

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 GeO_2 dopados com 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 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 24*h*, obtendo assim sóis estáveis e transparentes de todas as composições. A hidrólise e condensação do sol ocorreu à 150°C/24*h*. Depois disto, o gel seco foi calcinado à 400°C durante 24*h*. Cada amostra foi moída em almofariz de ágata até obter um pó fino, seguido de tratamento térmico à 800, 900 ou 1000°C/1*h* 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 °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°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 ± 2 a 16 ± 4 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 $900^\circ C$.

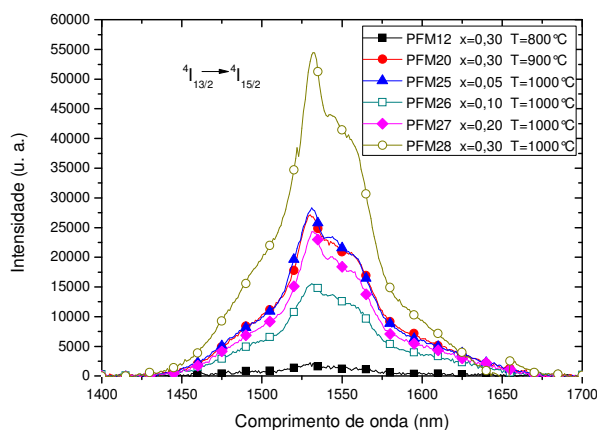


Figura 1 – Espectro de emissão fotoluminescente para diferentes amostras dopadas com 1 % em mol de Er^{3+} .

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

Note que em torno de 380 nm a matriz perde um pouco de energia de emissão e em 403 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 nm do conteúdo que a matriz emitiu (banda larga entre 300 e 470 nm) e maior emissão do Er^{3+} em 403 nm referente à transição (${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^2I_{15/2}$). A maior relação entre intensidade emitida em 403 nm pela absorção em 380 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 nm relacionada à clusters ricos em Ge.

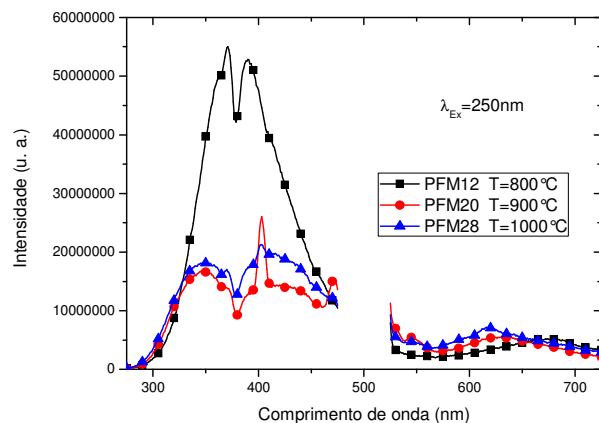


Figura 2a – Espectros de emissão para amostras com $x = 0,30$, tratadas termicamente a diferentes temperaturas ($T = 800, 900$ e 1000°C) sob excitação à 250 nm .

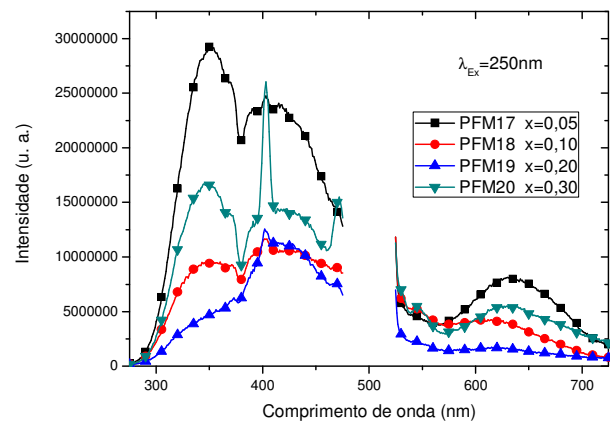


Figura 2b - Espectros de emissão para as amostras tratadas termicamente a 900°C , variando a concentração de GeO_2 ($x = 0,05; 0,10; 0,20$ e $0,30$) sob excitação à 250 nm .

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 GeO_2 , o que leva a concluir que a formação da fase cristalina favoreceu a emissão do 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 GeO_2 , sendo em torno de 59 nm . Excitamos também a 250 nm e observamos que há interação dos íons Er^{3+} com a matriz. Mediu-se o tempo de vida médio do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} excitando as diferentes amostras a 977 nm . Obtivemos o valor máximo de $9,1\text{ ms}$ para a composição com $x = 0,30$ tratada a 900°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.