

Características ópticas de filmes finos de $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ dopados com érbio(III) e itérbio(III) obtidos via sol-gel.

Fernando A. Sigoli^{1*}(PQ), Younes Messaddeq²(PQ), Sidney J.L. Ribeiro²(PQ).

1-Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 13084-862; 2-Instituto de Química – UNESP, Araraquara, SP, Brasil, 14800-900, E-mail: fsigoli@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: filmes finos, sol-gel, terras-raras, sílica e óxido de germânio.

Introdução

O método sol-gel, aliado a técnica de *spin-coating*, apresenta-se como uma rota alternativa, para a obtenção de filmes finos de materiais inorgânicos ou híbridos visando à preparação de guias de onda utilizados no campo da óptica integrada. À luz das vantagens oferecidas pelo método sol-gel, diversos sistemas dopados com íons terras-raras, tais como $\text{SiO}_2\text{:TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$, e $\text{SiO}_2\text{:HfO}_2$, vem sendo exaustivamente explorados visando o desenvolvimento de guias de onda amplificadores de luz. Particularmente, o sistema $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ possui elevada importância tecnológica devido a possibilidade de variação do índice de refração por foto indução, permitindo deste modo, a inscrição de redes de Bragg e o controle ponto a ponto do índice de refração. Apesar das vantagens apresentadas pelo método sol-gel, algumas dificuldades podem ser enumeradas, tais como (i) obtenção de filmes micrométricos de sílica e (ii) altas taxas de hidrólise de certos precursores como alguns alcoóxidos de germânio, levando a separação indesejável de fases. Este trabalho apresenta a preparação de filmes micrométricos de $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ dopados com érbio(III) e itérbio(III) utilizando-se uma solução não aquosa de óxido de germânio como uma alternativa aos alcoóxidos de germânio. Nanopartículas de sílica foram preparadas a partir das reações de hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) sob catálise básica. Após a acidificação da suspensão de sílica adicionou-se a ela o óxido de germânio dissolvido em monoetilenoglicol contendo hidróxido de amônio. Em seguida foram adicionados o álcool polivinílico, sais de érbio(III) e de itérbio(III). Os filmes foram preparados por *spin-coating* (8 camadas), densificados por tratamentos térmicos rápidos e caracterizados por Análise Térmica (TG/DTA), Espectroscopia m-lines, Difratomia de Raios X, Espectroscopia de luminescência na região do infravermelho próximo e tempo de vida de emissão. A porosidade dos filmes foi avaliada pelos valores dos índices de refração medidos em função da temperatura de tratamentos térmicos.

Resultados e Discussão

A dissolução do óxido de germânio em monoetilenoglicol na presença de hidróxido de amônio permitiu a preparação de suspensões estáveis de sílica contendo de óxido de germânio, facilitando assim a preparação de filmes via *spin-coating*. Os resultados da análise térmica diferencial indicaram, além da possibilidade de cristalização dos filmes a 1082°C, picos exotérmicos atribuídos a combustão do álcool polivinílico. Os filmes foram densificados a 1150°C, temperatura esta superior a temperatura de cristalização, sendo a cristalização da fase cristobalita evitada, segundo a difratometria de raios X, pelo uso da técnica de tratamentos térmicos rápidos. Os valores de índice de refração, espessura e porosidade dos filmes apresentaram grandes variações a partir de 950°C. Os filmes tratados termicamente a 1150°C possuem espessura média de 3,90 microns, baixa porosidade e índices de refração próximos aos calculados para o sistema $\text{SiO}_2\text{:GeO}_2$ indicando boa densificação dos filmes. Os filmes de $\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$ dopados com érbio e itérbio apresentaram intensa emissão na região de 1540 nm atribuída a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon érbio(III). Os valores de tempo de vida de emissão do estado $^4\text{I}_{13/2}$ estão em torno de 12 ms, para baixas concentrações de érbio(III). Estes valores apresentaram leve diminuição em função do aumento da concentração de íons Er(III) sugerindo a existência de fracas interações de dipolo-dipolo entre os íons érbio(III). Os valores do tempo de vida de emissão também diminuem com o aumento do índice de refração do material, que foi modificado em função da concentração de óxido de germânio.

Conclusões

Guias planares com baixo índice de confinamento de luz ($0,3\% < \Delta n < 0,75\%$) foram obtidos, utilizando-se soluções não aquosas de óxido de germânio como precursor alternativo e mais estável em relação aos alcoóxidos. Os filmes com espessuras na ordem de alguns micrometros são monomodais em 1550 nm apresentando baixa birefringência, baixa porosidade e valores de índice de refração que sugerem um bom grau de densificação do material. Os tempos de vida de emissão são razoáveis para a preparação de amplificadores de luz.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, o CNPq, e a Capes pelos auxílios financeiros e bolsas concedidos.