

# Emissão fotoluminescente do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopado com Er

Fausto de Melo FARIA FILHO, Lauro June Queiroz MAIA

*Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil*

e-mail: faustofilho\_rv@hotmail.com

Palavras chaves: Guias de onda, amplificadores, sol-gel,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .

## 1. Introdução

Há uma grande tendência em substituir dispositivos eletrônicos à base de materiais semicondutores por dispositivos puramente ópticos, já que isto aumenta em várias ordens de grandeza a velocidade do processamento de informações digitais e a capacidade de armazenamento em dispositivos mais compactos e de baixo custo para a óptica integrada. Para transmitir a informação emitida por fontes de luz é preciso ter um meio material que guie luz visível e infravermelha com baixa perda (fibras ópticas ou guias canais gravados em filmes finos). Vidros germanossilicatos têm sido usados como materiais de partida para produção de fibras ópticas devido a sua alta transmissão óptica na faixa do visível e do infravermelho, além da sua fotosensibilidade à radiação ultravioleta [1,2].

Vários trabalhos sobre a síntese e caracterização de filmes finos via processo sol-gel a base de  $\text{GeO}_2$  dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e co-dopados com óxido de alumínio [3-5] têm sido apresentados. O óxido de alumínio tem sido usado como co-dopante e pode melhorar a intensidade de emissão de íons terra-rara na sílica. Pode ser inferido que a eficiência da fosforescência, relatada na literatura, está ainda muito baixa [4], sendo assim, os guias de onda sintetizados ainda possuem perdas demasiadamente elevadas para que dispositivos possam ser fabricados, visando aplicações em óptica integrada.

Apresenta-se neste trabalho análises sobre a incorporação de íons érbio na matriz ternária de  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ . Utilizou-se uma metodologia mista de síntese, sol-gel e Pechini, considerada de baixo custo. A caracterização estrutural do material foi realizada pela difração de raios-X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. A caracterização das propriedades ópticas foi realizada com o uso de medidas de espectros de emissão e excitação, além de medidas de tempo de vida médio do nível  $^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ .

## 2. Materiais e métodos

Através do método sol-gel envolvendo a rota de formação de precursores poliméricos (método Pechini modificado), foram obtidos sóis transparentes. Para preparar as amostras, foram utilizados quatro valores de  $x$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,20$  e  $0,30$ ) na composição  $(1 - x)[0,70SiO_2 + 0,30Al_2O_3] + xGeO_2$  e dois dopantes distintos, 1% em mol de  $Er^{3+}$  ou  $Eu^{3+}$ . Sobre um agitador com rotação constante e vigorosa, ácido cítrico foi diluído em etanol durante 30 minutos. Separadamente foram diluídos em etanol  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  e  $EuCl_3/Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ . Sob agitação constante e vigorosa, o  $GeO_2$  foi diluído em  $H_2O$  e hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) durante 20 min. A razão molar usada foi de 2:3 para  $H_2O$ :TMAH.

As soluções contendo alumínio e érbio ou európio foram acrescentadas à solução de ácido cítrico que permaneceu sob alta agitação. Acrescentou-se o tetraetilortossilicato (TEOS) e posteriormente a solução contendo germânio. A solução final ficou sob agitação durante 20 min e foi colocada para descanso, num período de 24h, obtendo assim sóis estáveis e transparentes de todas as composições. A hidrólise e condensação do sol ocorreu à  $150^\circ C/24h$ . Depois disto, o gel seco foi calcinado à  $400^\circ C$  durante 24h. Cada amostra foi moída em almofariz de ágata até obter um pó fino, seguido de tratamento térmico à  $800, 900$  ou  $1000^\circ C/1h$  em forno mufla e cadinho de alumina.

O tratamento térmico tem como objetivo fazer com que as amostras percam os grupos hidroxilas a altas temperaturas ( $800$  à  $1000^\circ C$ ). Deve-se ter cuidado ao aumentar a temperatura do tratamento térmico, que poderá favorecer a um aumento do conteúdo cristalino, bem como o tamanho dos cristalitos. Faz-se necessário então, otimizar a temperatura do tratamento térmico para que o material perca os grupos hidroxilas sem que haja significativa cristalização.

## 3. Resultados

Difratogramas de raios X de todas as amostras tratadas termicamente a  $1000^\circ C$  (Difratogramas de raios X não mostrados neste trabalho), mostram a formação de cristalitos da fase  $Al_{1,88}Ge_{0,62}O_{4,6}$  com estrutura ortorrômbica e parâmetros de cela unitária:  $a = 7,644(1)\text{Å}$ ,  $b = 7,76(1)\text{Å}$ ,  $c = 2,923(1)\text{Å}$ ,  $A = 0,9851$ ,  $C = 0,3767$  e  $Z = 1$ . Esta fase cristalina foi identificada com uso da ficha JCPDS nº 79-1520. Os cristalitos para as diferentes amostras se encontram na faixa de  $12 \pm 2$  a  $16 \pm 4 \text{Å}$ . De modo geral, os cristalinos possuem o mesmo tamanho,

dentro do limite de resolução da técnica. Os pós tratados até 900 °C possuem difratogramas de raios X característicos de fase amorfa.

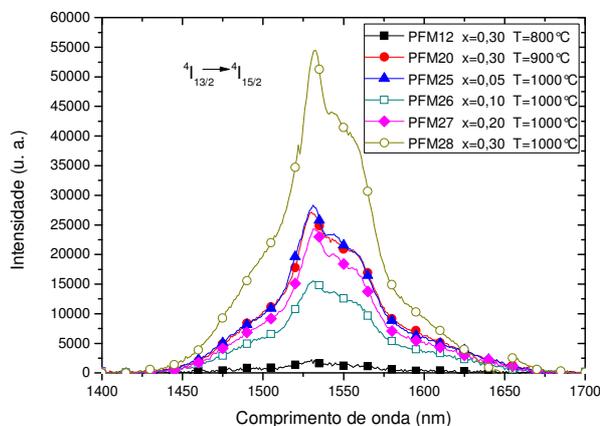
Resultados de espectroscopia na região do infravermelho mostram a formação de ligações  $Si - O - Si$ ,  $Al - O - Si$  e principalmente  $Al - O - Ge$  (Espectros não mostrados neste trabalho). Além de apresentar as bandas de absorção entre 3000 e 3800  $cm^{-1}$  que são devido aos grupos hidroxilas (OH). O aumento da temperatura de tratamento térmico ou da concentração de óxido de germânio promove a redução dos grupos hidroxilas. Aparentemente, o óxido de germânio atua como um catalisador eliminando os grupos OH's.

As amostras foram excitadas com luz de um laser de diodo operando em 977 nm. As emissões do  $Er^{3+}$  foram coletadas na faixa de 1400 à 1700 nm, fornecendo assim, o espectro de emissão na região do infravermelho referente à transição entre os níveis de energia  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$ . A Fig. 1 ilustra os espectros de emissão para todas as amostras tratadas termicamente a 1000°C e para as amostras de maior concentração de  $GeO_2$  que passaram por tratamento térmico à 800°C e à 900°C.

A intensidade da emissão teve um aumento significativo com o aumento de temperatura de tratamento térmico. Isto é explicado pela diluição de íons  $Er^{3+}$  e eliminação de grupos OH que geram supressão da fotoluminescência devido à transferência não radiativa de energia entre íons. Por outro lado, a fase  $Al_{1,88}Ge_{0,62}O_{4,6}$  parece ter contribuído para o aumento de emissão na amostra com  $x = 0,30$  a 1000 °C.

Valores altos para a largura a meia altura sugerem que os íons de  $Er^{3+}$  estão em sítios com diferentes simetrias, isso é devido à presença de  $Al_2O_3$  que dispersa os íons  $Er^{3+}$  na matriz. O valor da largura a meia altura da banda de emissão no infravermelho foi de 59 nm. Ressalta-se que quanto maior a largura desta banda de emissão centrada em 1530 nm, maior a possibilidade de se amplificar simultaneamente diferentes canais (comprimentos de onda) num único dispositivo óptico. O valor da largura à meia altura obtido é comparável com valores da literatura para o sistema ternário  $SiO_2 - Al_2O_3 - GeO_2$  [6] e superiores aos valores de matrizes binárias de  $SiO_2 - GeO_2$  [7]. A forma do espectro de emissão não possui mudança significativa de uma composição para a outra, nem em função da temperatura. Isso indica que os íons érbio não têm sua vizinhança alterada

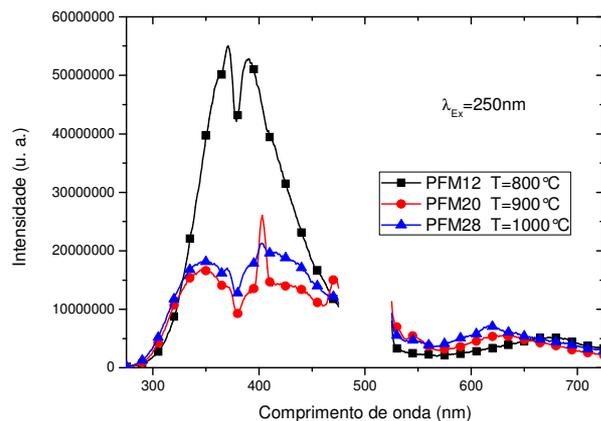
significativamente. O maior valor para o tempo de vida médio deste decaimento ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) foi de  $(9,1 \pm 0,1)ms$  e refere-se a íons  $Er^{3+}$  na matriz com  $x = 0,30$  e tratada à  $900^\circ C$ .



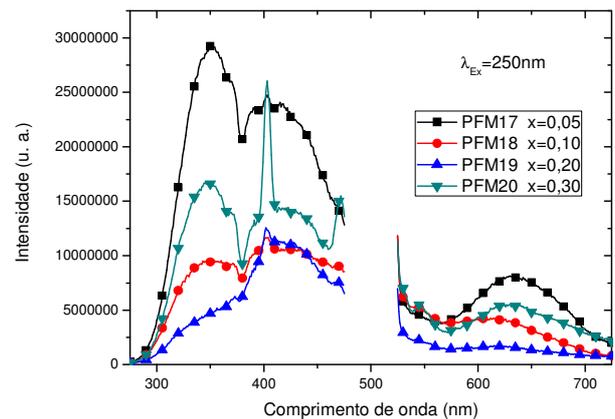
**Figura 1** – Espectro de emissão fotoluminescente para diferentes amostras dopadas com 1 % em mol de  $Er^{3+}$ .

Na Fig. 2a estão os espectros de emissão dos pós com  $x = 0,30$  excitados com luz ultravioleta de  $250\text{ nm}$ , em função da temperatura do tratamento térmico. A Fig. 2b ilustra os espectros de emissão de amostras contendo diferentes concentrações de  $GeO_2$  e tratadas a  $900^\circ C$ . A radiação ultravioleta ( $250\text{ nm}$ ;  $4,9\text{ eV}$ ) permite excitar somente a matriz. O comprimento de onda de  $250\text{ nm}$  corresponde a  $40000\text{ cm}^{-1}$ , no entanto o nível de maior energia do  $Er^{3+}$  descrito por Dieke e Crosswhite [8] está em torno de  $39000\text{ cm}^{-1}$ . Portanto para o érbio emitir ele precisa estar acoplado à matriz, de forma que a matriz absorva  $40000\text{ cm}^{-1}$ , perca  $1000\text{ cm}^{-1}$  (vibração  $Si - O - Si$ ) e transfira para o  $Er^{3+}$  a energia restante de  $39000\text{ cm}^{-1}$ .

Note que em torno de  $380\text{ nm}$  a matriz perde um pouco de energia de emissão e em  $403\text{ nm}$  surge um pico estreito característico da emissão do  $Er^{3+}$ . Isso mostra uma interação do  $Er^{3+}$  com a matriz. Há uma melhor concentração de  $GeO_2$  onde ocorre absorção em  $380\text{ nm}$  do conteúdo que a matriz emitiu (banda larga entre  $300$  e  $470\text{ nm}$ ) e maior emissão do  $Er^{3+}$  em  $403\text{ nm}$  referente à transição ( ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$ ). A maior relação entre intensidade emitida em  $403\text{ nm}$  pela absorção em  $380\text{ nm}$  ocorre para a amostra com  $x = 0,30$ . Sugerindo que a adição de altas concentrações de  $GeO_2$  promove uma maior dispersão dos íons  $Er^{3+}$ . Por outro lado, há uma temperatura adequada, sendo de  $900^\circ C$ . Ressalta-se que a matriz possui uma emissão larga entre  $570$  e  $710\text{ nm}$  relacionada à clusters ricos em Ge.



**Figura 2a** – Espectros de emissão para amostras com  $x = 0,30$ , tratadas termicamente a diferentes temperaturas ( $T = 800, 900$  e  $1000^\circ\text{C}$ ) sob excitação à  $250\text{ nm}$ .



**Figura 2b** - Espectros de emissão para as amostras tratadas termicamente a  $900^\circ\text{C}$ , variando a concentração de  $\text{GeO}_2$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,20$  e  $0,30$ ) sob excitação à  $250\text{ nm}$ .

#### 4. Conclusões

A intensidade da emissão fotoluminescente teve um aumento significativo com o aumento de temperatura do tratamento, sendo superior para a maior concentração de  $\text{GeO}_2$ , o que leva a concluir que a formação da fase cristalina favoreceu a emissão do  $\text{Er}^{3+}$ , mas também pela redução de grupos hidroxilas. A largura à meia altura não teve mudanças significativas pela variação da temperatura e concentração de  $\text{GeO}_2$ , sendo em torno de  $59\text{ nm}$ . Excitamos também a  $250\text{ nm}$  e observamos que há interação dos íons  $\text{Er}^{3+}$  com a matriz. Mediu-se o tempo de vida médio do nível  $^4I_{13/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$  excitando as diferentes amostras a  $977\text{ nm}$ . Obtivemos o valor máximo de  $9,1\text{ ms}$  para a composição com  $x = 0,30$  tratada a  $900^\circ\text{C}$ . Assim, o sistema ternário estudado é promissor para futuras aplicações como amplificadores ópticos.

#### Bibliografia

- [1] F. Wu, D. Machewirth, E. Snitzer, H. Sigel, J. Mater. Res. **9** (1994) 2703;
- [2] W. Xu, S. Dai, L.M. Toth, G.D. Del Cul, J.R. Peterson, J. Phys. Chem. **99** (1995) 4447;
- [3] G. Brusatin, M. Guglielmi, A. Martucci, J. Am. Germ. Soc. **80** (1997) 3139;
- [4] C. Strohfer, S. Capecchi, J. Fick, A. Martucci, G. Brusatin, M. Guglielmi, Thin Solid Films **326** (1998) 99;
- [5] A. Martucci, G. Brusatin, M. Guglielmi, C. Strohhofer, J. Fick, S. Pelli, G.C. Righini, J. Sol-Gel Sci. Technol. **13** (1998) 533;
- [6] Q. Xiang, Y. Zhou, B. S. Ooi, Y. L. Lam, Y. C. Chan, C. H. Kam, Thin Solid Films **370** (2000) 243;
- [7] C. L. Heng, T.G. Finstad, Y. J. Li, A. E. Gunnæs, A. Olsen, P. Storås, Microelectronics Journal **36** (2005) 531;
- [8] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, Applied Optics **2** (1963) 675.