das amostras, a transição ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ tem sua intensidade reduzida. Este fato está relacionado com a mudança de simetria do sistema, sendo que a amostra apresenta uma organização estrutural com maior simetria a altas temperaturas devido ao surgimento de fases como a willemita e a zincita, como apresentado na análise estrutural. O aumento da sílica no sistema foi responsável pela redução na simetria do sistema, embora sua introdução também auxilie na formação de silicato de zinco. O silicato de zinco é de fundamental importância para a dissolução dos íons terras raras, devido a formação de nanocristais de zincita e willemita na fase intermediária do processo de organização estrutural responsável pela formação de cristalitos de willemita. Podemos ver claramente quando relacionamos a análise estrutural com a área da intensidade da luminescência, figura 3, que para amostras onde encontramos uma fase transitória, entre o sistema amorfo e com predominância da fase willemita, temos a melhor luminescência. Propomos que a zincita nanoestruturada se encontra envolvida pela fase willemita produzindo uma ótima dispersão dos íons terras raras. Após essa configuração estrutural a 900°C , temos o desaparecimento da fase zincita a 1100°C e a fase willemita torna-se predominante. Produzindo assim um forte efeito Stark que é responsável pelo desdobramento dos níveis metaestáveis em algumas componentes. Este efeito foi observado nos espectros de emissão fotoluminescente pela detecção de alguns picos centrados em 588, 591, 595 e 622 nm.

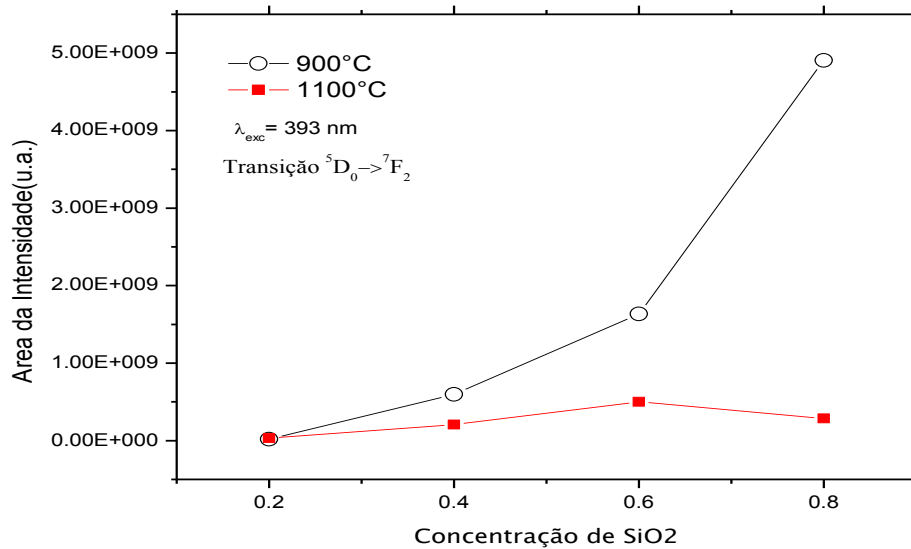


Figura 3. Área da banda de emissão centrada em 615 nm em função da concentração de SiO₂.

Para o estudo da vizinhança do íon Eu^{3+} calculou-se a razão R/O (intensidades das emissões vermelha e laranja). Como mostra a figura 4 podemos ver claramente que o maior valor deste fator ocorre à temperatura de calcinação de 900°C para concentrações de 0,4 a 0,8 de sílica no sistema. Quando correlacionamos estes dados com as características estruturais do sistema, notamos que o íon Eu^{3+} está sendo introduzido em regiões de baixa simetria. Isso é devido à presença de fases cristalinas zincita e willimita. Estas estruturas cristalinas facilitam, a priori, a dissolução dos íons terras raras no composto estudado. Porém à altas temperaturas, a maior cristalinidade leva à uma segregação dos íons terras-raras e conseqüentemente à uma menor emissão fotoluminescente, ver figura 4.

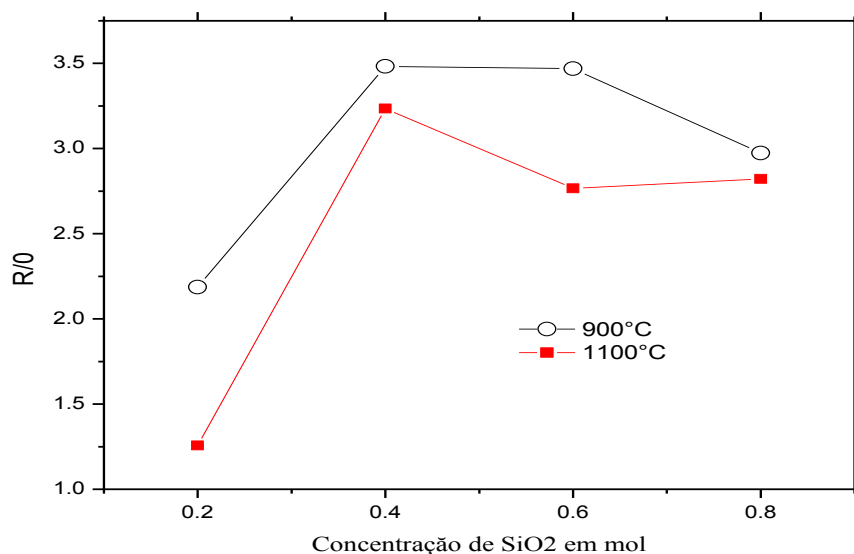


Figura 4. Razão entre as emissões das transições de dipolo elétrico forçado e de dipolo magnético, em função da concentração de SiO₂.

3.3 Decaimento Temporal Eu³⁺ em 615 nm

O decaimento temporal da emissão em 615 nm foi monitorado e as curvas estão ilustradas na figura 5. O tempo médio de vida (τ) foi calculado através da normalização das curvas e subtração da linha de base com posterior aplicação do logaritmo neperiano na intensidade normalizada e calculado através da relação: $I = I_0 e^{-t/\tau}$, onde I é a intensidade emitida, I_0 a intensidade inicial, t o tempo e τ o tempo médio de vida da transição.

Os valores obtidos mostram claramente que temos a presença de duas vizinhanças para os íons Eu³⁺ e que dependem da temperatura (Figura 5). A presença de dois tempos de meia vida está ligado a localização dos íons terras raras, portanto temos dois sítios predominantes onde os íons estão inseridos. Sendo que a relação entre o tempo médio de vida varia entre 0,70ms a 3,78ms. Na literatura, outros autores reportam que o tempo médio de vida é da ordem de μ s para matrizes óxidas contendo La-Ga-Si(LGS) dopados com 3% em mol de Eu³⁺[7], para nanocristais de willemita reporta-se tempo da ordem de 2,0 ms para concentração de 0,25, 1,0 e 2,5% em mol de Eu³⁺[13] e para matriz somente com oxido de zinco reporta-se tempo da ordem de 0,3

ms para concentração de 1,0% em mol de Eu^{3+} [3], indicando assim que nossa matriz aumenta o tempo médio de vida da transição ${}^7\text{F}_2 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que acarreta diretamente no aumento da simetria da estrutura cristalina presente na amostra, temos a mudança no tempo médio de vida. Esta mudança está ligada com a supressão de um tipo de sítio onde se localizava o íon európio. O tempo τ_3 está associado a estrutura cristalina zincita, presente em 900°C , os τ_4 e τ_6 estão associados a sílica amorfa a 900°C e a 1100°C , respectivamente, sendo que a 400°C os pós se encontram amorfos. Podemos ver claramente na figura 5 que os tempos de meia vida, τ_1 e τ_3 , são suprimidos quando temos o aumento da temperatura de tratamento térmico, tratamento este que segregam os íons terra rara. O tempo de meia vida τ_2 tem o maior valor em 400°C que os demais em todas as temperaturas, indicando assim que este tempo também está ligado a sílica ou óxido de zinco amorfos no sistema.

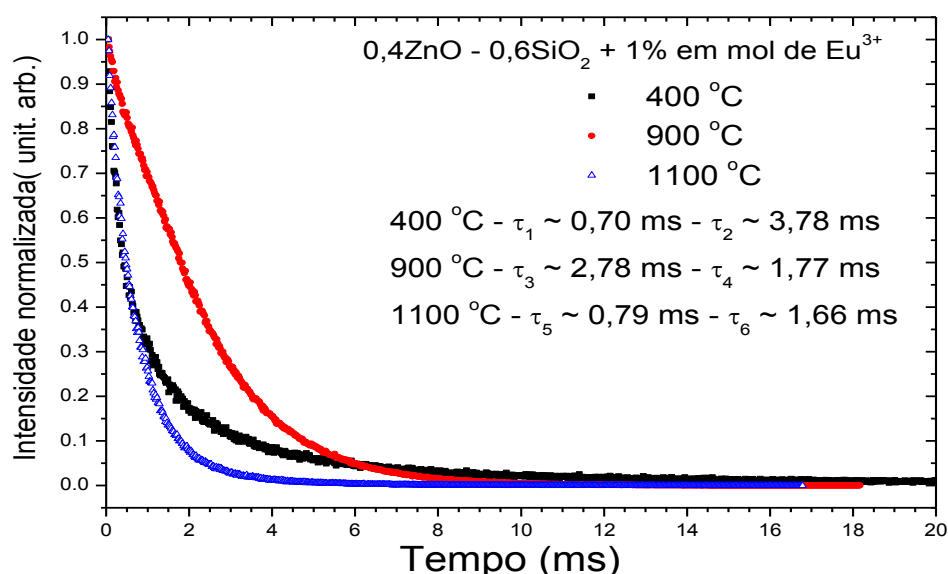


Figura 5. Tempo médio de vida da emissão em 615nm da amostra $0,4\text{ZnO} - 0,6\text{SiO}_2 + 1\%\text{Eu}^{3+}$.

3.4 Emissão Fotoluminescente do Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ em 1530 nm

O espectro de luminescência apresentado na figura mostrou a emissão da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon érbio centrada em 1540nm. Está emissão teve sua intensidade aumentada quando introduzindo o íon

itérbio. Este aumento está ligado a uma de suas principais características que é a sobreposição da banda de absorção referente à ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} (~ 980 nm) com a banda de absorção do érbio devido à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Produzindo assim um processo de excitação ressonante. Há relatos na literatura confirmando que o íon itérbio possui maior seção de choque de absorção em 980 nm que o érbio. Conseqüentemente, isso conduz a uma maior emissão do Er^{3+} em 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) ao ser co-dopado com Yb^{3+} . Temos na figura 6 um aumento na intensidade emitida em torno de 1530 nm ao co-dopar Er^{3+} com Yb^{3+} , estando portando em bom acordo com a literatura [6].

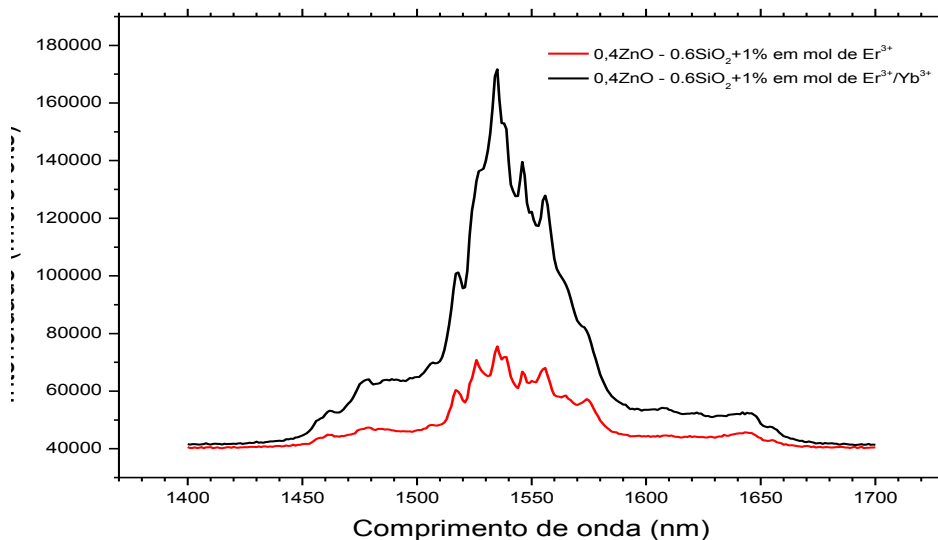


Figura 6. Espectros de emissão fotoluminescente sob excitação em 977nm.

3.5 Decaimento Temporal em 1530 nm do Er^{3+} em amostras sem e com Yb^{3+} .

O decaimento temporal das emissões em 1530 nm das amostras dopadas com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram medidos e estão apresentados na Figura 7.

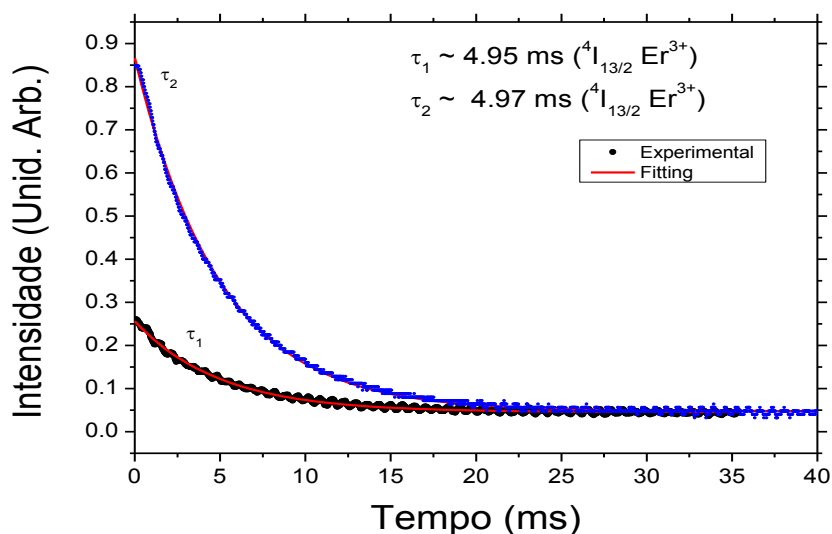


Figura 7. Gráfico do tempo médio de vida da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

O decaimento temporal foi da ordem de 4,9 ms sendo que apresentou um decaimento monoexponencial, indicando assim que os íons ativos estão preferencialmente em um único sítio. Na literatura temos que este decaimento temporal é de 260 μ s para 4,5% de érbio e 2,5% de itérbio em sílica onde os autores ligam este tempo com a boa cristalização do sistema e uma boa dissolução dos terras raras na matriz hospedeira [21].

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma rota de síntese para o sistema ZnO-SiO₂ sendo relativamente de baixo custo, simples e estável. A metodologia possibilitou a obtenção de sós e géis transparentes. Através da rota desenvolvida conseguimos introduzir uma grande quantidade de íons Eu³⁺ no sistema com uma boa dissolução. O estudo das características estruturais mostrou que a amostra de óxido de zinco puro apresenta a fase hexagonal para temperaturas acima de 700°C. Ao introduzir sílica ocorreu o surgimento de uma nova fase cristalina, a willemita (Zn₂SiO₄), que a altas temperaturas foi predominante. Os grupos hidroxilas são reduzidos significativamente somente a partir de 900°C em todas as amostras (Espectros de FTIR não apresentados aqui). Foram observadas as transições ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ do íon Eu³⁺ e seu estudo indicou que os íons terras raras incorporados tem como sítio

preferencial um local com baixa simetria, este sítio é composto pela sílica amorfa e fase cristalina contendo Zn. As amostras codopadas com érbio e itérbio apresentaram luminescência melhores que as dopadas somente com érbio indicando um acoplamento ressonante das bandas de absorção e emissão dos respectivos íons. O tempo médio de vida foi medido e indicou um tempo médio de decaimento elevado. Com base nesses resultados acreditamos que o sistema ZnO-SiO₂ é um forte candidato, quando dopado com terras raras, a ser utilizado em dispositivos como *displays*, lasers do estado sólido, guias de ondas, entre outros dispositivos para fotônica e opto-eletrônica.

5 REFERÊNCIAS

- 1 ADEOLA, G. W.; RINNERT, H.; VERGNAT, M. Influence of oxygen content on the 1.54 μm luminescence of Er-doped amorphous SiO_x thin films. **Physica E**, 41(2009) 1059-1062.
- 2 ANEDDA, R.; CANNAS, C.; MUSINU, A.; PINNA, G.; PICCALUGA, G.; CASU, M. A two-stage citric acid-sol/gel synthesis of ZnO/SiO₂ nanocomposites: study of precursors and final products. **Journal of Nanoparticle Research**, 10 (2008) 107-120.
- 3 ARMELAO, L.; BOTTARO, G.; PASCOLINI, M.; SESSOLO, M.; TONDELLO, E.; BETTINELLI, M.; SPEGHINI, A. Structure-luminescence correlations in europium-doped sol-gel ZnO nanopowders. **Journal of physical chemistry**, 112 (2008) 4049-4054.
- 4 BARROS, B. S.; MELO, P. S.; GAMA, L.; ALVES-JR, S.; FAGURY-NETO, E.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu³⁺. **Cerâmicas**, 51(2005) 63-69.
- 5 CHAKRABARTI, S.; GANGULI, D.; CHAUDHURI, S. Excitonic and defect related transitions in ZnO-SiO₂ nanocomposites synthesized by sol-gel technique. **Physica State solid**, 9 (2001) 2134-2142.
- 6 FENG, L.; WANG, J.; TANG, Q.; HU, H.; LIANG, H.; SU, Q. Optical properties of Er³⁺ -singly doped and Er³⁺/Yb³⁺ -codoped novel oxyfluoride glasses. **Journal of non-crystalline solids**. 352 (2006) 2090-2095.
- 7 GEORGESCU, S.; VOICULESCU, A. M.; TOMA, O.; NASTASE, S.; MATEI, C.; OSIAC, M. Luminescence of Eu-doped langanite nanopowders synthesized by a citrate sol-gel method. **Journal of alloys and compounds**, 507 (2010) 470-474.
- 8 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of Rare-Earth ions. **Physical Review**, 127 (1962) 3.

- 9 KRSMANOVIĆ, R.; ANTIĆ, Ž.; ZEKOVIĆ, I.; DRAMIĆANIN, M. D. Polymer-assisted sol-gel synthesis and characterization of Zn_2SiO_4 : Eu^{3+} powders. **Journal of Alloys and Compounds**, 480 (2009) 494-498.
- 10 LI, Y.; YAN, B. Photophysical properties of a novel organic-inorganic Hybrid material: $\text{Eu(III)-}\beta$ -diketone complex covalently bonded to SiO_2/ZnO composite matrix. **Photochemistry and photobiology**, 86 (2010) 1008-1015.
- 11 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of Rare-Earth ions. **The journal of chemical physics**, 37 (1962) 3.
- 12 ONDRÁČEK, F.; JÁGERSKÁ, J.; SALAVCOVÁ, L.; MÍKA, M.; ŠPIRKOVÁ, J.; ČTYROKÝ, J. Er-Yb Waveguide amplifiers in novel silicate glasses. **Journal of quantum electronics**, 44 (2008) 6.
- 13 PATRA, A.; BAKER, G. A.; BAKER, S. N. Synthesis and luminescence study of Eu^{3+} in Zn_2SiO_4 nanocrystals. **Optical Materials**, 27 (2004) 15-20.
- 14 PENG, Y. Y.; HSIEH, T.; HSU, C. White-light emitting ZnO-SiO_2 nanocomposite thin films prepared by the target-attached sputtering method. **Nanotechnology**, 17 (2006) 174-180.
- 15 RAN, F.; MIAO, L.; TANEMURA, S.; TANEMURA, M. CAO, Y.; TANAKA, S.; SHIBATA, N. Effect of annealing temperature on optical properties of Er-doped ZnO films prepared by sol-gel method. **Materials Science Engineering B**, 148 (2008) 35-39.
- 16 SHARMA, P. K.; DUTTA, R. K.; KUMAR, M.; SINGH, P. K.; PANDEY, A. C. Luminescence studies and formation mechanism of symmetrically dispersed ZnO quantum dots embedded in SiO_2 matrix. **Journal of Luminescence**, Elsevier, 129 (2009) 605-610.
- 17 SAVA, B. A.; DIACONU, A.; ELISA, M.; GRIGORESCU, C. E. A.; VASILIU, I. C.; MANEA, A. Structural characterization of the sol-gel oxide powders from the $\text{ZnO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system. **Superlattices and Microstructures**, 42 (2007) 314-321.
- 18 XU, F.; YU, K.; SHI, M.; WANG, Q.; ZHU, Z.; HUANG, S. Growth, Photoluminescence, and Field Emission of Hierarchical ZnO Nanostructures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 6 (2006) 3794-3798.
- 19 YANG, Y.; LAI, H.; XU, H.; TAO, C.; YANG, H. Morphology-luminescence correlations in europium-doped ZnO nanomaterials. **Journal of Nanoparticle Research**, 12 (2010) 217-225.
- 20 YU, Y.; CHEN, D.; HUANG, P.; LIN, H.; WANG, Y. Structure and luminescence of Eu^{3+} doped glass ceramics embedding ZnO quantum dots. **Ceramics International**, 36 (2010) 1091-1094.
- 21 ZHENG, J.; TAO, Y.; WANG, W.; ZHANG, L.; ZUO, Y.; XUE, C.; CHENG, B.; WANG, Q. Highly efficient $1,53\mu\text{m}$ luminescence in $\text{Er}_x\text{Yb}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_7$ thin films grown on Si substrate. **Materials letters**, 65 (2011) 860-862.