

# Propriedades Espectroscópicas de Filmes de HfO<sub>2</sub> Dopados com Íons Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>

César dos S. Cunha<sup>1</sup>(IC), Jefferson L. Ferrari<sup>1</sup>(PQ), Sidney J. L. Ribeiro<sup>2</sup>(PQ) e Rogéria R. Gonçalves<sup>1</sup>(PQ)\*

\*e-mail: rrgoncalves@ffclrp.usp.br

<sup>1</sup>Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP, SP

<sup>2</sup>Instituto de Química, Unesp, Araraquara, SP

<sup>1</sup>Avenida Bandeirantes, 3900 - CEP 14040-901 - Bairro Monte Alegre - Ribeirão Preto - SP.

<sup>2</sup>Rua Francisco Degni, s/n - CEP 14800-900 - Bairro Quitandinha - Araraquara - SP.

Palavras Chave: Óxido de háfnio, Lantanídeos, Guias de onda, Fotoluminescência

## Introdução

O HfO<sub>2</sub> apresenta algumas propriedades interessantes para aplicação óptica, como a grande capacidade de incorporação de íons terra rara em sua matriz, transparência em larga região do espectro, compreendendo a região do visível e do infra-vermelho próximo, além de ter alto valor do índice de refração<sup>1</sup> e energia fônon relativamente baixa<sup>2</sup>. Em trabalhos anteriores, já foram mostrados resultados satisfatórios de guias de onda planar à base de HfO<sub>2</sub> dopados com Er<sup>3+</sup> para a aplicação fotônica<sup>3,4</sup>. Assim, este trabalho visa o estudo das propriedades espectroscópicas dos materiais à base de HfO<sub>2</sub>, na forma de filmes, dopados com Yb<sup>3+</sup> e diferentes quantidades de Er<sup>3+</sup>. O estudo baseia-se principalmente nos processos de fotoluminescência na região do infra-vermelho próximo, além de transferência de energia entre os dopantes, visando desenvolver materiais guias de luz planar para a aplicação fotônica.

## Resultados e Discussão

Esses filmes foram preparados a partir de uma suspensão coloidal utilizando precursor HfOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O em etanol, dopando o sistema com 10% em mol de Yb<sup>3+</sup> e 0,1%, 0,3%, 1% e 10% de Er<sup>3+</sup> em relação a quantidade de HfO<sub>2</sub>, sendo depositados pela técnica dip-coating sobre substrato de Si (100) e SiO<sub>2</sub>-Si. Entre cada deposição, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos de 5 minutos a 100°C, até completarem 20 camadas e a cada 10 camadas depositadas e tratadas, eram mantidos a 900°C durante 30 minutos. Foram realizadas medidas de fotoluminescência na região do infravermelho (Figura 1), para estudar a influência do Yb<sup>3+</sup> na emissão em 1550 nm do íon Er<sup>3+</sup> e a intensidade de emissão de cada porcentagem de dopante. Foi possível observar que ocorre uma intensificação na emissão em 1550 nm das amostras dopadas com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>, evidenciando a ocorrência de um processo eficiente de transferência de energia do íon Yb<sup>3+</sup> para o íon Er<sup>3+</sup>. A co-dopagem de 10% em mol de íons Yb<sup>3+</sup>, percebeu-se uma mudança no perfil das bandas de emissão, passando a ter emissões mais intensas e mais alargadas em consequência da formação de uma estrutura cristalina diferente. Nos sistemas dopados com baixa concentração de lantanídeo, observa-se a formação da fase monoclinica, por outro lado sistemas com concentração maior que 10% em mol de lantanídeos, resultam numa fase tetragonal estabilizada a baixa temperatura.

34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Nas amostras dopadas apenas com Er<sup>3+</sup>, a medida que aumentamos a concentração desses íons lantanídeos, ocorreu um aumento na intensidade de emissão com máximo em amostras dopadas com 0,3%. Após esta porcentagem, observa-se uma supressão da emissão progressiva, decorrente da presença de processos de migração de energia entre íons lantanídeos vizinhos. No caso das amostras co-dopadas com Yb<sup>3+</sup>, o máximo de emissão passa a ser em concentrações maiores, indicando que no caso da estrutura tetragonal, uma maior quantidade de íons Ln<sup>3+</sup> pode ser adicionada de forma a manter um mínimo de processo não radiativos.

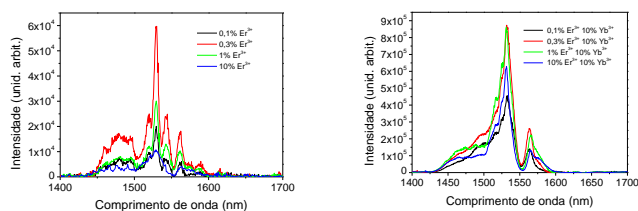


Figura 1. Espectro de emissão na região do infravermelho dos filmes de HfO<sub>2</sub> dopados com diferentes concentrações dos íons Er<sup>3+</sup> e 10% de Yb<sup>3+</sup>.

## Conclusões

A presença do Yb<sup>3+</sup> promove uma intensificação significativa na emissão na região de 1550 nm. Esse efeito é muito interessante, uma vez que essa faixa é considerada importante para a transmissão de sinais em telecomunicações, desta maneira, esses materiais apresentam potencialidade para aplicação como amplificadores ópticos nesta região. Na fase cristalina tetragonal, ocorre a formação de inúmeros e distintos sítios de simetria que podem ser ocupados pelos íons lantanídeos, levando, portanto a um alargamento inhomogeneo em todos os casos em que ocorre co-dopagem.

## Agradecimentos

Agradecemos o grupo de materiais fotônicos (LAMF) do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, ao CNPq pela bolsa concedida e a FAPESP pelo financiamento.

<sup>1</sup>Kruschwitz, J. D. T. e Paulewicz, W. T., *Appl. Opt.* **1997**, 36, 2157.

<sup>2</sup>Krebs, M. A. e Condrate, R. A., Sr., *Comm. of the American Ceramic Society* **1982** c-114.

<sup>3</sup>Gonçalves, R.R., *et.al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1, 28.

<sup>4</sup>Ribeiro, S. J. L., *et.al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 22, 3502.