

“Preparação e Caracterização de Filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos”.

Rogéria Rocha Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro

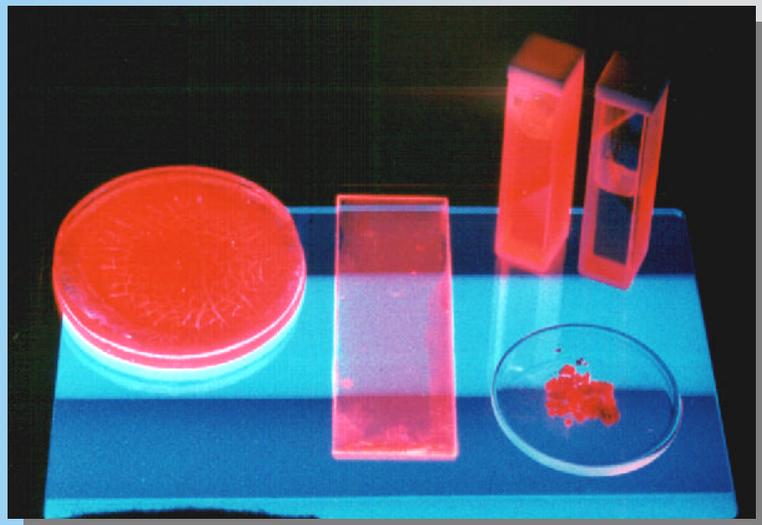




“Preparação e Caracterização de Filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos”.

Rogéria Rocha Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro



UNESP
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara

**“Preparação e Caracterização de Filmes
Óxidos contendo componentes opticamente
ativos”**

Rogéria Rocha Gonçalves

**Tese de Doutorado apresentada
ao Instituto de Química de
Araraquara**

Orientador:

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

Araraquara – SP

2001

Banca Examinadora

**Prof.Dr. Sidney José Lima Ribeiro (Orientador) -
IQ/UNESP/Araraquara**

**Dr. Norberto Aranha
IQ/UNESP/Araraquara**

**Prof.Dr. Leandro Tessler
IQ//UNICAMP**

**Prof.Dr. Luis A. Carlos
Universidade de Aveiro -Portugal**

**Prof^aDr^a Verónica Zéa Bermudez
Universidade de Trás-os-Montes Vila Real-Portugal**

Dados Curriculares

Rogéria Rocha Gonçalves

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 07/03/1972
- 1.2. Nacionalidade: brasileira
- 1.3. Naturalidade: Piraju
- 1.4. Estado Civil: solteira
- 1.5. Filiação: Pai: Valdomiro Gonçalves
Mãe: Maria Angela Tonon da Rocha Gonçalves
- 1.6. Profissão: Químico
- 1.7. : Documento de Identidade: RG:25.223.899-0
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 246945128-03
- 1.9. Endereço: Av. Pedro Aranha do Amaral, 735, Apto 41, CEP 14800-490, Araraquara, SP, Brasil.
- 1.10. Endereço Profissional: LAMF, IQ-UNESP, Araraquara, SP, Brasil

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Bacharel em Química. Curso de Química, concluído em 1993, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
- 2.2. Licenciada em Ciências habilitação em Química, concluído em 1994, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
- 2.3. Mestrado em Química, "*Síntese e Caracterização Espectroscópica de Complexos Oxocarbonos e Íons Lantanídios (III)*". Curso de Pós-Graduação em Química, Área de concentração : Inorgânica, concluído em 1996, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
- 2.4. Doutorado em Química, "*Preparação e Caracterização de Filmes Óxidos contendo Componentes opticamente ativos*". Curso de Pós-Graduação em Química, Área de concentração : Inorgânica, desenvolvido no Instituto de Química, UNESP, Araraquara. Trabalho desenvolvido no Institut Fuer Neue Materialien, no

período de 1997 a 1999, em Saarbruecken, Alemanha e de Setembro 1999 a outubro de 1999, no Departamento de Física da Universidade de Trento, Povo, Itália.

3. Trabalhos Científicos Publicados

Ribeiro, S.J.L.; Gonçalves, R.R.; Oliveira, L.F.C. and Santos, P.S., “Spectroscopic Study of Lanthanide Squarate Hydrates”, *J Alloys and Compounds*, **216** (1994) 61.

Donegá, C.M.; Ribeiro, S.J.L.; Gonçalves, R.R. and Blasse, G., “Luminescence and non-radiative Processes in Lanthanide Squarate Hydrates”, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 11(1996) 1727.

Ribeiro, S.J.L.; Gonçalves, R.R.; Messaddeq, Y. and Atik, M, “Optical Properties of ZrO₂, SiO₂ and TiO₂-SiO₂ Xerogels and Coatings doped with Eu³⁺ and Eu²⁺”, *Mat. Research*, 1 (1998)

Ribeiro, S.J.L.; Gonçalves, R.R.; Messaddeq, Y.; Aegerter, M. A.; Montagna, M.; Duverger, C. and Ferrari, M., “ Rare earth doped HfO₂ nanoparticles embedded in SiO₂-HfO₂ planar waveguides. Preparation, optical, structural and spectroscopic characterization. “, *SPIE*, 2000, San Francisco, USA.

Ribeiro, S.J.L.; Messaddeq, Y.; Gonçalves, R.R.; Aegerter, M. A.; Montagna, M; Ferrari, M., “Low Optical Loss Planar Waveguide Prepared in an Organic Inorganic Hybrid System”, *Apl.Phys.*, 2000.

Gonçalves, R.R.; Silva, M.R.A.; Messaddeq,Y; Aegerter, M:A. and Ribeiro, S.J.L.; "Enhanced Photoluminescence of Eu³⁺ doped SnO₂ Nanoscaled Powders and Coatings", submited 2000.

Brito, G.E.S., Fischer, H., Craievich, A.F.; Gonçalves, R.R.;Ribeiro, S.J.L, "Structure of Redispersable SnO₂ Nanoparticles", submited 2000.

Dedico esta tese aos meus pais, Mirão e Ângela

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sidney J. L. Ribeiro, orientador e amigo, por absolutamente tudo. Atribuo à sua forte contribuição o desenvolvimento deste trabalho.

Em especial agradeço a participação efetiva de minha família, Regiane, Roberta, Fátima, Vó Cida, Vó Ana (*in memoriam*), meus tios e primos. Ao Rafael pela ajuda espiritual, me ensinando a ter paciência, tranquilidade, e ajuda prática, me socorrendo na luta contra o computador.

Ao Prof. Dr. Younès Messaddeq pelo apoio e confiança.

Ao Prof. Dr. Michel Aegerter pela oportunidade de trabalho no “Institut für Neue Materialien”, em Saarbrücken, Alemanha.

Ao Maurizio Ferrari e “Gruppo di Ottica” do Departamento de Física da “Università di Trento”, pela ajuda no desenvolvimento de parte desta tese.

Ao Nivaldo e Silvia pelas medidas de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao DAAD, em especial à Frau Wahre, que sempre esteve presente atendendo às necessidades em Mannheim e Saarbrücken.

A vida na Alemanha me apresentou alguns amigos, a quem agradeço pelo apoio, amizade e companheirismo: Alexandre, Alfonso, Maria & Mariano, Jorge, Aaron.

Aos meus amigos que de alguma forma estão sempre presentes: Marcelo (in memoriam), Alda & Ado, Paula & Gaúcho. À minha eterna amiga Juliane.

Ao Professor Cirano Rocha Leite.

Aos docentes, alunos e funcionários do departamento de Química Geral e Inorgânica e do Instituto de Química que de alguma forma contribuíram para minha formação e para execução desta tese. Ao Grupo de Materiais fotônicos.

À Miriam, Leila, Lílian, Fernando, Giancarlo, ao pessoal da “Curva & Família”.

Ao querido Professor Sírio.

À CAPES e Fapesp.

À Deus

Resumo

A preparação dos sistemas dopados com íons lantanídeos (Eu e Er): SnO₂, HfO₂, HfO₂ disperso em matriz híbrida, SiO₂-HfO₂, Ta₂O₅, Ta₂O₅ disperso em matriz híbrida, através da metodologia sol gel, foi objetivo desta tese. São apresentados resultados para suspensões coloidais, sólidos (géis, xerogéis e pós) e filmes preparados por spin coating.

Suspensões coloidais de SnO₂ dopados com até 2% em mol de íons Eu e Er foram preparadas a partir da redispersão, em meio aquoso básico, de nanopartículas com a superfície modificada. Diâmetro médio de 4 e 6 nm foram observados para os compostos dopados e puros respectivamente, através de espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão. Os compostos apresentam nanocristalitos, estrutura cassiterita.

O íon Eu³⁺ ocupa dois diferentes sítios de simetria na matriz SnO₂. Um referente ao íon Eu³⁺ na rede cristalina de SnO₂, substituindo átomos de Sn⁴⁺, sítio de alta simetria (D_{2h}, C_{2h}) apresentando um tempo de vida de emissão do ⁵D₀ de 6ms; e o segundo referente ao Eu³⁺ adsorvido na superfície da partícula apresentando um tempo de vida de emissão do ⁵D₀ de 0,3 ms.

A proteção da superfície da partícula com moléculas orgânicas, beta dicetonas, originou suspensões coloidais altamente luminescentes em meio aquoso, formando um complexo com o íon Eu³⁺ presente na superfície da partícula, apresentando tempo de vida de 0,6 ms.

Filmes finos homogêneos e transparentes foram depositados a partir das suspensões coloidais usando spin coating. Monocamadas de até 200 nm foram depositadas, observando-se o aumento linear da espessura com a concentração de material e número de depósitos. Filmes tratados a 500°C apresentam nanocristalitos de 10nm, estrutura cassiterita. Os filmes apresentam alto índice de refração e uma porosidade de 26% foi calculada. Guias de onda monomodais na região do visível foram preparados com duas camadas revelando um coeficiente de atenuação de 3,4 dB/cm em 632,8nm.

Sóis estáveis contendo nanocristalitos de HfO₂, 6 nm, foram preparados e caracterizados por espalhamento de luz e microscopia eletrônica de transmissão. Compostos sólidos e filmes tratados a temperaturas superiores a 600°C apresentam diferentes estruturas cristalinas

de acordo com a concentração do lantanídeo. Estrutura monoclinica do HfO_2 é observado para os compostos dopados com baixa concentração, 1% em mol, e estrutura cubica é estabilizada nos compostos contendo 10% em mol. A análise estrutural foi acompanhada através de luminescência de Eu onde espectros diferentes foram observados para diferentes estruturas, bem como a emissão de Er^{3+} em 1526 nm e no visível. Tempo de vida do estado excitado $^4I_{13/2}$ de 13ms foi medido para compostos contendo 0,1% em mol de Er^{3+} . Filmes finos estáveis e homogêneos foram preparados apresentando propriedades estruturais e luminescentes semelhantes aos compostos sólidos.

A redispersão em matrizes híbridas preparadas por sol gel foi acompanhada através de espalhamento de luz, microscopia eletrônica de transmissão. Reações de hidrólise, condensação e abertura do anel epóxido presente no precursor da matriz híbrida foi acompanhados através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e RMN.

Filmes híbridos foram depositados variando a espessura (1 a 5 micra) com a concentração de HfO_2 e ZrO_2 . Guias de onda mono e multimodais em 543,5 632,8e 1550 nm foram caracterizados. Coeficiente de atenuação de 1 dB/cm e confinamento de 99% da luz em TE_0 foi observado e calculado.

Filmes finos do sistema $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ foram preparados através da dispersão da suspensão coloidal de HfO_2 em um sol de sílica. Filmes amorfos e transparentes, contendo uma ou mais camadas foram depositados por spin coating e tratados a 700°C , apresentando uma espessura máxima de 600nm. Análise estrutural foi acompanhada através de Raman guiado do filme e espectroscopia de Eu^{3+} dos géis. No caso dos géis, foi observada separação de fase.

Guias de onda monomodais em 543,5 e 632,8 nm foram caracterizados, apresentando um atenuação de 6 dB/cm e confinamento de 80% da luz em TE_0 foi observado e calculado.

Suspensões coloidais de Ta_2O_5 puros e dopados com íons lantanídeos (Eu e Er) foram preparadas via sol gel, usando catalise acida e isopropoxietanol como solvente. O diâmetro médio foi acompanhado através de espalhamento de luz. Filmes finos amorfos, contendo elevado índice de refração foram depositados por spin coating. Espectroscopia de Eu foi

utilizada para monitorar a evolução estrutural. A redispersão em matrizes híbridas preparadas por sol gel foi acompanhada através de espalhamento de luz.

Filmes híbridos foram depositados variando a espessura (1 a 5 micra) com a concentração de Ta_2O_5 . Guia de onda mono e multimodal em 543,5 632,8e 1550 nm foram caracterizados. Coeficiente de atenuação de 1 dB/cm e confinamento de 99% da luz em TE_0 foi observado e calculado.

Abstract

The preparation of the systems doped with lanthanide ions (Eu^{3+} and Er^{3+}): SnO_2 , HfO_2 , organic-inorganic hybrid system containing HfO_2 , SiO_2 - HfO_2 , Ta_2O_5 and organic-inorganic hybrid system containing Ta_2O_5 , by using the sol gel process, have been the aim of this work. The Results of the colloidal suspension, solids (gel, xerogel and powder) and films are presented.

Luminescent SnO_2 colloidal suspension, with Eu^{3+} and Er^{3+} up to 2 mol%, have been prepared by redispersion of the powder (nanoparticles with modified surface) in a basic aqueous solution. Average diameter of 4 and 6nm were observed to the compounds doped and pure respectively, by dynamic light scattering and high resolution transmission electron microscopy. Cassiterite structure is attributed to the crystalline phase of the nanoparticles.

Eu^{3+} ions occupied two different symmetry site. One of them corresponds to the ion in the cassiterite structure, substituting the Sn^{4+} ions, high symmetry site (D_{2h} or C_{2h}), with a $^5\text{D}_0$ lifetime of 6ms; and the second one corresponds to the adsorbed ions on the surface, with a $^5\text{D}_0$ lifetime of 0,3 ms.

The presence of Eu^{3+} ions at the surface of the particles hinder their growing and also has allowed the preparation of new materials consisting of water redispersable powders coated with Eu^{3+} -beta diketonate complex. Enhanced UV excited photoluminescence was observed in water.

Homogeneous and transparent films were deposited by using the colloidal suspension by spin coating technique. Monolayers up to 200nm were prepared and a linear increase of the thickness value were observed with the concentration of the material and also the number of the layers. Films heat treated at 500°C show nanocrystals of 10nm, cassiterite structure. High refractive index is measured and 26% of porosity was calculated. Waveguide were characterised using laser at 632,8nm, showing one propagation mode and an attenuation coefficient of 3,4 dB/cm at 632,8nm.

A stable sol of hafnia nanocrystals was prepared and characterised by dynamic light scattering and high resolution transmission electron microscopy.

Powder heat treated at 600°C show different structures with the lanthanide ion concentration. Monoclinic HfO₂ was observed in the compounds with 0,1 and 1 mol% and a stabilized cubic phase is formed with 10mol% Eu³⁺ or Er³⁺ ions. Structural analysis was followed using Eu³⁺ emission spectroscopy. Different spectra were shown for the different structure. Similar results are presented for the Er³⁺ emission in the visible and infrared region. ⁴I_{13/2} Lifetime of 13 ms was measured for the compounds with 0.1mol%. Homogeneous and transparent films were deposited by using the colloidal suspension by spin coating technique and similar structure and luminescence properties was found in relation to the powders.

The dispersion of HfO₂ in an organic-inorganic hybrid system, prepared by sol gel process, were followed by dynamic light scattering and high resolution transmission electron microscopy. Hydrolysis, condensation step and opening of the epoxide ring present in the precursor (GPTS) were observed by using IR vibrational spectroscopy and NMR.

Hybrid films were deposited varying the thickness (1 to 5 micra) and the refractive index with the hafnia or zirconia concentration. Waveguide were characterised using laser at 543.5, 632.8nm and 1550 nm showing one or many propagation mode and an attenuation coefficient of 1dB/cm at 632.8nm and 0.4 dB/cm at 1550nm and a light confinement of 99% in TE₀.

Films fo the SiO₂-HfO₂ system were prepared using the HfO₂ colloidal suspension in silica sol. Amorphous and transparent films, with one or many layers were deposited by spin coating and heat treated at 700°C, showing a maximal thickness of 600nm. Structural analysis by guided Raman of the films have been made and also Eu³⁺ emission spectroscopy of the gels. In the last one, it was observed a phase separation.

Waveguide were characterised using laser at 543.5, 632.8nm showing propagation mode and an attenuation coefficient of 6dB/cm at 632.8nm and a light confinement of 80% in TE₀.

Ta₂O₅ pure and doped with lanthanide ions (Eu³⁺ and Er³⁺) colloidal suspension were prepared by sol gel process, using acid catalyse and isopropoxyethanol as a solvent. The average diameter were observed by dynamic light scattering. Amorphous films, with high refractive index were deposited by spin coating. Eu³⁺ emission spectroscopy was used to analyze

the structural evolution. The dispersion of Ta₂O₅ in an organic-inorganic hybrid system, prepared by sol gel process, were followed by dynamic light scattering. Waveguide was characterised using laser at 543.5, 632.8nm and 1550nm showing one or many propagation mode and an attenuation coefficient of 1dB/cm at 632.8nm and a light confinement of 99% in TE₀.

ÌNDICE GERAL

Apresentação	01
<i>PARTE 1- Fundamentos</i>	04
Capítulo 1	05
1-Fotônica e Óptica Integrada	05
1.1-Referências Bibliográficas	14
Capítulo 2	16
2- Metodologia Sol-Gel	16
2.1- Método sol-gel e híbridos orgânicos-inorgânicos	16
2.2- Separação de fases- Nanocompósitos	19
2.3-Referências Bibliográficas	21
Capítulo 3	22
3- Guias de onda	22
3.1- Definição	22
3.2- Lei de Snell	22
3.3- Reflexão interna total	22
3.4- Descrição e Classificação	23
3.5- Propagação da luz em um material	26
3.5.1- Modelo clássico: aproximação geométrica	26
3.5.2- Aproximação Eletromagnética: resoluções das equações de Maxwell	30
3.5.3- Distribuição do campo elétrico	34
3.6- Perdas na propagação da luz	35
3.6.1- Perdas por espalhamento	35
3.6.2- Perdas por Absorção	36
3.6.3- Perdas por radiação	36
3.7-Referências Bibliográficas	38
Capítulo 4	39
4- Lantanídeos	39
4.1- Íon Lantanídeo livre	39

4.2- Campo Cristalino	41
4.3- Parâmetros cinéticos de luminescência	43
4.4-Transferência de energia	46
4.5-Os íons Eu^{3+} e Er^{3+}	48
4.6-Referências Bibliográficas	56
PARTE 2- Parte Experimental	57
Capítulo 5	58
5- SnO_2- Filmes cerâmicos luminescentes e guias de onda planares	58
5.1- Apresentação	58
5.2- Experimental	60
Nanocristalitos: Metodologia	
5.2.1-Preparação dos compostos redispersáveis	60
5.2.2-Técnicas de Caracterização	61
5.2.3-Suspensões coloidais	62
5.2.4-Técnicas de Caracterização	63
5.2.5-Filmes	63
5.2.6-Characterização	64
5.2.7- SnO_2 : Eu^{3+} - Compostos altamente luminescentes	66
Preparação de dispersão coloidal contendo	
β -dicetona na superfície	66
5.2.8-Characterização	66
5.3-Resultados e discussão	67
5.4-Conclusões	110
5.5-Referências Bibliográficas	112
Capítulo 6	114
6- HfO_2- Filmes cerâmicos luminescentes e guias de onda planares	115
6.1-Apresentação	115
6.2-Experimental	118
6.2.1-Preparação de nanopartículas	119
6.2.2-Characterizacao	119
6.2.3-Filmes	120

6.2.4-Characterização	120
6.3-Resultados e Discussão	122
6.4-Conclusões	140
6.5-Referências Bibliográficas	142
Capítulo 7	143
7- GPTS-HfO₂	144
HfO ₂ puros ou dopados com íons Eu ³⁺ e Er ³⁺ em Matrizes híbridas	
7.1-Apresentação	144
7.2-Experimental	148
7.2.1-Preparação do Sol	148
7.2.2- Filmes	149
7.2.3-Characterização	150
7.3-Resultados e Discussão	152
7.4-conclusões	201
7.5-Referências Bibliográficas	204
Capítulo 8	207
8- SiO₂-HfO₂	208
8.1-Apresentação	208
8.2-Experimental	209
8.2.1-Preparação do sol	209
8.2.2-Deposição dos Filmes	210
8.2.3-Técnicas de Caracterização	211
8.3-Resultados e Discussão	214
8.4-Conclusões	240
8.5-Referências Bibliográficas	242
Capítulo 9	244
9-Ta₂O₅ e GPTS/Ta₂O₅	245
9.1-Apresentação	245
9.2-Experimental	247
9.2.1-Preparação do sol	247
9.2.2-Deposição dos Filmes	247

9.2.3-Dispersão em matriz fotopolimerizável	247
9.2.4- Deposição dos Filmes	247
9.2.5- Técnicas de Caracterização	248
9.3-Resultados e Discussão	249
9.4-Conclusões	263
9.5-Referências Bibliográficas	265
10- Conclusões e Perspectivas	266
Apêndice I	277
I.1-Espectroscopia m-line	277
I.2-Técnicas de medidas de atenuação	281
Apêndice II	284
II.1-Espalhamento Quasi-Elastico de luz	284
Apêndice III	293
III.1-Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN	293
Apêndice IV	300
IV.1-Spin-coating	300

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Curva de atenuação de uma fibra óptica de SiO ₂ .	007
Os principais componentes que contribuem para a atenuação total estão indicados (Adaptada de "Projects in Fiber Optics"- Applications Handbook, Newport Corporation).	
Figura 1.2. Emissão estimulada ou induzida	008
Figura 1.3. Exemplo de circuito de óptica integrada sobre silício.	010
Figura 2.1. Representação da gelificação usando catálise ácida e básica da sílica (adaptada de [1])	017
Figura 3.1. Propagação de luz num guia de onda planar.	023
Figura 3.2. Diferentes geometrias dos guias de onda planares.	024
Figura 3.3. Representação das diferentes configurações de um guia de onda de geometria retangular.	025
Figura 3.4. Perfil do índice de refração em guias de onda: (a) constante; (b) gradiente.	025
Figura 3.5. Possibilidades de percurso da luz em um guia de onda planar.	027
Figura 3.6. Curvas de dispersão de um guia de onda planar.	029
Figura 3.7. Descrição de um guia de onda segundo as coordenadas cartesianas de um dado sistema (propagação no eixo y).	030
Figura 3.8. Representação dos diferentes possíveis modos.	031
Figura 3.9. Representação esquemática de um guia de onda e a componente transversal elétrica.	032
Figura 3.10. Representação esquemática de um guia de onda e a componente transversal magnética.	034
Figura 3.11. Representação esquemática dos modos guiados (esquerda) e a distribuição do campo elétrico para os referentes modos (direita).	034
Figura 3.12. Ilustração de uma onda evanescente: (A) no modo guiado no filme, onde parte da radiação se perde para o substrato e ar, (B) luz no prisma, onde a onda evanescente facilitará o acoplamento da luz e entrada da radiação no guia.	037

Figura 4.1. Valores aproximados das energias associadas aos diferentes 042
Hamiltonianos que atuam na configuração $4f^6$ do íon Eu(III).

Figura 4.2. Processo luminescente em moléculas orgânicas incluindo a 043
representação das constantes de velocidade de cada possível etapa.

Figura 4.3. Representação esquemática do mecanismo de transferência 047
de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor.

Figura 4.4. Diagrama de níveis de energia do íons Eu^{3+} . 049

Figura 4.5. Níveis de energia do íon Er^{3+} livre (esquerda) e os 050
componentes Stark originado da quebra da degenerescência quando o
íon encontra-se em determinada matriz (direita).

Figura 4.6. Uma ilustração do processo de amplificação no sistema laser 051
de três níveis do Er^{3+} .

Figura 4.7. Uma ilustração do processo de supressão cooperativo de 052
conversão ascendente para o íon Er^{3+} . O esquema representa a
conversão ascendente que ocorre populando o nível $^4\text{I}_{13/2}$.

Figura 4.8. Diagrama de níveis de energia de Er^{3+} . As setas indicam a 053
emissão na região do visível para este íon.

Figura 4.9. Processo de conversão ascendente do íon Er^{3+} . 054

Figura 5.2.1. Processo da preparação de nanopartículas e filmes 061
nanoestruturados [5,27].

Figura 5.2.2. Esquema da deposição e tratamento dos filmes com varias 064
camadas.

Figura 5.3.1. Diâmetro médio das nanopartículas de SnO_2 em função da 068
concentração de íon lantanídeo dopante.

Figura 5.3.2. Distribuição de tamanhos de nanopartículas de SnO_2 068
dopadas com 2% em mol de íons Eu^{3+} .

Figura 5.3.3. Distribuição de tamanhos de nanopartículas de SnO_2 069
(suspensão coloidal em água pH=13).

Figura 5.3.4. Micrografias da suspensão coloidal de SnO_2 dopados com 071
íons Eu^{3+} .

Figura 5.3.5. Micrografias da suspensão coloidal de SnO_2 dopados com 072

íons Eu^{3+} .

Figura 5.3.6. Micrografias da suspensão coloidal de SnO_2 dopados com 073 íons Eu^{3+} .

Figura 5.3.7. Micrografias da suspensão coloidal de SnO_2 dopados com 074 íons Eu^{3+} .

Figura 5.3.8. Difratoogramas de raios X do composto SnO_2 dopado com 2 075 % em mol de Eu^{3+} , (A) seco à temperatura ambiente, (B) tratado a 400°C e (C) tratado a 600°C .

Figura 5.3.9. Curva termogravimétrica (TG) e curva de análise térmica 077 diferencial (DTA) para o composto SnO_2 sem a presença de moléculas de caprolactama (usando como referência alumina). A massa inicial é de 52mg.

Figura 5.3.10. Curva termogravimétrica (TG) e curva de análise térmica 078 diferencial (DTA) para o composto SnO_2 dopado com 2% em mol de Eu^{3+} (usando como referência alumina). A massa inicial é de 65mg

Figura 5.3.11. Espectros de emissão de Eu^{3+} no composto SnO_2 dopado 080 com 2% em mol de íons Eu^{3+} 400°C : (A) excitação em 395nm e (B) excitação em 304nm.

Figura 5.3.12. Espectros de emissão de Eu^{3+} no composto SnO_2 isolado e 081 seco a temperatura ambiente: (A) excitação em 395nm e (B) excitação em 320nm.

Figura 5.3.13. Espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} no composto 082 SnO_2 isolado e seco a temperatura ambiente.

Figura 5.3.14. Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de 083 SnO_2 dopado com 0,5% em mol de Eu^{3+} em água após adição da beta-dicetona: (A) excitação em 270nm e (B) excitação em 394nm e (C) excitação em 380nm.

Figura 5.3.15. Espectro de emissão de Eu^{3+} de (A) solução etanólica de 084 cloreto de Eu^{3+} , (B) complexo de Eu^{3+} com BFA e (C) complexo de Eu^{3+} com TTA.

Figura 5.3.16 . Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de 085

SnO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺ após a adição de BFA: (A) 1:1, (B)1:2, (C)1:3, (D)1:4 (razão Eu³⁺:BFA).Excitação em 270nm.

Figura 5.3.17. Espectros de emissão de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺ após a adição de BFA: (A) 1:1, (B)1:2, (C)1:3, (D)1:4 (razão Eu³⁺:BFA).Excitação em 395nm.

Figura 5.3.18. Espectros de excitação de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de excesso de beta-dicetona (A) e espectros de excitação e emissão de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4 (B).

Figura 5.3.19. Espectros de emissão de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de excesso de beta-dicetona (A) e espectros de excitação e emissão de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4 (B).

Figura 5.3.20 Curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺ do composto SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ . Excitação em 275nm e emissão em 581nm.

Figura 5.3.21 Curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺ do composto SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ . Excitação em 395nm e emissão em 615nm.

Figura 5.3.22. Curva de decaimento do estado excitado ⁵D₀ do íon Eu³⁺ do composto SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ . Excitação em 350nm e emissão em 615nm.

Figura 5.3.23. Espectros de (A) excitação e (B) emissão de Eu³⁺ do filme de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ contendo razão molar de 1:4 (Eu³⁺ :BFA). Emissão em 615nm (A) e excitação em 340nm(B).

Figura 5.3.24. Espectros de emissão de Eu³⁺ quando excitado em 340nm: (A) suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de excesso de beta-dicetona e (B) do filme de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ contendo razão molar de 1:4,

depositado por spin coating e tratado a 60°C.

Figura 5.3.25. Espectros de emissão da suspensão coloidal de SnO₂ 096 dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:2 (Eu³⁺:TTA), excitando-se em diferentes comprimentos de onda (A) 350nm e (B)394nm. Na região em destaque, temos o espectro de excitação.

Figura 5.3.26. Espectros de excitação e emissão da suspensão coloidal de 097 SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:4 (Eu³⁺:TTA), excitando-se 350nm.

Figura 5.3.27. Espessura dos filmes finos em função da concentração (% 098 em peso) de nanopátículas de SnO₂ dopadas com Eu³⁺ .

Figura 5.3.28. Espessura dos filmes de SnO₂ dopados com 1mol% Eu³⁺ 099 em função do número de depósitos.

Figura 5.3.29. Difratoograma de raios X do filme de SnO₂ dopado com 100 1mol% Eu³⁺ tratado a 500°C.

Figura 5.3.30 Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do 101 filme de SnO₂ dopado com 1%em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

Figura 5.3.31. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução 102 do filme de SnO₂ dopado com 1%em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

Figura 5.3.32. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução 102 do filme de SnO₂ dopado com 1%em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

Figura 5.3.33. Espectro de emissão Eu³⁺ do filme de SnO₂ dopado com 1 104 mol% Eu³⁺ submetido a tratamento térmico a 500°C (A) excitando em 300 nm e (B) excitando em 395nm.Transições atribuídas a: ⁵D₀→⁷F_J, onde J está representado na figura como 0,1 e 2.

Figura 5.3.34. Curva de dispersão de índice de refração de mono 105 camada de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ tratado a 500°C.

Figura 5.3.35 Espectros de transmitância e reflectância de filmes de SnO₂ 106 dopados com Eu³⁺ de diferentes espessuras.

Figura 5.3.36 Espectro de m-line filme de SnO₂ dopados com Eu³⁺ 107 submetido a tratamento térmico de 500°C(duas camadas).

Figura 5.3.37 Curva de atenuação através de medida da intensidade da luz espalhada fora do plano do filme de SnO ₂ dopados com Eu ³⁺ guia de onda em função do comprimento de propagação. Excitação no modo TE ₀ , usando laser He-Ne (632,8nm).	109
Figura 6.1.1. Representação da coordenação heptaédrica dos átomos de Zr ⁴⁺ na estrutura monoclinica da badeleita (ZrO ₂)	116
Figura 6.1.2 Representação esquemática do íon [Zr ₄ (OH ₈ (H ₂ O) ₁₆] ⁸⁺	117
Figura 6.2.1 Esquema de preparação do filmes	120
Figura 6.3.1. Distribuição de tamanho de partícula de HfO ₂ dopado com 1% em mol de íons Eu ³⁺ .	123
Figura 6.3.2. Distribuição de tamanho de partícula de HfO ₂ dopado com 1% em mol de íons Er ³⁺ .	124
Figura 6.3.3. Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO ₂ dopado com íons Eu ³⁺ .	125
Figura 6.3.4. Difractogramas de raios X dos compostos: (A)HfO ₂ , (B)HfO ₂ dopado com 1% em mol de Eu ³⁺ e (C)HfO ₂ dopado com 10% em mol de Eu ³⁺ .	126
Figura 6.3.5. Esfera de coordenação do Zircônio, estrutura monoclinica, átomo menor é o de Zircônio e os demais são os átomos de oxigênio.	127
Figura 6.3.6. Difractogramas de raios X dos compostos: (A)HfO ₂ , (B)HfO ₂ dopado com 0,1% em mol de Er ³⁺ , (C) HfO ₂ dopado com 1% em mol de Er ³⁺ e (D)HfO ₂ dopado com 10% em mol de Er ³⁺ .	128
Figura 6.3.7. Espectros de emissão de Eu ³⁺ dos compostos sólidos de HfO ₂ dopados com (A) 1% em mol de Eu ³⁺ e (B) 10% em mol de Eu ³⁺ , os compostos foram tratados a 700°C. As transições são atribuídas à transição do nível ⁵ D ₀ para o estado fundamental ⁷ F _J .	129
Figura 6.3.8. Espectro de emissão de Eu ³⁺ do composto ThO ₂ .CeO ₂ contendo Eu ³⁺ (5% em mol). Apresenta estrutura fluorita[8].	132
Figura 6.3.9. Espectros de emissão de Er ³⁺ na região de infravermelho dos compostos de HfO ₂ dopados com 0,1, 1 e 10% em mol do íon lantanídeo.	133

Figura 6.3.10. Espectros de transmissão e reflectância para um filme de HfO_2 contendo monocamada sobre um substrato de quartzo de 2mm. 135

Figura 6.3.11. Difractogramas de raio X para os filmes de HfO_2 tratados a 700°C dopados com 1mol% (A) e 10mol% (B) de Eu^{3+} . 136

Figura 6.3.12. Espectros de emissão de Eu^{3+} dos filmes de HfO_2 dopados com (A) 1 % Eu^{3+} e (B) 10 % Eu^{3+} . Excitação a laser. 137

Figura 6.3.13. Níveis de energia do íon Er^{3+} . As setas representam as transições observadas na região do visível. 138

Figura 6.3.16. Espectros de emissão de Er^{3+} no visível dos filmes de HfO_2 dopados com (A) 1% em mol de Er^{3+} e (B) 10 % em mol de Er^{3+} . 139

Figura 7.1.1 Estruturas T^1 , T^2 e T^3 dos compostos hidrolisados à base de derivados siloxano. 145

Figura 7.1.2. Esquema estrutural da molécula de GPTS (3-glicidoxipropil-trimetoxissilano) 146

Figura 7.2.1. Fluxograma da preparação dos sóis fotopolimerizáveis (sistema orgânico-inorgânico) 148

Figura 7.2.2. Deposição e tratamento dos filmes 149

Figura 7.3.1. Diâmetro médio de nanopartículas nos sóis em função da concentração relativa de HfO_2 , razão molar Si:Hf. 152

Figura 7.3.2. Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO_2 dopado com íons Eu^{3+} dispersas na matriz híbrida-GPTS. 154

Figura 7.3.3. Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO_2 dopado com íons Eu^{3+} dispersas na matriz híbrida-GPTS. 155

Figura 7.3.4. Espectro vibracional na região do infravermelho do 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, na região de 4000 a 600 cm^{-1} . 157

Figura 7.3.5. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS: H_2O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:2,5 e (E)1:3. 158

Figura 7.3.6. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS: H_2O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:2,5 e (E)1:3 e (F)metanol. 159

- Figura 7.3.8. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) 159
expandido na banda em 2838cm^{-1} do (A)GPTS e após a hidrólise ácida
onde a razão molar GPTS:H₂O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:2,5 e (E)1:3 e
(F)metanol.
- Figura 7.3.9. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) 160
do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS:H₂O foi
de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:3.
- Figura 7.3.10 Espectros de absorção na região do infravermelho para os 161
sóis preparados: (A)GPTS, (B)GPTS pré hidrolisado, (C) sol híbrido
contendo nanopartículas de hafnia (Si:Hf = 90:10), (D) sol híbrido
contendo nanopartículas de hafnia (Si:Hf = 70:30).
- Figura 7.3.11. Espectro de RMN de ¹³C do precursor GPTS. 163
- Figura 7.3.12. Espectro DEPT do GPTS expandido na região de 80 a 0 δ. 164
- Figura 7.3.13. Espectro bidimensional HETCOR do GPTS (¹³C e ¹H) 166
- Figura 7.3.14. Expansão do HETCOR (¹³C e ¹H) do GPTS. 167
- Figura 7.3.15. Expansão do HETCOR (¹³C e ¹H) do GPTS. 168
- Figura 7.3.16. Espectro de COSY (Homonuclear de ¹H) do GPTS em 169
metanol deuterado.
- Figura 7.3.17. Espectro de RMN de ¹³C do sol GPTS-hafnia após três 171
semanas.
- Figura 7.3.18. Espectro DEPT do sol GPTS-hafnia após alguns dias. 172
- Figura 7.3.19. Espectros de RMN de ¹³C em estado sólido dos géis GPTS 174
: Hafnia, onde a razão molar Si:Hf varia de (A)90:10, (B)70:30, (C)50:50 e
(D)50:50 após tratamento térmico a 120°C.
- Figura 7.3.20 . Espectros de RMN de ²⁹Si em estado sólido dos géis 176
GPTS : Hafnia, onde a razão molar Si:Hf varia de (a)90:10, (b)70:30,
(c)50:50 e (d)50:50 após tratamento térmico a 120°C.
- Figura 7.3.21 Espessura dos filmes de Si-HfO₂ em função da 178
concentração de nanopartículas de háfnia. As medidas de espessura
foram realizadas por perfilometria e m-line.

Figura 7.3.22. Espectro m-line para o guia de onda W3 onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 632,8nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B). 179

Figura 7.3.23. Espectro m-line para o guia de onda W3, onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 543,5 nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B)). 180

Figura 7.3.24. Espectro m-line para o guia de onda W3, onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 1550 nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B). 180

Figura 7.3.25. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ em função do comprimento de onda dos guias (A)w1, (B)w2 e (C)w3. 182

Figura 7.3.26. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ em função da concentração de nanopartículas de háfnia. 183

Figura 7.3.27. Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ em função da concentração de nanopartículas de háfnia. 184

Figura 7.3.28. Medida de atenuação do guia W1, excitando o modo TE₀, usando laser em 632,8 nm e acessório com fibra óptica (apêndice I) 185

Figura 7.3.29 Intensidade de luz espalhada fora do guia de onda no modo TE₀, laser em 632,8nm. Abaixo da curva encontra-se representada a imagem obtida através de uma câmera de vídeo. 186

Figura 7.3.30. Espectro de transmitancia e reflectancia especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre quartzo. 187

Figura 7.3.31. Espectro de transmitancia e reflectancia especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre quartzo. 188

Figura 7.3.32. Espectro de transmitancia e reflectancia especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão 189

filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre borossilicato.

Figura 7.3.33. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre borossilicato.

Figura 7.3.34 Espectro de absorção do sistema HfO₂-GPTS (HfO₂: GPTS=10:90).

Figura 7.3.35. Perfil de índice de refração do guia de onda W1 reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (A) a polarização TE e (B) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (●) e TM(◆) são reportados.

Figura 7.3.36 Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀ em (A)1550nm e (B)632,8nm, onde está representada a interface guia-ar (C), guia de onda (W) e substrato borossilicato (s) do guia de onda planar W1.

Figura 7.3.37. Espectros m-line para o guia de onda w2z em 632,8nm, prisma GGG.

Figura 7.3.38. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-ZrO₂ em função do comprimento de onda dos guias (A)w1Z, (B)w2Z e (C)w3Z.

Figura 7.3.39. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-ZrO₂ em função da concentração de nanopartículas de zirconia.

Figura 7.3.40. Perfil de índice de refração do guia de onda W2Z reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (A) a polarização TE e (B) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (●) e TM(◆) são reportados.

Figura 7.3.41. Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀ em (A)1550nm e (B)632,8nm, onde está representada a interface guia-ar (C), guia de onda (W) e substrato borossilicato (s) do guia de onda planar W2Z.

Figura 8.2.1. Fluxograma da preparação dos sóis SiO₂- HfO₂ com e sem dopagem (Eu³⁺ ou Er³⁺)

Figura 8.2.2. Esquema da deposição e tratamento dos filmes com varias 211 camadas.

Figura 8.2.3. Esquema experimental para medida espectroscópica de 212 Luminescência e Raman guiado.

Figura 8.3.1. Representação da gelificacao usando catálise ácida e básica 215 da sílica.

Figura 8.3.2 Curvas DTA analise termica diferencial e 217 termogravimetrica (TG) do gel $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30.

Figura 8.3.3. Difratogramas de raios X dos filmes (A) HfO_2 puro, 218 estrutura monoclinica, (B) $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30 e (C) $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ onde a razão molar é de Si:Hf=50:50.

Figura 8.3.4. Princípio do espalhamento Raman, onde $h\nu_a$ é o fóton 219 absorvido e $h\nu_e$ o fóton emitido.

Figura 8.3.5. Espectro Raman do filme $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ onde a razão molar é 220 de Si:Hf=70:30, filme submetido a tratamento térmico de 700°C , depositados sobre quartzo. Excitação em TE_0 usando laser 543nm.

Figura 8.3.6. Ciclos de ordem $n=3$ a 6 na sílica (n é o numero de átomos 223 de Silício que compõe a estrutura cíclica).

Figura 8.3.7. Espectros de emissão de Eu^{3+} dos compostos $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ 225 contendo 1% em mol de íons Eu^{3+} em relação a hafnia, onde a razão molar dos componentes Si:Hf é de: (A) 90:10, (B) 70:30, (C) 50:50e (D) hafnia dopada com 1% em mol de íons Eu^{3+} , estrutura monoclinica do oxido de háfnio.

Figura 8.3.8. Espectros de emissão de Eu^{3+} dos compostos $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ 226 contendo 10% em mol de íons Eu^{3+} em relação a hafnia, onde a razão molar dos componentes Si:Hf é de: (A) 90:10, (B) 70:30 e (C) 50:50.

Figura 8.3.9. Espectros de emissao do Er^{3+} (Stokes e anti-Stokes) do guia 227 de onda $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} em relação ao óxido de háfnio.

Figura 8.3.10. Espectros de m-line para o sistema $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 229

70:30) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 632,8nm.

Figura 8.3.11. Espectros de mline para o sistema $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 543,5nm.

Figura 8.3.12. Índice de refração dos filmes de Si-HfO_2 (1% em mol de Er^{3+} em relação ao háfnio) em função da concentração de nanopartículas de háfnia.

Figura 8.3.13. Perfil do campo elétrico ao quadrado do sistema $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 632,8nm.

Figura 8.3.14 Curva de atenuação do guia $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 70:30). Imagem da luz espalhada fora do guia, laser em 632,8nm e modo excitado TE_0 .

Figura 8.3.15. Espectros de transmitância e reflectancia do guia de onda $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 90:10) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} .

Figura 8.3.16. Espectros de transmitância e reflectancia do guia de onda $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ (razão molar 90:10) contendo 10% em mol de íons Er^{3+} , expansão na região do infravermelho próximo.

Figura 9.3.1.. Distribuição de diâmetro de espécies formadas nos sois à base de Ta_2O_5 , onde a razão molar $\text{Ta:H}_2\text{O}$ de 1:1.

Figura 9.3.2. Diâmetro médio do sistema Ta_2O_5 em função da razão molar de $\text{Ta:H}_2\text{O}$.

Figura 9.3.3. Diâmetro médio do sol Ta_2O_5 (razão molar de $\text{Ta:H}_2\text{O}$ de 1:4) em função do tempo reacional.

Figura 9.3.4. Diâmetro médio nos sóis em função da concentração de suspensão coloidal de Ta_2O_5 .

Figura 9.3.5. Distribuição de diâmetro de espécies formadas nos sois de $\text{GPTS:Ta}_2\text{O}_5$, onde a razão molar Si:Ta é igual a 90:10.

Figura 9.3.6. Espessura dos filmes de Ta_2O_5 depositados por spin-coating em função da concentração dos sois.

Figura 9.3.7. Espectros de transmissão e reflectância para um filme de Ta_2O_5 contendo monocamada sobre um substrato de quartzo de 2mm. No quadro temos a curva de dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda.	254
Figura.9.3.8. Espectros de emissão de Eu^{3+} dos filmes de Ta_2O_5 , depositados sobre quartzo e submetidos a tratamento térmico de: (A) 200°C, (B)500°C e (C) 900 °C. Excitação em 260nm.	255
Figura 9.3.9. Espectro de transmitancia e reflectancia especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Ta=90:10, sobre quartzo.	256
Figura 9.3.10. Espectro de transmitancia e reflectancia especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Ta=90:10, sobre quartzo.	257
Figura 9.3.11. Espectro m-line para o filme GPTS:Ta onde a razão molar Si:Ta é 90:10. Laser em (A)632,8nm e (B).543,5 nm, prisma GGG, polarização TE.	258
Figura 9.3.12. Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para o sistema Si:Ta, razão molar Si:Ta= 90:10.	260
Figura 9.3.13. Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE_0 em 632,8nm.	260
Figura 9.3.14. Medida de atenuação TE_0 , usando laser em 632,8 do guia de onda GPTS:Ta (razão molar Si:Ta de 90:10).	261
Figura I.1. Esquema utilizado para as medidas de espectroscopia de m-line.	278
Figura I.2. Espectro de m-line.	279
Figura I.3. Medida dos coeficientes de atenuação usando dois prismas.	281
Figura I.4. Medida do coeficiente de atenuação através do espalhamento Rayleigh.	282
Figura I.5. Medida do coeficiente de atenuação através do espalhamento Rayleigh.	283

Figura II.1. Autofunção de correlação do sistema coloidal contendo 291 esferas de látex.	
Figura III.1. Efeito da aplicação de um pulso de rf na frequência de 294 Larmor, por t segundos, sobre o vetor magnetização M_0 . [1]	
Figura III.2. Representação esquemática de um sinal de RMN ¹³ C de um 296 único cristal contendo o grupo funcional X-Y, orientado: (A) perpendicularmente ao campo externo B_0 ; (B) paralelamente ao campo externo B_0 e (C) representa o espectro de RMN da amostra policristalina, que possui distribuição de orientações ao acaso, e gera o padrão de anisotropia de deslocamento químico para essa amostra [1,2].	
Figura IV.1. Primeiro estágio.	300
Figura IV.2. Segundo estágio.	301
Figura IV.3. Terceiro estágio.	301
Figura IV.4. Quarto estágio.	302
Figura IV.5. Filme de PZT sobre silício preparado por sol-gel	303
Figura IV.6. Efeito de estrias radiais num filmes preparado por sol-gel.	303
Figura V.1. Esquema do dispositivo para as medidas de 304 eletroluminescência.	

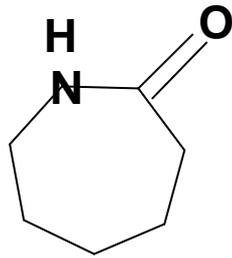
ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.3.1. Propriedades de pós nanocristalinos sintetizados.	070
Tabela 5.3.2. Propriedades ópticas, índice de refração do filme e substrato, índice de refração efetivo de cada modo, coeficiente de atenuação observados através de espectroscopia m-line para o filme de SnO ₂ dopados com Eu ³⁺	108
Tabela 6.3.1. Diâmetro médio das nano partículas das suspensões coloidais de óxido de háfnio puro e dopado com diferentes concentrações de Eu ³⁺ e Er ³⁺ .	122
Tabela 7.3.1. Principais modos vibracionais de absorção na região do infravermelho do alcóxido GPTS e atribuições às respectivas ligações	157
Tabela 7.3.2. Deslocamentos químicos observados no espectro de ¹³ C do GPTS e respectivas atribuições.	165
Tabela 7.3.3. Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ¹³ C do sistema GPTS-hafnia e respectivas atribuições.	173
Tabela 7.3.4. Parâmetros ópticos medidos em 543,5, 632,8 and 1550 nm (polarização Te) para os guias de onda planar HfO ₂ -GPTS. Coeficiente de atenuação é medido por excitação do modo TE ₀ .	181
Tabela 7.3.5 Parâmetros ópticos dos guias de onda híbridos contendo ZrO ₂ medidos em 543,5, 632,8 e 1550 nm para polarização TE e TM. O coeficiente de atenuação foi medido por excitação do modo TE ₀ . Encontra-se reportada a razão molar Si:Zr.	196
Tabela 8.3.1. Modos vibracionais observados no espectro Raman guiado do sistema sílica-hafnia e respectivas atribuições.	221
Tabela 8.1.2. Índice de refração(n), espessura(t) e número de modos observados por espectroscopia m-line para os filmes do sistema SiO ₂ -HfO ₂ (razão molar 90:10). A espessura foi fixada em 600nm (medida por perfilometria).	231
Continuação	232

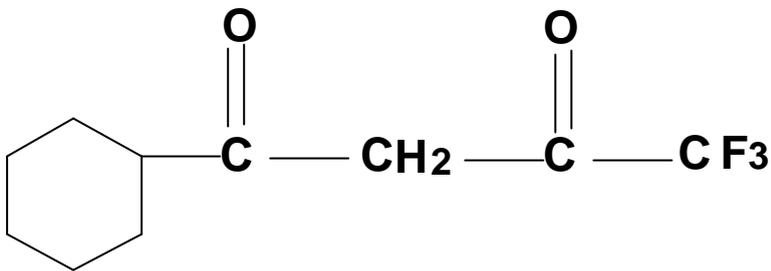
Tabela 9.3.1 Parâmetros ópticos medidos em 543,5, 632,8 and 1550 nm (polarização Te) para os guias de onda planar GPTS-Ta₂O₅. Coeficiente de atenuação é medido por excitação do modo TE₀ . 259

Tabela II.1- dimensões e grandezas acessíveis pelas diferentes técnicas de espalhamento (Rg- raio de giro; ξ - distância de correlação; Df- dimensão fractal; Rh- raio hidrodinâmico) 284

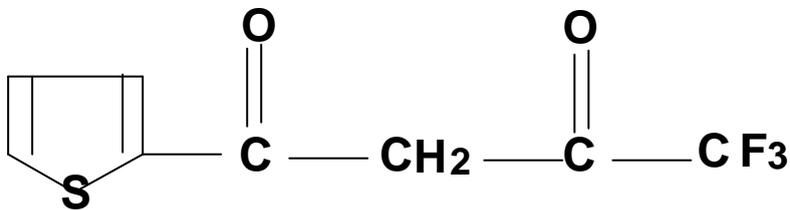
Índice de Fórmulas



Caprolactama



Benzoyl-1,1,1,-trifluoroacetona BFA



(2-Thenoyl)- w,w,w-trifluoroacetona TTA

Apresentação

Um dos principais problemas tecnológicos deste início de novo milênio certamente está relacionado com a transmissão de informações. Os volumes de dados a serem transportados e a demanda crescem vertiginosamente a cada dia e de fato nossa sociedade parece ter como base os sistemas de telecomunicações ópticas.

A solução para este problema tem sido encontrada com a utilização de fibras ópticas, cada vez mais baratas, para o transporte de sinais gerados por lasers de diodo cada vez mais potentes. Na verdade a "era das telecomunicações ópticas" teve seu início nos anos 80 e seu grande sucesso, que permite hoje a transmissão de sinais a taxas da ordem de 1 Tbit/s, pode ser atribuído a duas causas principais: -a preparação de fibras ópticas apresentando perdas da ordem de 0,2 dB/km e o desenvolvimento de amplificadores ópticos à base de Er^{3+} .

Um dos inconvenientes ligados à utilização de fibras reside no volume de material utilizado. Um amplificador óptico de Er^{3+} utilizado hoje a cada 50 kms de cabos de telecomunicações utiliza 20 a 50 metros de fibra óptica dopada. A utilização dos mesmos princípios se faz necessária nas futuras redes locais e circuitos de óptica integrada que obviamente não comportam 50 metros de fibra.

O objetivo principal da óptica integrada é a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica. O elemento básico é o guia de onda planar constituído de um filme de alto índice de refração, que vai servir para guiar a luz numa estrutura de sanduíche entre filmes de menor índice de refração.

A amplificação óptica é possível da mesma maneira que nas fibras, introduzindo-se um íon ativo no filme guia. Procura-se aliar a redução de dimensões do meio amplificador de luz (quer seja para a construção de amplificadores ópticos quer seja para a construção de microlasers) com o bombeamento por diodos emissores de luz.

Entre as metodologias existentes para a preparação destes dispositivos o chamado método sol-gel tem ganhado destaque. Como será demonstrado ao longo desta tese há uma versatilidade muito grande na

composição do material que pode ser utilizado e o controle do processo pode ser otimizado de forma a se obter as propriedades desejadas. Além disso, a introdução de íons lantanídeos é feita facilmente o que abre um leque enorme de aplicações ópticas baseadas nas propriedades espectroscópicas destes elementos.

Esta tese apresenta os primeiros esforços do Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química- UNESP na direção da preparação de novos materiais para óptica integrada. Guias de onda planares foram preparados e caracterizados por diversas técnicas incluindo acoplamento por prisma ("espectroscopia m-lines"), microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia eletrônica entre outras. Diferentes matrizes à base dos óxidos de háfnio, zircônio, estanho e tântalo foram estudadas individualmente. O processo foi desenvolvido desde a preparação de uma suspensão coloidal estável destes materiais até a otimização das condições de preparação de filmes para a obtenção de materiais com qualidades ópticas de guias de luz razoáveis e propriedades de emissão de íons lantanídeos favoráveis. Foram estudados principalmente os íons Eu^{3+} e Er^{3+} . O primeiro foi utilizado principalmente como sonda estrutural no acompanhamento da evolução estrutural dos materiais ao longo da rota preparativa. Para as suspensões coloidais à base de óxido de estanho foi possível, além disso, se intensificar a emissão do Eu^{3+} em meio aquoso, com a preparação de novos materiais que poderão ser utilizados como filmes emissores de luz vermelha. O Er^{3+} foi utilizado pelo interesse nas suas propriedades de emissão na região de $1,5 \mu\text{m}$.

Será mostrado que a qualidade óptica dos filmes pôde ser bastante melhorada com a introdução dos chamados híbridos orgânicos-inorgânicos na composição do sol. Filmes com excelentes qualidades ópticas foram obtidos com suspensões coloidais constituídas de híbridos orgânicos-inorgânicos e sistemas nanoparticulados dos óxidos mencionados anteriormente. Como nem tudo é perfeito mostraremos que as propriedades de emissão do Er^{3+} nestes materiais não são muito boas. Apesar da idéia inicial de introduzir o Er^{3+} na forma de nanocristais dos óxidos de metais pesados de forma a controlar *a priori* suas propriedades espectroscópicas,

não foi possível se evitar a interação do Er^{3+} com a parte orgânica da matriz. Esta interação como será visto é fatal para a propriedades de emissão em 1,5 μm .

A tese está organizada em duas partes principais. A primeira traz alguns fundamentos do trabalho. Uma visão geral do envolvimento do trabalho com área de fotônica é apresentada do capítulo 1. O método sol-gel e os híbridos orgânicos-inorgânicos são revisados no capítulo 2. Os princípios gerais da caracterização e definição de guias de onda são apresentados no capítulo 3 e uma breve revisão sobre as características espectroscópicas dos íons lantanídeos é dada no capítulo 4.

A segunda parte traz o trabalho experimental realizado com um capítulo dedicado a cada sistema individualmente com introdução, parte experimental, descrição dos resultados e conclusões parciais. Assim o capítulo 5 trata de materiais à base SnO_2 ; o capítulo 6 de materiais à base HfO_2 ; o capítulo 7 de materiais híbridos HfO_2 -GPTS, onde GPTS é a abreviatura utilizada para o glicidiloxipropiltrimetoxisilano; o capítulo 8 de materiais à base de SiO_2 - HfO_2 e o capítulo 9 de materiais à base de Ta_2O_5 e Ta_2O_5 -GPTS. O décimo e último capítulo traz as conclusões gerais e perspectivas de trabalhos futuros. Três apêndices trazem os fundamentos de três técnicas utilizadas no trabalho experimental: A espectroscopia de m-lines (Apêndice I), a espectroscopia de correlação de fótons (Apêndice II) e a Ressonância Magnética Nuclear (Apêndice III).

Parte 1: Fundamentos

Capítulo 1

Fotônica e Óptica Integrada¹

A Óptica é certamente uma das primeiras áreas desenvolvidas da ciência como a entendemos hoje, envolvendo a geração, propagação e detecção de luz. Isaac Newton e Pierre de Fermat desempenharam papel importante estabelecendo no século 17 as bases do que hoje entendemos que seja "luz" e como controlá-la. Entretanto pode-se dizer que nos últimos 40 anos fatos como a invenção do laser, a fabricação de fibras ópticas apresentando baixa atenuação e os dispositivos ópticos baseados em semicondutores provocaram o renascimento da Óptica, com novas disciplinas e termos relacionados como Eletro-óptica, Optoeletrônica, Eletrônica Quântica, e Óptica Quântica.

1. Moduladores e chaveadores eletro-ópticos e ainda os lasers são dispositivos ópticos nos quais os efeitos elétricos desempenham papel importante. Diz-se que tais dispositivos pertencem à área da "*Eletro-óptica*";
2. A "*Optoeletrônica*" por outro lado se refere a sistemas que são essencialmente eletrônicos, mas que envolvem luz como, por exemplo, diodos emissores de luz, telas de cristal líquido e "arrays" de fotodiodos;
3. O termo "*Eletrônica Quântica*" é relacionado com dispositivos e sistemas que se baseiam na interação da luz com a matéria. Lasers e dispositivos de óptica não-linear utilizados para amplificação óptica e mistura de ondas se constituem num exemplo;
4. As propriedades quânticas e de coerência da luz são tratados pela "*Óptica quântica*".

Englobando todas essas áreas o termo mais geral "Fotônica", tem sido cada vez mais utilizado nos últimos anos e reflete de fato a integração entre a óptica e a eletrônica mediada pelo papel que materiais semicondutores e os mais diversos dispositivos tem desempenhado em sistemas ópticos. Pode-se dizer que a eletrônica envolve o controle do fluxo de cargas elétricas e a fotônica envolve o controle de fótons. A sobreposição das duas áreas aparece claramente se consideramos que elétrons podem controlar o controle de fótons e que fótons podem controlar o fluxo de elétrons. A revista

internacional "Photonics Spectra" define: "Fotônica é a tecnologia da geração e controle da luz e outras formas de energia radiante cuja unidade quântica é o fóton. O campo de aplicações da fotônica se estende da geração e detecção de energia ao processamento de informações e comunicações".

Óptica Integrada

Um dos principais problemas tecnológicos deste início de novo milênio certamente está relacionado com a transmissão de informações. Os volumes de dados a serem transportados e a demanda crescem vertiginosamente a cada dia e de fato nossa sociedade parece ter como base os sistemas de telecomunicações ópticas.

A solução para este problema tem sido encontrada com a utilização de fibras ópticas, cada vez mais baratas, para o transporte de sinais gerados por lasers de diodo cada vez mais potentes. As grandes vantagens na utilização da fibras estão ligadas principalmente a:

- velocidade no transporte do sinal;
- baixas perdas por propagação;
- insensibilidade a perturbações eletromagnéticas;
- tamanho reduzido de componentes;
- banda passante larga ($\approx 10^{15}$ Hz);
- possibilidade de propagação simultânea de vários feixes de comprimentos de onda diferentes.

Desde o início dos anos 80 as redes de telecomunicação baseadas em cabos coaxiais de cobre vem sendo substituídas por redes de fibras ópticas. As fibras ópticas são compostas por um núcleo com determinado índice de refração e uma casca com um índice de refração menor que aquele do núcleo. As propriedades de "guia de luz" aparecem pelo fato da luz poder ser confinada no núcleo (de fato existe um campo óptico evanescente que se estende além do núcleo, o que é bastante interessante com respeito a uma outra área de aplicação dos guias de luz, em sensores). Em 1987 o primeiro cabo transatlântico de telecomunicações telefônicas utilizando fibras foi instalado entre a Europa e Estados Unidos (cabo TAT-8). Este cabo consiste

de três pares de fibras (2 efetivamente utilizados e um "reserva") sendo que cada fibra pode transmitir 22000 ligações telefônicas aos mesmo tempo.

De fato a utilização da luz já vem revolucionando os sistemas de telecomunicação e seu impacto sobre a possibilidade de acesso à informação é considerável. O desenvolvimento espetacular da "Internet" e da "World Wide Web" pode ser considerado um dos primeiros exemplos concretos deste impacto.

Ao lado das incontestáveis vantagens da utilização de fibras para a transmissão de sinais ópticos alguns problemas importantes devem ser considerados como a atenuação e a dispersão do sinal ao longo do caminho óptico. Estes fenômenos degradam e perturbam os sinais limitando a distância e a velocidade de propagação. Estes problemas eram bastante sérios nos primeiros sistemas que operavam em 800nm ("Primeira Janela de Telecomunicações") e a evolução do sistema levou ao transporte do sinal na região de 1300nm ("Segunda Janela de Telecomunicações") onde os coeficientes de atenuação e dispersão da sílica são menores. Os novos sistemas, como o cabo "TAT 8" operam na região de 1500nm ("Terceira Janela de Telecomunicações"). De fato é nesta região espectral que a sílica apresenta menor coeficiente de atenuação como mostra a figura 1.1.

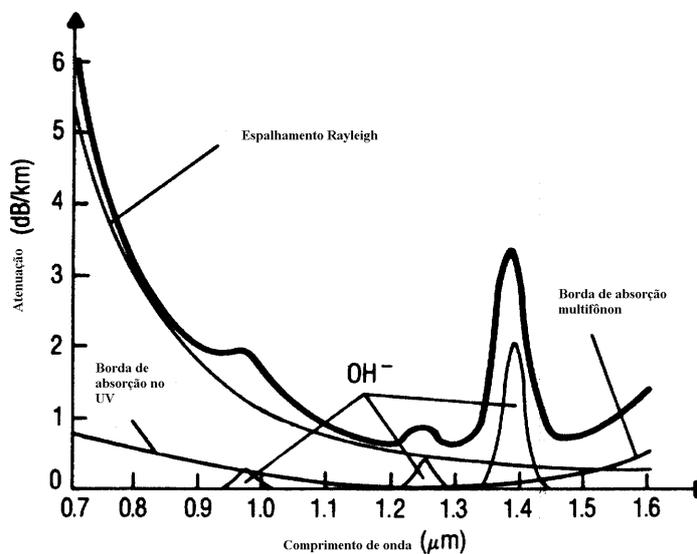


Figura 1.1. Curva de atenuação de uma fibra óptica de SiO_2 . Os principais componentes que contribuem para a atenuação total estão indicados (Adaptada de "Projects in Fiber Optics"- Applications Handbook, Newport Corporation).

Apesar das baixas perdas, as grandes distâncias percorridas tornam necessária a amplificação do sinal. No cabo TAT 8 o sinal óptico atenuado na fibra é convertido em sinal elétrico, amplificado, convertido novamente em sinal óptico e reenviado para a fibra condutora do sinal. Hoje é bem estabelecida a superioridade de métodos de amplificação óptica sobre estes métodos "antigos" de amplificação elétrica. Desde meados da década de 80 tem-se desenvolvido com grande rapidez a construção de amplificadores com base em fibras de silicatos e/ou fluoretos dopadas com íons lantanídeos ópticamente ativos [2-3,6]. O princípio de funcionamento dos amplificadores contendo íons lantanídeos é o da emissão estimulada ou induzida e é representado esquematicamente na figura 1.2. Os íons ativos da região amplificadora absorvem fótons de bombeio (de um laser de diodo, por exemplo) e o sinal que caminha pela fibra dispara a emissão estimulada dos íons que se encontram no estado excitado. O sinal é, portanto amplificado e o sistema é totalmente óptico.

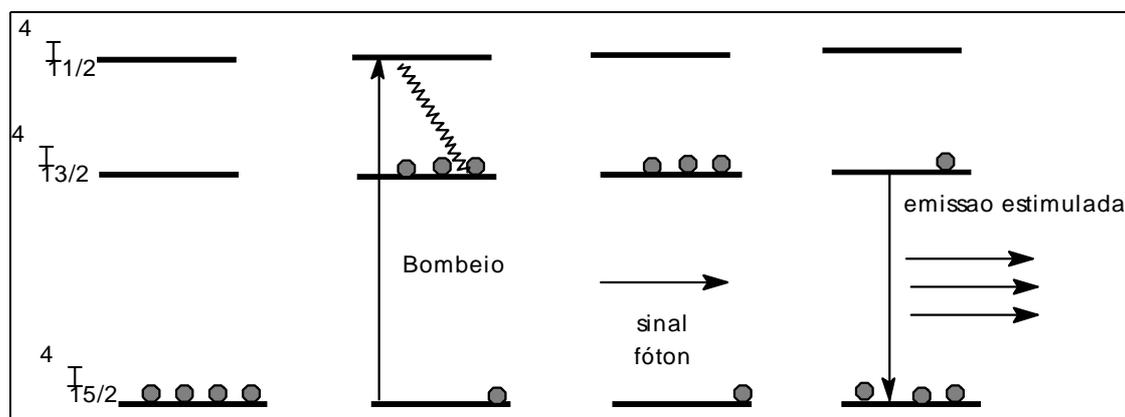


Figura 1.2. Emissão estimulada ou induzida

Graças a "riqueza espectral" fornecida pela série dos lantanídeos foi possível encontrar íons perfeitamente adequados às regiões do espectro eletromagnético utilizadas pelas telecomunicações. Pode-se citar, por exemplo, a utilização de Er^{3+} para amplificação em 1550 nm, Pr^{3+} para a região de 1300 nm ou ainda Tm^{3+} para a região de 800 nm. Em 1995 o primeiro cabo totalmente óptico entrou em operação entre Europa e Estados Unidos (cabo TAT-12) utilizando amplificadores à base de Er^{3+} .

A aplicação, portanto de guias de luz na forma de fibras ópticas na geração, transmissão, amplificação e detecção de sinais ópticos a médias e longas distâncias é hoje muito bem estabelecida. Apesar de todas essas vantagens um dos inconvenientes ligados à utilização de fibras reside no volume de material utilizado. A título de exemplo um amplificador óptico de Er^{3+} utilizado hoje a cada 50 kms de cabos de telecomunicações utiliza 20 a 50 metros de fibra óptica dopada. A utilização dos mesmos princípios se faz necessária em rêsdes locais e circuitos de óptica integrada. O sinal é atenuado aqui não pela distância percorrida, mas pela necessidade da inclusão de divisores de luz e outros componentes ópticos no meio do caminho. Os amplificadores são então necessários quer seja para a manutenção da qualidade do sinal no circuito, quer seja para uma pré-amplificação na entrada de detectores. Há, portanto uma grande necessidade da miniaturização de todo o sistema.

A Óptica Integrada (OI) é a tecnologia de desenvolvimento da integração, num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos para a geração, focalização, divisão, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, modulação e detecção da luz. O objetivo principal da óptica integrada é a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica e as bases desta Óptica foram de fato propostas a cerca de 20 anos [4]. O seu desenvolvimento efetivo, entretanto tem sido alcançado somente nos últimos anos o que certamente está ligado ao desenvolvimento na preparação dos materiais e sua caracterização além, é claro da demanda imediata como será demonstrado a seguir.

Grande parte das pesquisas atuais se concentra em sistemas compactos, constituídos por guias de luz planares. Vários sistemas têm sido propostos na literatura onde se procura aliar a redução de dimensões do meio amplificador de luz (quer seja para a construção de amplificadores ópticos quer seja para a construção de microlasers) com o bombeamento por diodos emissores de luz. A figura 1.3, adaptada da referência 5 [5] mostra a título de exemplo, um amplificador óptico, baseado no fenômeno da emissão estimulada do Er^{3+} , construído sobre silício. Inicialmente é depositada uma camada de sílica sobre o silício ("buffer"). A seguir é depositado um filme de

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ com cerca de 600nm de espessura ("núcleo"). O desenho da estrutura é construído com ataque com feixe de átomos de Argônio ("Ar atom beam etching"). Sobre esta camada ativa é depositada uma nova camada de sílica ("casca externa"). O sinal atenuado de 1,53 μm e o sinal de bombeio em 1,48 μm são misturados na entrada do dispositivo (WDM do inglês Wavelength Division Multiplexer). O bombeio mantém os íons de Er^{3+} no estado excitado $^4I_{13/2}$ e a emissão estimulada é disparada pelos fótons de 1,53 μm e no percurso do amplificador portanto novos fótons de 1,53 μm são adicionados. Os autores reportam ganho de 2,3dB neste dispositivo onde a região amplificadora mede 4 cm e o dispositivo inteiro tem 15 mm^2 . Apesar do fato que o artigo tenha sido publicado já a 4 anos, este ainda é o menor amplificador óptico construído sobre silício no mundo.

Este é apenas um exemplo mostrando que a elaboração de guias de onda tem envolvido a tecnologia desenvolvida de circuitos integrados em eletrônica. Os componentes "ativos" são depositados na forma de filmes finos, geralmente de sílica ou alumina, dopados com o íon lantanídeo, sobre um determinado substrato. Os substratos utilizados têm sido os mais diversos como cristais, silício recoberto por sílica (como no exemplo acima, ou mesmo vidros [7-11]).

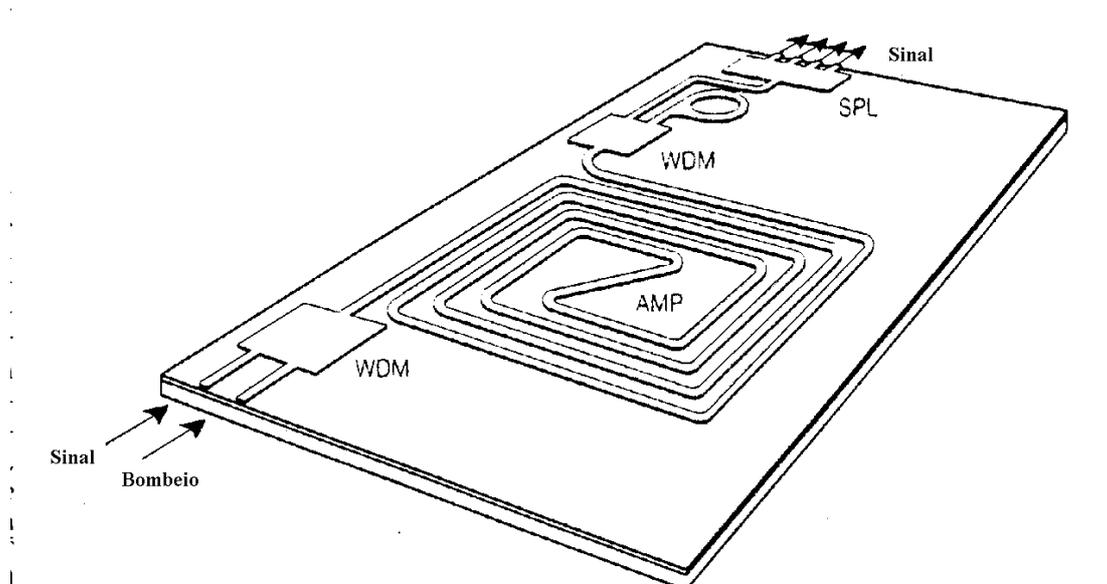


Figura 1.3. Exemplo de circuito de óptica integrada sobre silício. O sinal de 1,54 μm entra em um multiplexador de divisão de comprimentos de onda (WDM). No multiplexador ele é combinado com feixe de 1,48 μm do laser de

bombeio que vai excitar os íons de Er^{3+} no guia de onda amplificador (AMP). O amplificador é enrolado para que o circuito tenha dimensões reduzidas. A emissão estimulada dos íons de Er^{3+} amplifica o sinal que é desacoplado do feixe de bombeio num segundo WDM e dividido em 4 num divisor ("splitter", SPL) na saída do dispositivo. A intensidade de cada um dos 4 sinais de saída é igual a intensidade do único feixe na entrada. (adaptada de P.G.Kik, A.Polman, MRS Bulletin, April 1998, 48)

Hoje existe uma tecnologia bastante desenvolvida para a preparação de filmes finos a partir de várias técnicas como:

-Oxidação Térmica do Silício: submete-se o substrato de silício a um tratamento a alta temperatura em atmosfera controlada. Normalmente tempos longos são necessários para a obtenção de filmes relativamente espessos de sílica e o processo de dopagem não é muito bem controlado [12]

-Evaporação: O princípio é de evaporar o material a ser depositado seja aquecendo-o por meio de resistências elétricas, seja por meio de bombardeamento por elétrons. O vapor obtido se condensa no substrato formando um filme. O íon dopante é incorporado no material que será evaporado [12]

-Pulverização: a formação dos filmes resulta da adesão de átomos de um "alvo" sobre um substrato. Os átomos do "alvo" são arrancados ou por um feixe de íons ou por uma descarga de radio-frequência. Utilizando "alvos" contendo íons lantanídeos é possível a dopagem dos filmes [9,12].

-Hidrólise em chama: é um método inspirado no método bem estabelecido e preparação de fibras. Permite o depósito de filmes bastante espessos (da ordem de $50\mu\text{m}$), porém apresentando alta porosidade o que leva a necessidade de temperaturas elevadas para tratamentos posteriores de sinterização ($\approx 1300^\circ\text{C}$). A dopagem é realizada pela mistura do íon lantanídeo aos gases de partida ou simplesmente imergindo o filme poroso numa solução destes íons [14-17]

-Depósito químico de fase de vapor (CVD): as técnicas conhecidas por CVD (do inglês Chemical Vapor Deposition) e PECVD (do inglês Plasma Enhanced CVD) utilizam reações de fases gasosas que levam ao depósito de um

produto sólido sobre um substrato. A dificuldade desta técnica consiste em obter filmes uniformes a partir dos gases cuja concentração, temperatura e composição química podem variar bastante. Aqui também a dopagem é realizada pela mistura dos íons lantanídeos nos gases de partida.

-Epitaxia: consiste no crescimento de um filme cristalino sobre um substrato monocristalino. O filme obtido possui, portanto as mesmas propriedades cristalinas do substrato (pelo menos na interface). É uma técnica mais utilizada na preparação de filmes semicondutores do que de materiais dielétricos. A dopagem é conseguida incorporando-se os íons lantanídeos na mistura inicial ou no caso de epitaxia por jato molecular, carregando a fonte com um composto de lantanídeos [12,15-16].

-Implantação iônica: consiste no bombardeamento da superfície de um filme por íons acelerados e permite a obtenção de um perfil gaussiano de concentrações com profundidade de penetração de alguns micra. Do ponto de vista industrial o inconveniente é o alto custo do processo uma vez que são necessárias energias elevadas. Além disso, o próprio bombardeamento pode causar danos ao material alvo e estes fatores tornam a técnica bastante delicada. [12,17-18].

-Troca iônica: é uma técnica bastante utilizada e permite a obtenção de guias apresentando gradiente de índice de refração e apresentando baixos coeficiente de atenuação ($<0,2\text{dB/cm}$). Consiste basicamente em mergulhar o substrato em um banho de sal fundido contendo o íon que se pretende incorporar..

-Métodos *sol-gel*. Baseando-se na química de soluções, pode-se preparar uma variedade muito grande de materiais, com grande homogeneidade e à temperaturas relativamente baixas [13]. Isto torna mais eficiente o controle do processo e permite, pelo menos em tese, a introdução de compostos interessantes do ponto de vista espectroscópico, mas que não são estáveis a temperaturas relativamente altas como moléculas orgânicas, por exemplo.

O estudo de lasers e amplificadores ópticos contendo íons lantanídeos teve seu trabalho pioneiro no início dos anos 60 com os trabalhos de Snitzer com fibras de sílica contendo Nd^{3+} . No que se refere à óptica integrada o trabalho sistemático somente teve seu início cerca de 20 anos mais tarde, no final dos anos 80. Desde então vários grupos importantes no mundo têm se

dedicado à esta área de pesquisa sempre utilizando a emissão em 1,5 μm do Er^{3+} . A tabela abaixo adaptada dos trabalhos de M.Benatsuo e J.M.Jouanno [12] apresenta os resultados principais obtidos com guias amplificadores contendo o íon Er^{3+} .

Técnica de preparação	Material	$[\text{Er}^{3+}]$	L(cm)	t(ms)	Ganho (dB@mW)	Bombeio (nm)
implantação	LiNbO_3	$1,4 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$	2	2,4	0,6@5	1480
difusão	LiNbO_3				1,2@87	1480
FHD	sílica	0,55%(peso)	19,4		13,7@640	980
Compósitos	vidro	0,15%(peso)	0,47		10,0@60	973
pulverização	vidro	0,7%(atm.)	2,4	5	0,0@120	975
FHD	sílica	3800ppm	23		9,4@99	980
FHD	sílica	0,47%(peso)	35		24,0@200	980
PECVD	vidro	$4,3 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$	7,5		5,0@420	980
PECVD	vidro	0,48%(atm.)	6,6		2,2@420	980
Troca iônica	vidro	$3,3 \cdot 10^{19} / \text{cm}^3$	3,8	8	0,5@180	528
Pulverização	vidro	1,4%(atm.)	4,5		15,0@280	975
Pulverização	Y_2O_3	0,34%(atm.)	3,9	6,1	14,0@2	1480
FHD	sílica	0,45%(peso)	47,7		27,0	980
Troca iônica	vidro	$1,9 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$	2	7,6	1,0@35	980
Implantação	vidro	$5,3 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$	1	4	4,1	980
sol-gel	vidro	0,25%(atm.)	5,7	6	2,7	980
Implantação	Al_2O_3	$2,7 \cdot 10^{20} / \text{cm}^3$	4	7,8	2,3@9	1480

1.1-Referências Bibliográficas

- [1] SALEH, B. E. A. AND TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. New York: John Wiley & Sons, 1991, p.966.
- [2] POOLE, S. B.; PAYNE, D. N.; FERMAN, M. E. *Electronics Letters*, v.21, p.737-740, 1985.
- [3] MEARS, R. J.; RECKIE, L.; JAUNCEY, I. M.; PAYNE, D. N. *Electronics Letters*, v. 23, n.19, p.1026-1030,1987.
- [4] MILLER, S. E. *Ieee J. Quantum Electron.*, QE-8, part 2, p.199, 1972.
- [5] VAN DEN HOVEN, G. N.; POLMAN, A.; VAN DAM, C.; VAN UFFELEN, J.W.M. AND SMIT, M.K. *App.Phys.Lett.*, v.68, p.1886-18868, 1996.
- [6] DURTESTE, Y.; MONERIE, M.; ALLAIN, J.Y.; POIGNANT, H. *Electronics Letters*, v.27, n.8, p. 626-629, 1991.
- [7] LI, M.J.; DE MICHELI, M.P.; OSTROWSKY, D.B.; LALLIER, E.; BRETEAU, J.M.; PAPUCHON, M. AND POCHOLLE, J.P. *Electronic Letters*, v.24, p.914, 1988.
- [8] LALLIER, E.; POCHOLLE, J.P.; PAPUCHON, M.; GREZES-BESSET, C.; PELLETIER, E.; DE MICHELI, M.; LI, M.J.; HE, Q. AND OSTROWSKI, D.B. *Electronic Letters*, v.25, p.1491-1495, 1989.
- [9] HARUNA, M.; SEWAI, H.; NISHIHARA, H.; IKUNISHI, S.; GOZEN, T. AND TANAKA, H. *Electronic Letters*, v.30, p.412-415, 1994.
- [10] KITAGAWA, T.; HATTORI, K.; SHIMIZU, M.; OMORI, Y. AND KOBAYASHI, M.; *Electronic Letters*, v.27, p.334, 1991.
- [11] NAKAZAWA, M. AND KIMURA, Y. *Electronic Letters*, v.28, p. 2054-2057, 1992.
- [12] BENATSOU, M. "Elaboration par voi sol-gel et caracterisation de guides d'onde optiques dopes aux ions erbium:Application a l'amplification optique". These de Doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, France, 1998.
- [13] BRINKER, C.J.; SHERER, G.W. *Sol-Gel Science*. New York: Academic Press, 1990.
- [14] LOU, L.; MUGNIER, J.; BAHTAT, M.; SIMONI, E.; BRANDEL, V. AND GENET, M. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.171, p.115-118, 1994.

- [15] MEYERS, D. Surfaces, Interfaces and Colloids. Principles and Applications. VCH Publishers, Inc., 1991.
- [16] FENDLER, J.H. *Chem. Rev.*, v.87, p. 877–887, 1987..
- [17] KORTAN, A.R.; HULL, R.; OPLIA, R.L.; BAWENDI, M.G.; STEIGERWALD, M.L.; CARROL, P.J. AND BRUS, L.E. *J.Am.Chem.Soc.*, v.112, p. 1327–1330, 1990.
- [18] LIANOS, P. AND THOMAS, K. *J.Coll.Inter.Sci.*, v.117, p.50-54, 1987.
- [19] PETIT, C. AND PILENI, M.P. *J.Phys.Chem.*, v.92, p.2282-2285, 1988.
- [20] PILENI, M.P.; MOTTE, L. AND PETIT, C. *Chem. Mater.*, v.4, p.338-341, 1992.
- [21] BRITO, G.E.S.; RIBEIRO, S.J.L.; BRIOIS, V.; DEXPERT-GHYS.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. *J of Sol-Gel Sci. Tech.*, v.8, p.261-263, 1997.
- [22] GUIZARD, C.; ACHDOU, J.C.; LARBOT, A.; COT, L.; LEFLEM, G.; PARENT, C.; LURIN, C. *SPIE*, v.1328, p.208, 1990.

Capítulo 2

Metodologia: “Sol-Gel”

2.1. Método sol-gel e híbridos orgânicos-inorgânicos

O chamado “Processo Sol-Gel” descreve uma rota química para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e condensação de precursores líquidos e tem se tornado cada vez mais importante devido a diversidade de produtos que podem ser preparados como monolitos, filmes, fibras ópticas, pós cerâmicos, etc.

Dois tipos principais de precursores metálicos podem ser utilizados: precursores alcóxidos e precursores inorgânicos (tais como cloretos, nitratos, etc.). Graças a versatilidade e disponibilidade de reagentes com alto grau de pureza e a preços cada vez mais baratos, a preparação envolvendo alcóxidos é a que tem sido mais utilizada.

O processo é iniciado pela hidrólise controlada dos precursores. O resultado é um sistema coloidal, uma suspensão de óxidos/hidróxidos metálicos – o “sol”. Reações de hidrólise e de condensação podem levar a “géis” que podem ser secos a materiais porosos, os “xerogéis”. Se o solvente é removido em condições supercríticas materiais com baixa densidade e elevada área superficial podem ser obtidos, os “aerogéis”. Os xerogéis e aerogéis podem, portanto ser utilizados como suportes de catalisadores, condutores iônicos e precursores para a preparação de um número muito grande de materiais como cerâmicas, filmes finos, fibras e etc.

A aplicação específica vai definir também a morfologia dos materiais coloidais que podem ser formados nos estágios iniciais dos processos de hidrólise e condensação. É bem conhecido, por exemplo, o fato que a hidrólise de alcóxidos de silício pode levar a materiais completamente diferentes sob condições de catálise ácida ou básica. A pH's baixos a cinética do processo de hidrólise é lenta e o material (sílica) formado tende a se apresentar na forma de moléculas poliméricas lineares. Ligações cruzadas são formadas na gelificação do material que apresentará baixo volume de poros e maior densidade. Sob condições básicas a hidrólise será rápida e uma estrutura mais ramificada é formada o que leva a formação de partículas

discretas (clusters). A gelificação ocorre pela ligação entre os clusters e a microestrutura final se apresentará com maior volume de poros e menor densidade. A figura 2.1 abaixo adaptada de [1] mostra uma representação da gelificação em meios ácido e básico. A presença destas partículas faz com que em geral o material produzido sob condições básicas apareça opaco. Porém esta aparência está ligada basicamente ao tamanho das partículas que, portanto espalham a luz (Espalhamento Rayleigh). Este tamanho pode ser controlado fazendo com que o material apresente partículas numa faixa de tamanhos onde o espalhamento da luz não seja importante e os materiais apresentem-se transparentes. Esta propriedade é fundamental para aplicações ópticas.

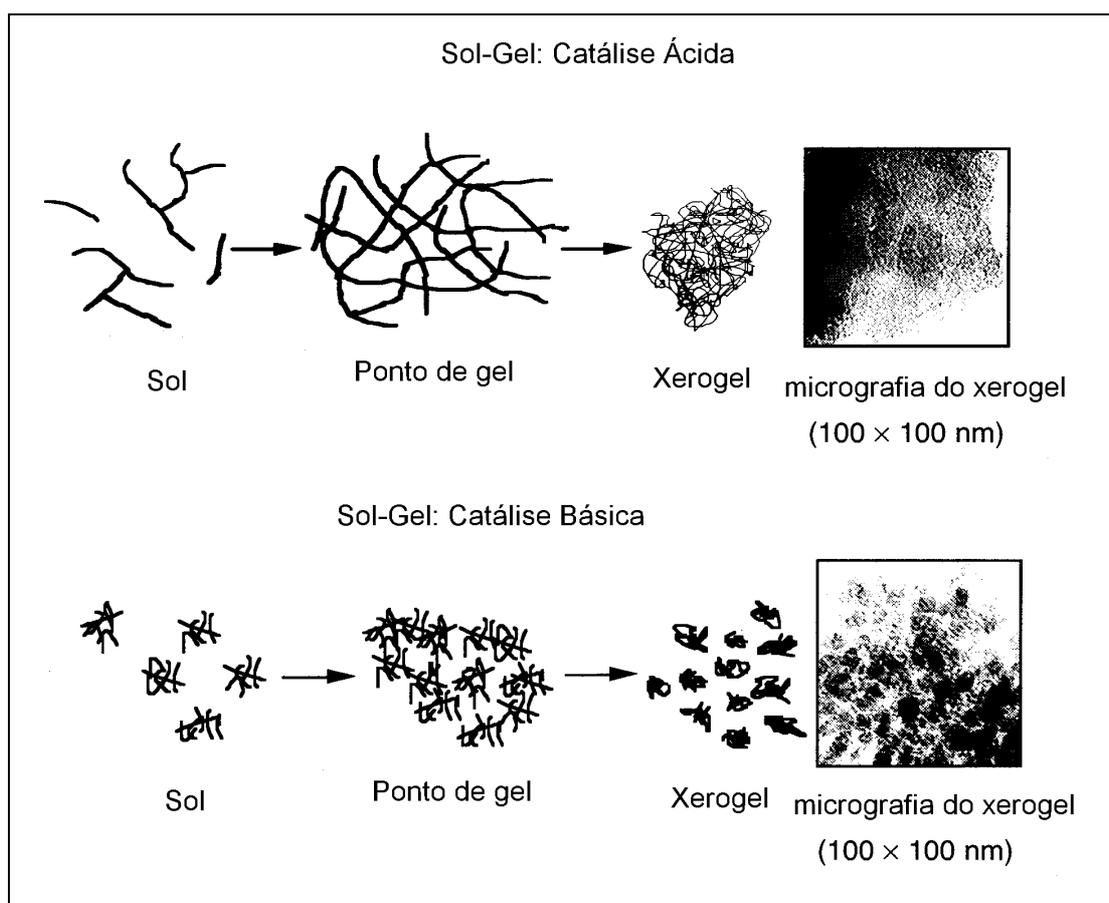


Figura 2.1. Representação da gelificação usando catálise ácida e básica da sílica (adaptada de [1])

Uma nova classe de materiais derivados da tecnologia sol-gel tem aparecido como bastante promissora com relação a aplicação potencial em fotônica: os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos [2,3]. Nestes materiais grupos orgânicos, ligados covalentemente ou não à parte inorgânica, são utilizados com basicamente três objetivos:

- 1- eles podem modificar a parte inorgânica reduzindo a conectividade da rede e reduzindo, portanto a temperatura de tratamentos térmicos necessários para a obtenção de materiais densos;
- 2- eles podem constituir uma segunda rede através de reações de polimerização ou policondensação;
- 3- eles podem ser utilizados para que o material tenha grupos funcionais especiais como por exemplo grupos doadores ou aceptores de elétrons.

Sanchez e Ribot [4] sugeriram uma classificação dos híbridos orgânicos inorgânicos em duas classes: Híbridos Classe I e Híbridos Classe II.

Nos híbridos Classe I moléculas orgânicas, oligômeros ou polímeros podem estar simplesmente embebidos na matriz inorgânica (ou vice-versa, espécies inorgânicas podem estar embebidas numa matriz orgânica). As fases orgânica e inorgânica interagem por forças fracas como pontes de hidrogênio, interações eletrostáticas ou forças de Van der Waals.

Nos híbridos Classe II por outro lado as partes orgânica e inorgânica podem estar ligadas covalentemente uma a outra.

De uma maneira geral materiais com características completamente diferentes podem ser obtidos dentro destes dois tipos, o que leva a uma enorme flexibilidade das estruturas em escala nanométrica e bastante versáteis quanto às propriedades ópticas e mecânicas.

Os materiais híbridos são, portanto compósitos em escala molecular com a característica interessante de que suas propriedades macroscópicas são o resultado do sinergismo das duas fases componentes [2]. No início dos anos 80 o nome “Ormosil” (acrônimo do termo inglês “organically modified silicate”) foi sugerido por Schimdt [5] para híbridos obtidos de siloxanos modificados. O termo mais geral “ormocer” (do inglês “organically modified ceramic”) foi proposto 10 anos mais tarde [6]. Materiais interessantes,

relacionados com os híbridos orgânicos-inorgânicos, porém apresentando baixa qualidade óptica (transparência) tem sido propostos na literatura [7]. O controle da qualidade óptica e a evolução dos híbridos orgânicos-inorgânicos têm levado a aplicações muito interessantes em diversas áreas, mas, sobretudo em óptica e optoeletrônica. Por exemplo, materiais para lentes de contato, com índices de refração variando entre 1,5 e 1,7, foram produzidos em 1984 por Schmidt e Philipp pela utilização de siloxanos modificados por grupos reativos como amina e metacrilatos juntamente com alcóxidos de titânio. Em trabalho similar Wang e Wilkes [8] prepararam filmes finos com índices entre 1,6 e 1,75 a partir de isopropóxido de titânio e siloxanos modificados.

Corantes orgânicos também podem ser incorporados em materiais híbridos levando a materiais que podem ser utilizados como meios ativos para lasers sólidos. Inúmeros materiais têm sido preparados com os mais diferentes compostos orgânicos como rodamina B, perilimidas, rodamina 6G, oxazinas entre outros, sempre incorporados em híbridos orgânicos-inorgânicos [9].

2.2-Separação de fases- Nanocompósitos

O ponto comum que une os trabalhos citados acima se refere de fato àquela que é uma das grandes vantagens associadas à metodologia sol-gel, ou seja, a mistura dos componentes em escala molecular e a ausência de separação de fases. Os materiais são, portanto bastante homogêneos.

Entretanto, a existência de uma fase nanoparticulada pode ser bastante interessante. As propriedades de estado sólido de tais nanopartículas podem conferir ao material, características muito especiais e interessantes como, por exemplo, o aumento da resistência à abrasão e o controle local do índice de refração possibilitando a obtenção de materiais apresentando gradientes de índice em seu interior. A transparência pode ser mantida desde que as partículas sejam pequenas o suficiente para o menor espalhamento possível da luz. Dependendo da diferença entre os índices de refração entre as partículas e a matriz e também da concentração de partículas pode-se dizer que o limite máximo para o tamanho é da ordem de

$\lambda/20$, onde λ é comprimento de onda da luz visível. Schimdt chamou estes novos materiais de “nanomers”.

Depósitos que conferem a polímeros maior resistência à abrasão podem ser obtidos de suspensões de nanopartículas (<50nm) de bohemita (AlO(OH)) em siloxanos modificados [10]. Os depósitos são transparentes e a resistência à abrasão e dureza dos materiais obtidos são muito melhores que o polímero “desprotegido”.

O controle local do índice de refração pode ser obtido em materiais híbridos contendo nanopartículas de alto índice de refração como a zircônia, por exemplo. Sob um campo elétrico as partículas inorgânicas migram obtendo-se um gradiente de concentração e conseqüentemente um gradiente de índice de refração. Lentes e guias de luz podem ser preparados desta forma [11].

Como veremos a seguir o emprego da metodologia descrita acima visou uma tentativa do controle das vizinhanças de íons lantanídeos nestes meios. Buscando a otimização das propriedades de emissão dos lantanídeos procurou-se preparar um material nanoparticulado que seria então utilizado para a preparação de filmes finos.

2.3-Referências Bibliográficas

- [1] ELLIS, A.B.; GESELBRACHT, M.J.; JOHNSON, B.J.; LISENSKY, G.C. AND ROBINSON, W.R. Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion. New York: American Chemical Society, 1993.
- [2] POOLE, S.B.; PAYNE, D.N.; FERMAN, M.E. *Electronics Letters*, v.21, p.737-740, 1985.
- [3] MEARS, R.J.; RECKIE, L.; JAUNCEY, I.M.; PAYNE, D.N. *Electronics Letters*, v.23, n.19, p. 1026– 1030, 1987.
- [4] SANCHEZ, C. AND RIBOT, F. *New J. Chem.*, v.18, p.1007-1010, 1994.
- [5] SCHIMDT, H., in: "Better Ceramics through Chemistry I", ed. C.J.Brinker, Clark, D.E. and Ulrich, D.R. New York : North Holland, 1984, p.327.
- [6] MOTAKEF, S.; SURATWALA, T.; RONCONE, R.L.; BOULTON, J.M.; TEOWEE, G.; NEILSON, G.F.; UHLMANN, D.R. *J. of Non-Crystallines Solids*, v.178, p.31-34, 1994.
- [8] WANG, B. AND WILKES, G.L. *Macromolecules*, v.24, p.283-287, 1991.
- [9] REISFELD, R. Newly developed solid state lasers. In: Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids. New York: Ed Di Bartolo, Plenum Press, 1997, p.519.
- [10] KASEMANN, R.; SCHIMDT, H. AND WINTRICH, E. MRS SYMPOSIA PROCEEDINGS. 1994, San Francisco. Anais: v.346, 1994, p.915.
- [11] OLIVEIRA, P.W.; KRUG, H. AND SCHIMDT, H. MRS SYMPOSIA PROCEEDINGS, 1996, Sa Francisco. Anais, San Francisco: ed. B.K.Coltrain et al., v.435, 1996, p.553.

Capítulo 3

Guias de Onda Planares

3.1-Definição

Guia de onda planar pode ser definido como todo material dielétrico com espessura (d) e índice de refração (η_f) adequado a suportar a propagação de onda eletromagnética em determinados ângulos de incidência da luz. Para melhor evidenciar tal material segue alguns princípios físicos que nos permitirão sua aplicação para descrição do fenômeno de guiamento de luz em um material.

3.2-Lei de Snell

A Lei de refração foi descoberta experimentalmente por Willebrod Snell (1591-1626) e deduzida da teoria corpuscular da luz por René Descartes (1596-1650). Conhecida ainda como Lei de Descartes, a lei de Snell pode ser deduzida das equações de Maxwell, o que significa que deve ser válida em todas as regiões do espectro eletromagnético. Para a refração temos que:

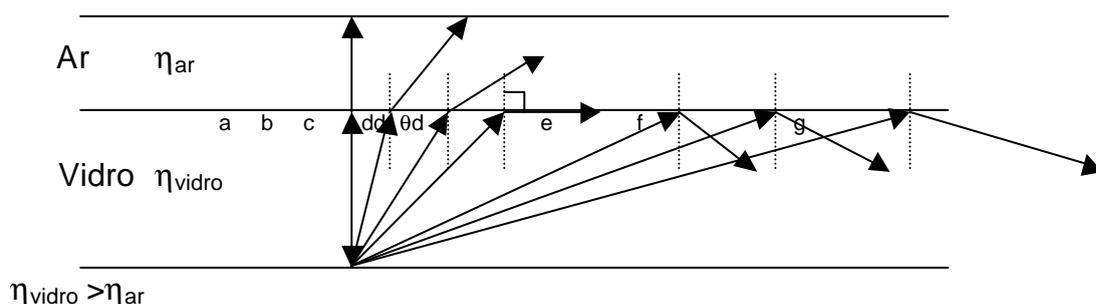
$$\text{sen}q_1 / \text{sen}q_2 = h_2 / h_1 \quad (1)$$

$$\text{sen}\theta_1 / \text{sen}\theta_2 = \eta_{21}$$

onde η_{21} é o índice de refração do meio 2 em relação ao meio 1.

3.3-Reflexão interna total

Considerem-se raios de luz num certo meio (vidro, por exemplo) incidindo sobre uma superfície além da qual exista um meio menos refringente que o primeiro (menor índice de refração, por exemplo, ar). Assim, temos um sistema onde:



À medida que o ângulo de incidência aumenta, chega-se a uma situação (confronte o raio d) em que o raio refratado são tangente a 90° . Para ângulos de incidência maiores que este ângulo-limite θ_d , não existe raio refratado, ocorrendo um fenômeno chamado reflexão interna total (ver figura acima).

O ângulo-limite (θ_l) pode ser determinado fazendo-se $\theta_2 = 90^\circ$ na lei de refração:

$$\begin{aligned} \eta_1 \cdot \text{sen}\theta_l &= \eta_2 \cdot \text{sen}\theta_2 \\ \eta_1 \cdot \text{sen}\theta_l &= \eta_2 \cdot \text{sen}90^\circ \\ \text{sen}\theta_l &= \eta_2 / \eta_1 \end{aligned} \quad (2)$$

Conhecendo-se então valores dos índices de refração, podemos calcular este ângulo-limite. Note que a reflexão interna total não ocorre quando a luz provém do meio de menor índice de refração.

Num dado guia de onda temos exatamente este comportamento, onde o meio de maior índice de refração deve ser o material dielétrico.

3.4-Descrição e Classificação

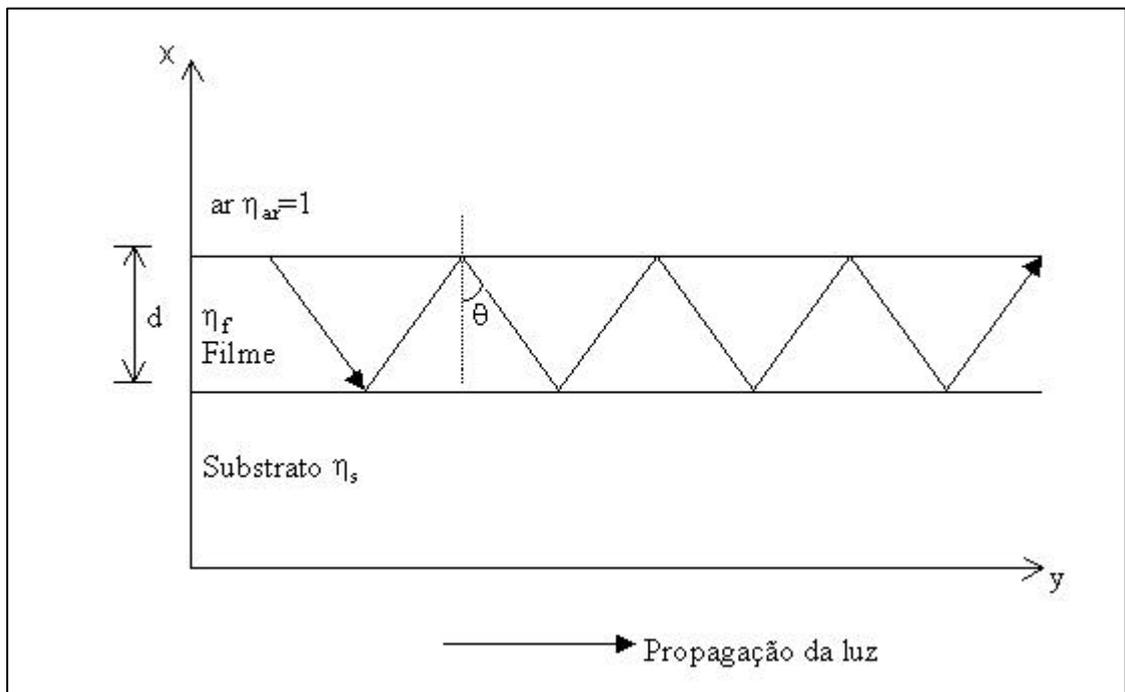


Figura 3.1. Propagação de luz num guia de onda planar.

Na figura 3.1 encontramos a representação esquemática de um guia de onda planar onde a reflexão interna da luz é observada ao longo do eixo y (sentido da propagação escolhido por convenção). Observa-se então o material dielétrico (filme) posicionado entre um substrato e superstrato (ar) onde o índice de refração do filme deve ser sempre maior em relação aos demais meios. De acordo com a geometria do sistema podem ser classificados em: geometria planar ou retangular.

Podemos classificar os guias de onda planares em: assimétricos e simétricos. Um guia de onda assimétrico apresenta índices de refração do substrato (n_1) e superstrato (n_3) diferentes e simétrico é aquele em que os índices de refração são iguais.

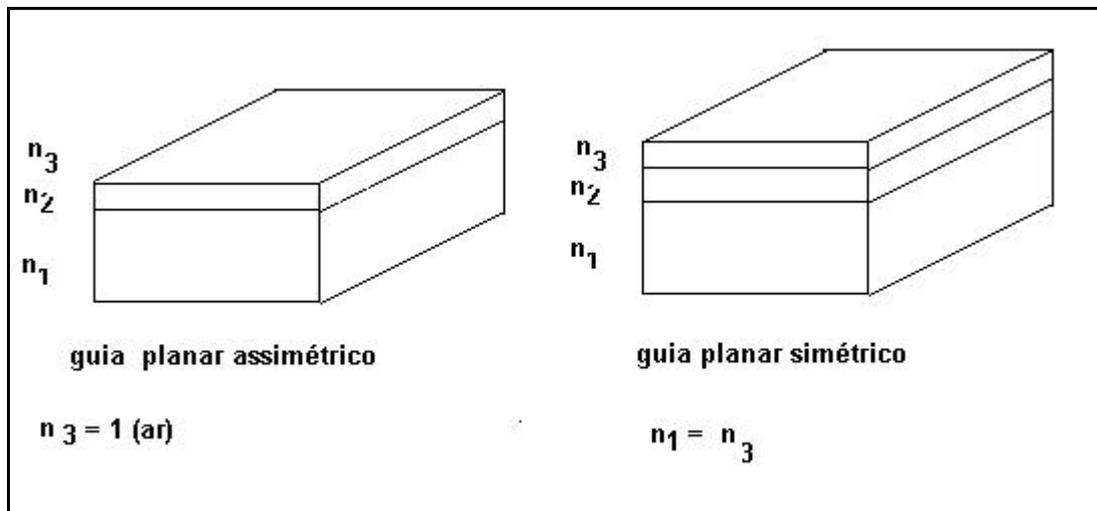


Figura 3.2. Diferentes geometrias dos guias de onda planares.

Os guias de onda deste tipo apresentam confinamento de luz em uma direção somente. Já os guias de onda de geometria retangular, permitem o confinamento da luz bidimensionalmente, sendo de interessante aplicação em circuitos integrados. Abaixo segue alguns exemplos de configurações de guias de onda de geometria retangular.

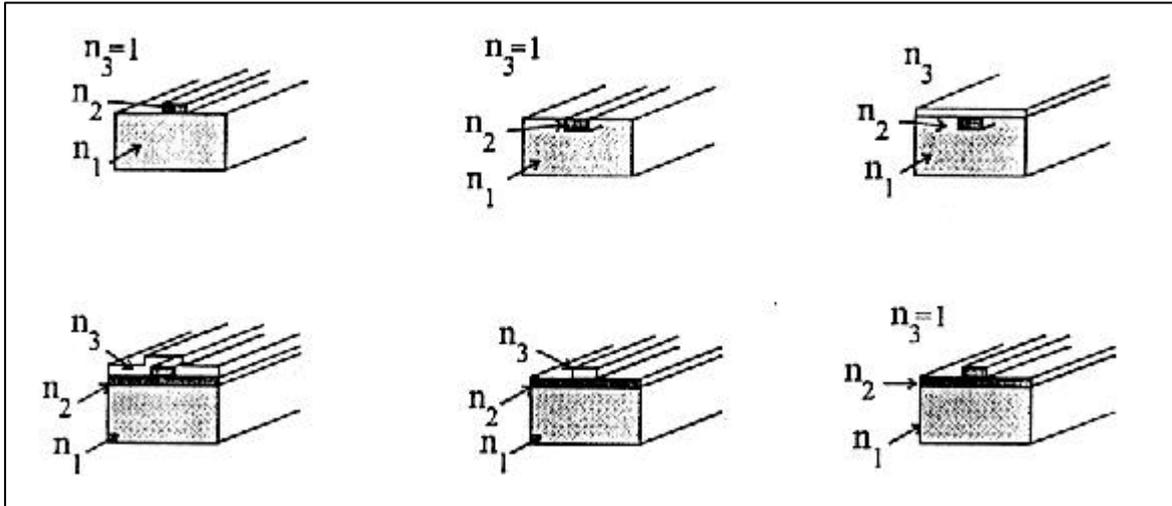


Figura 3.3. Representação das diferentes configurações de um guia de onda de geometria retangular.

O perfil do índice de refração permite a origem de dois tipos distintos de guias de onda planares, onde o primeiro exemplo descreve um sistema onde o índice de refração é constante em toda a espessura do filme (a) e o segundo é aquele onde há um gradiente de índice.

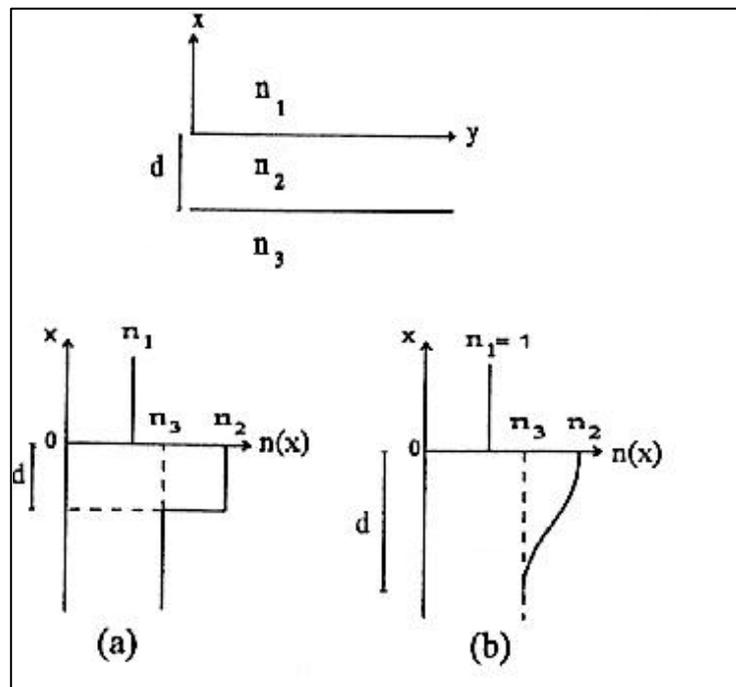


Figura 3.4. Perfil do índice de refração em guias de onda: (a) constante; (b) gradiente.

3.5-Propagação da luz em um material

A luz pode propagar-se no interior de um material (modos normais do campo eletromagnético), adequando valores de índice de refração do material (filme), substrato e superstrato. Esta propagação pode então ser tratada segundo dois modelos:

- Modelo clássico, que é uma aproximação baseada na óptica geométrica;
- Modelo eletromagnético, baseado na resolução das equações de Maxwell.

Os dois modelos permitem o cálculo dos modos normais à partir dos índices de refração e espessura do filme. Consideremos então um guia de onda ideal, onde os três meios são dielétricos, isotrópico, de espessura constante e sem perdas.

3.5.1-Modelo clássico: aproximação geométrica

O modelo clássico considera a propagação da luz ao longo de um dos eixos ocorrendo reflexão interna total às faces limitantes do guia de onda. As condições necessárias são então baseadas na lei de refração de luz, onde temos então a Lei de Snell ou Descartes, equação (1), implicando a relação entre os índices de refração dos meios bem como os ângulos.

Os ângulos de incidência e de refração são medidos em relação à normal aos planos de interfaces. Os diferentes modos nos quais a luz pode (a) atravessar um sistema (modo de radiação), (b) propagar-se no substrato (modo do substrato) ou (c) propagar-se no interior de um filme (modo guiado) está representado na figura 3.5.

Neste caso, consideramos as seguintes relações entre os valores para os índices de refração:

$$n_s < n_f \text{ e } n_{ar} < n_f$$

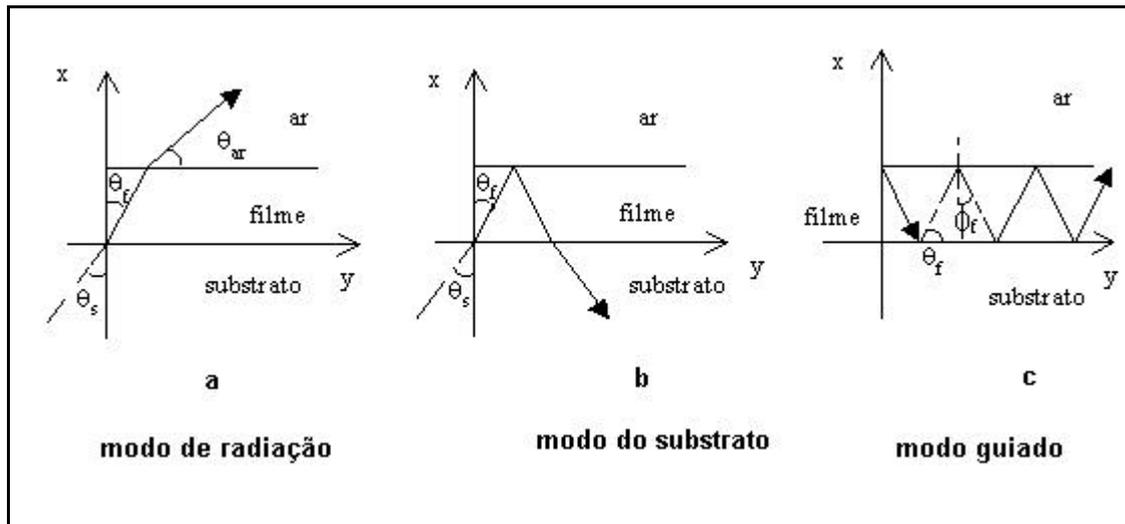


Figura 3.5. Possibilidades de percurso da luz em um guia de onda planar.

Modo de radiação(a): ocorre quando temos $\theta_f < \theta_s$ $\theta_f < \theta_{ar}$, a luz incidente do substrato é refratada segundo a lei de Snell e passa livremente através das duas interfaces sem haver confinamento no filme.

Modo do substrato(b): neste caso $\theta_s < \theta_f$, sendo a luz refratada na interface substrato-filme; no entanto $\theta_f < \theta_{ar}$ ocorrendo neste ponto reflexão total da luz (interface filme-ar).

Modo guiado: com $\phi_f > \theta_s$ $\phi_f > \theta_{ar}$ observa-se a reflexão total nas duas interfaces, a luz é então confinada no filme se propagando ao longo do eixo y (segundo esta figura).

Considerando um sistema perfeito (como este assumido), a amplitude da onda guiada, após reflexão nas diferentes interfaces, não vem acompanhada de atenuação. O ângulo de reflexão no movimento ziguezag I é diferente para cada modo guiado, e, este sofre uma defasagem. Após reflexões nas interfaces, esta defasagem deve ser igual a um múltiplo de 2π . Esta condição é chamada de ressonância transversal.

A variação de fase ao longo da espessura d é dada como: $2k\eta_f d \cos\theta_f$

Chamando de δ_{sf} e δ_{fa} as defasagens que aparecem entre as interfaces substrato-filme (sf) e filme-ar (fa) nas reflexões total interna, podemos escrever a condição de ressonância na forma:

$$2k\eta_f d \cos\theta_f - \delta_{sf} - \delta_{fa} = 2m\pi \quad m=1,2,3... \quad (3)$$

d: espessura do filme

θ_f : ângulo de refração (com $\theta_f = \pi/2 - \phi_f$)

k: vetor de onda da luz incidente

η_f : índice de refração do filme

m: ordem do modo

O vetor de onda k, característico da propagação, é definido por:

$$k = \omega/c = 2\pi/\lambda = (2\pi/\lambda_0) \cdot \eta_f = k_0 \cdot \eta_f \quad (4)$$

onde:

k_0 : vetor de onda no vácuo

λ_0 : comprimento de onda no vácuo

λ : comprimento de onda no guia

A equação 3 pode então ser resolvida de maneira a obter valores discretos de uma constante, denominada de constante de propagação- β_m . Para cada modo guiado teremos um ângulo θ_f (referente à refração da luz no guia) e uma constante de propagação associados a este.

$$\beta_m = k_0 \cdot \eta_f \cdot \cos\theta_f = k_0 \cdot \eta_f \cdot \text{sen}\phi_f \quad (5)$$

Esta variável corresponde à projeção do vetor de onda da radiação se propagando no guia ao longo da direção de propagação. Uma outra variável chamada índice de refração efetivo, definida a seguir, mostra-se muito utilizada para descrição do sistema:

$$\eta_{ef} = \beta_m/k_0 = \eta_f \cdot \text{sen}\phi_f \quad (6)$$

De maneira análoga à constante de propagação, o índice de refração efetivo está associado a um determinado modo guiado, assim para cada modo, conhecendo-se os ângulos de refração e reflexão obtêm-se valores destas constantes aqui definidas por η_{ef} e β_m .

As defasagens de onda que aparecem na expressão 3 dependem da polarização da luz incidente e podem ser calculadas através da equação de Fresnel [4].

Para a polarização transversal elétrica-TE (vetor de campo elétrico paralelo ao plano do guia) temos a seguinte expressão:

$$2d/\lambda(\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2} - 1/\pi \cdot \arctg(\eta_{ef}^2 - \eta_s^2 / \eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2} - 1/\pi \cdot \arctg(\eta_{ef}^2 - \eta_{ar}^2 / \eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2} = m \quad (7)$$

Para a polarização transversal magnética –TM temos:

$$2d/\lambda(\eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2} - 1/\pi \cdot \arctg[\eta_f^2/\eta_s^2(\eta_{ef}^2 - \eta_s^2 / \eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2}] - 1/\pi \cdot \arctg[\eta_f^2/\eta_{ar}^2(\eta_{ef}^2 - \eta_{ar}^2 / \eta_f^2 - \eta_{ef}^2)^{1/2}] = m \quad (8)$$

Essas equações descritas acima são denominadas de equações de dispersão e podem ser interpretadas representando-se graficamente os índices efetivos em função da espessura do filme.

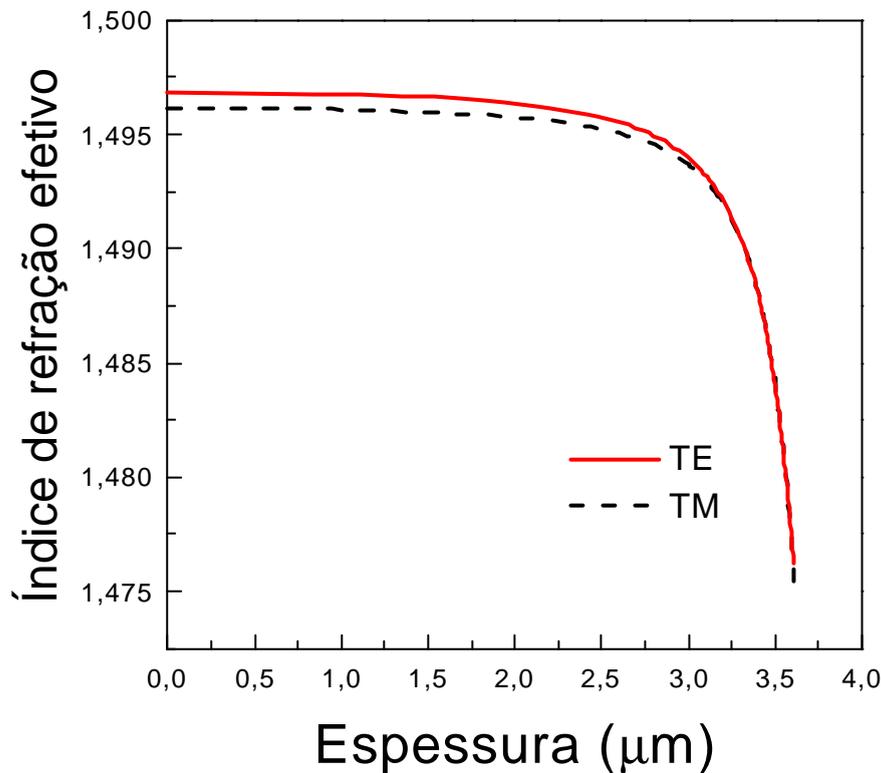


Figura 3.6. Curvas de dispersão de um guia de onda planar.

A análise dos gráficos resultante permite a determinação da espessura de corte para um modo m considerado, onde esta espessura pode ser igualada à condição de cutoff [5]. Através desta condição podemos calcular a espessura mínima para a propagação de $m+1$ modos:

$$d_{min}^2 \geq (2m+1)^2 \lambda_L^2 / 16(\eta_f^2 - \eta_s^2) \quad (9)$$

O modelo de propagação em zigzag permite igualmente prever, com base no número de reflexões, as perdas por difusão observadas no material (este tipo de perda será melhor discutido posteriormente).

Esta aproximação, embora descreva bem o fenômeno de guiamento de luz, não permite a determinação da distribuição do campo eletromagnético no guia de onda. Para isto, é necessário utilizar as equações de onda de Maxwell.

3.5.2-Aproximação Eletromagnética: resoluções das equações de Maxwell

Na aproximação precedente, um modo guiado é definido como uma distribuição espacial de energia óptica em uma ou mais dimensões. A expressão matemática equivalente a esta definição é que um modo guiado pode ser considerado como um campo eletromagnético, sendo assim possível a aplicação das equações de onda de Maxwell.

Assumindo o campo elétrico:

$$E_{\infty} e^{-i\omega t + i\beta y} \quad (10)$$

e que cada modo se propaga com uma velocidade de fase:

$$v_p = \omega / \beta \quad (11)$$

escreve-se as componentes do campo eletromagnético como:

$$E_{(x,y,z,t)} = E_{(x,z)} \cdot e^{i(\beta y - \omega t)} \quad (12)$$

$$H_{(x,y,z,t)} = H_{(x,z)} \cdot e^{i(\beta y - \omega t)} \quad (13)$$

A equação de onda é dada por:

$$\nabla^2 E_{(r)} + k^2 \cdot \eta^2_{(r)} \cdot E_{(r)} = 0 \quad (14)$$

onde $k = \omega / c$

Como fixado anteriormente, a propagação ocorre no eixo y, então temos

$$E_{(r)} = E_{(x,z)} \cdot e^{-i\beta y} \quad (15)$$

A figura 3.7. abaixo descreve um guia onde as três diferentes regiões (superstrato, filme e substrato) são chamados de i (que no caso pode ser 1,2 ou 3 respectivamente) e a componente cartesiana de campo elétrico de cada uma dessas regiões são chamadas de $E_{i(x,z)}$.

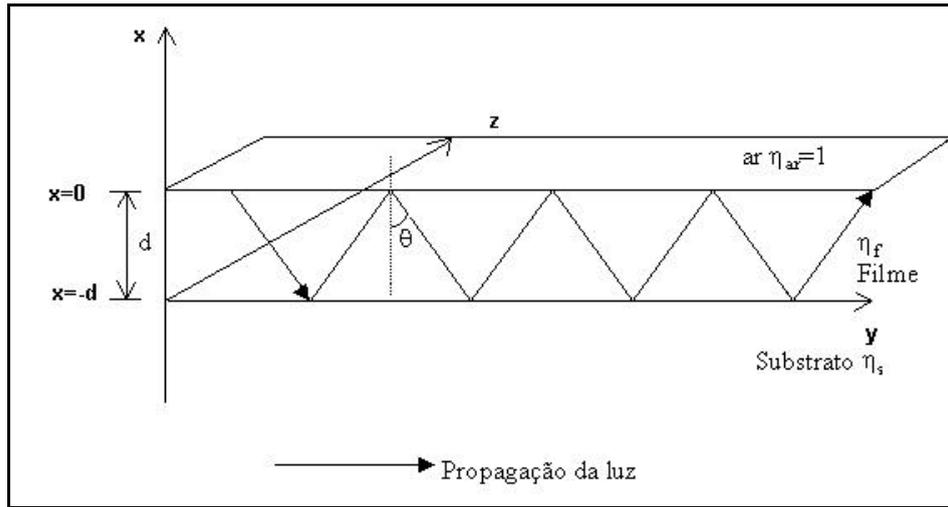


Figura 3.7. Descrição de um guia de onda segundo as coordenadas cartesianas de um dado sistema (propagação no eixo y).

Resolvendo a equação pode se obter diferentes funções exponenciais e senoidais distintas para cada uma dessas regiões, representando assim os diferentes possíveis modos (figura 2.8.).

$$\partial^2 E_{i(x,z)} / \partial x^2 + (k^2 \cdot \eta_i^2 - \beta^2) E_{i(x,z)} = 0 \quad (16)$$

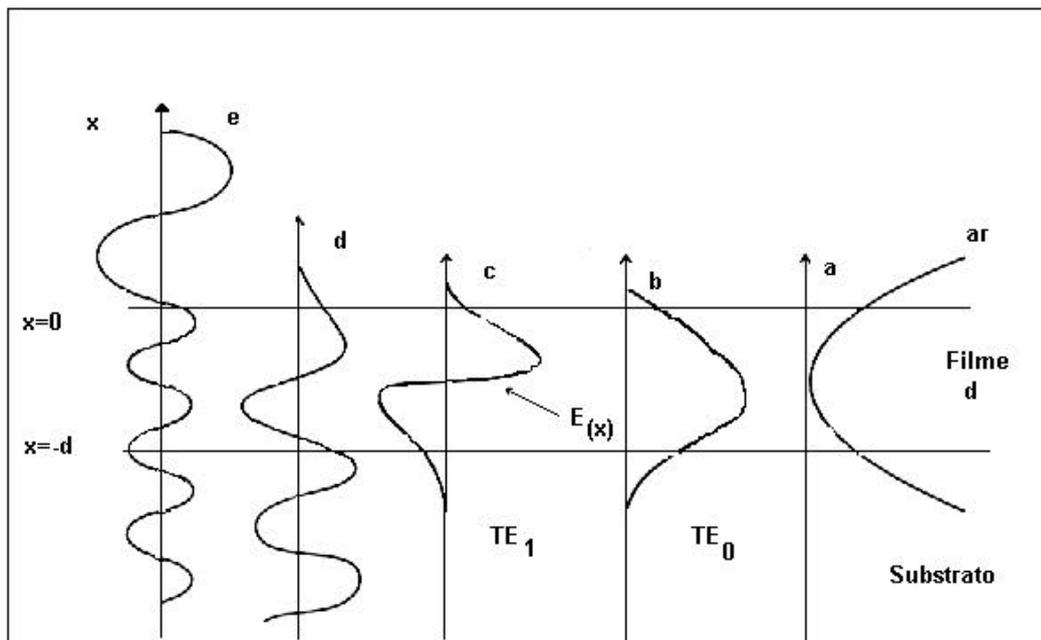


Figura 3.8. Representação dos diferentes possíveis modos.

Modo TE

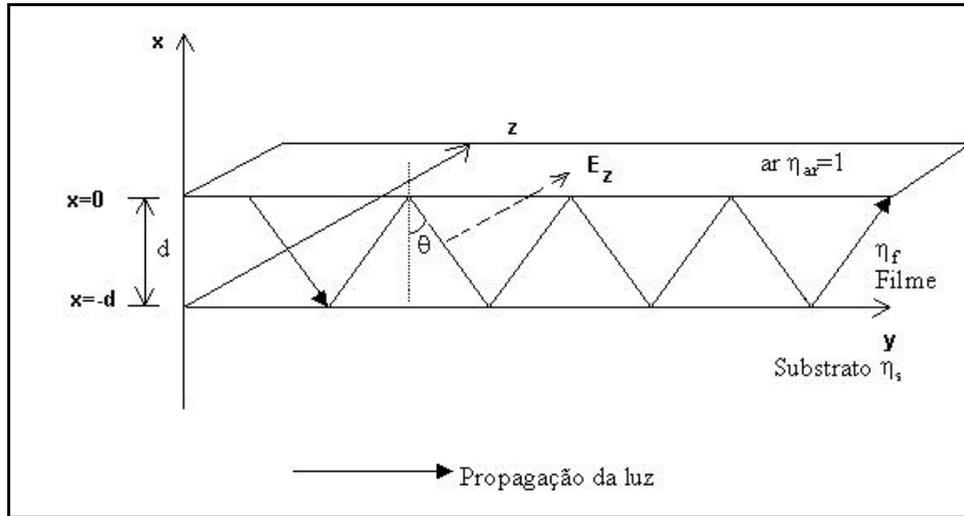


Figura 3.9. Representação esquemática de um guia de onda e a componente transversal elétrica.

A polarização da luz faz com que duas componentes são tratadas agora separadamente. Neste primeiro caso, temos a representação da componente transversal elétrica (E_z) assumindo aqui que a propagação ocorre ao longo do eixo y . As componentes E_x , E_y e H_z são nulas: $E_x = E_y = H_z = 0$ e $E_z \neq 0$

Supostamente, o guia apresenta-se infinitamente nas direções y e z , desta maneira satisfaz a não dependência da componente E_z nas respectivas direções. Aplicando a expressão para a componente E_z se obtém:

$$\partial^2 E_{z(x)} / \partial x^2 + (k^2 \cdot \eta^2 - \beta^2) E_{z(x)} = 0 \quad (17)$$

Em se tratando da existência dos três diferentes meios, temos as seguintes relações:

$$E_z = A e^{-rx} \text{ para } x \geq 0 \text{ (ar)} \quad (18)$$

$$E_z = A \cos(qx) + B \sin(qx) \text{ para } -d \leq x \leq 0 \text{ (filme)} \quad (19)$$

$$E_z = (A \cos(dq) + B \sin(dq)) e^{p(x+d)} \text{ para } x \leq -d \text{ (substrato)} \quad (20)$$

Onde as variáveis r , q e p são definidas como:

$$r = (\beta^2 - \eta_{ar}^2 k^2)^{1/2} \quad (21)$$

$$q = (\beta^2 - \eta_{\text{filme}}^2 k^2)^{1/2} \quad (22)$$

$$p = (\beta^2 - \eta_{\text{substrato}}^2 k^2)^{1/2} \quad (23)$$

As componentes H_x e H_y são:

$$H_x = -\beta / \omega \mu_0 \cdot E_{z(x)} \quad (24)$$

$$H_y = -i / \omega \mu_0 \cdot \partial E_{z(x)} / \partial x \quad (25)$$

A continuidade das componentes tangenciais E_z e H_z do campo eletromagnético nas interfaces é dado pelas relações:

$$\text{Para } x=0 \quad -rA = qB \quad (26)$$

$$\text{Para } x=-d \quad q(\text{Acos}dq) + B\text{sen}(dq) = p(\text{Acos}(dq) - B\text{sen}(dq)) \quad (27)$$

$$\text{Tan}qd = (p+r) / [q(1-pr/q^2)] \quad (28)$$

substituindo as expressões das variáveis r , p e q , temos a mesma expressão chamada na sessão anterior de equações modais, demonstrando a convergência em semelhante expressão utilizando ambas aproximações.

Modo TM

Analogamente faz se o mesmo tratamento. Neste caso teremos as seguintes componentes :

$$H_x = H_y = E_z = 0$$

$$E_x \text{ e } E_y \neq 0$$

$$H_z \neq 0$$

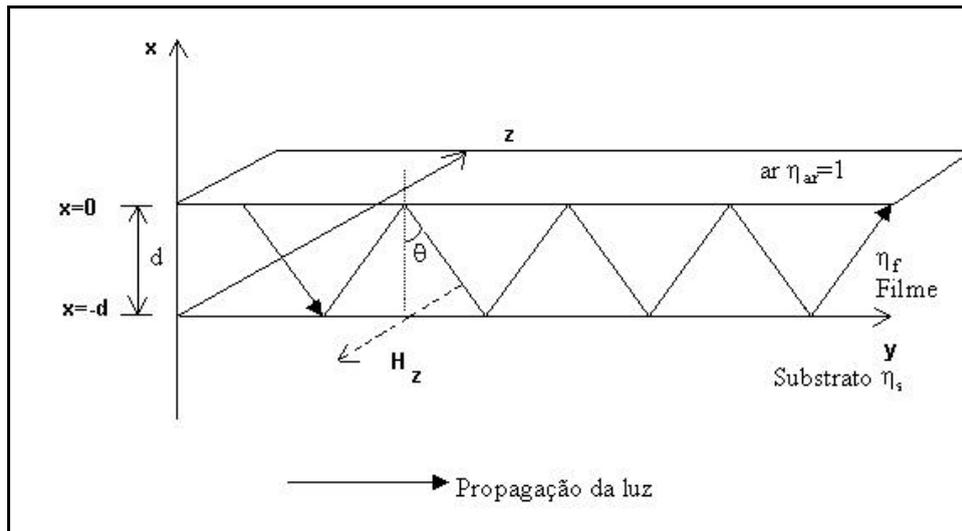


Figura 3.10. Representação esquemática de um guia de onda e a componente transversal magnética.

3.5.3-Distribuição do campo elétrico

Através do tratamento descrito, podemos expressar graficamente os diferentes modos (variando $m=0,1,2,3\dots$).

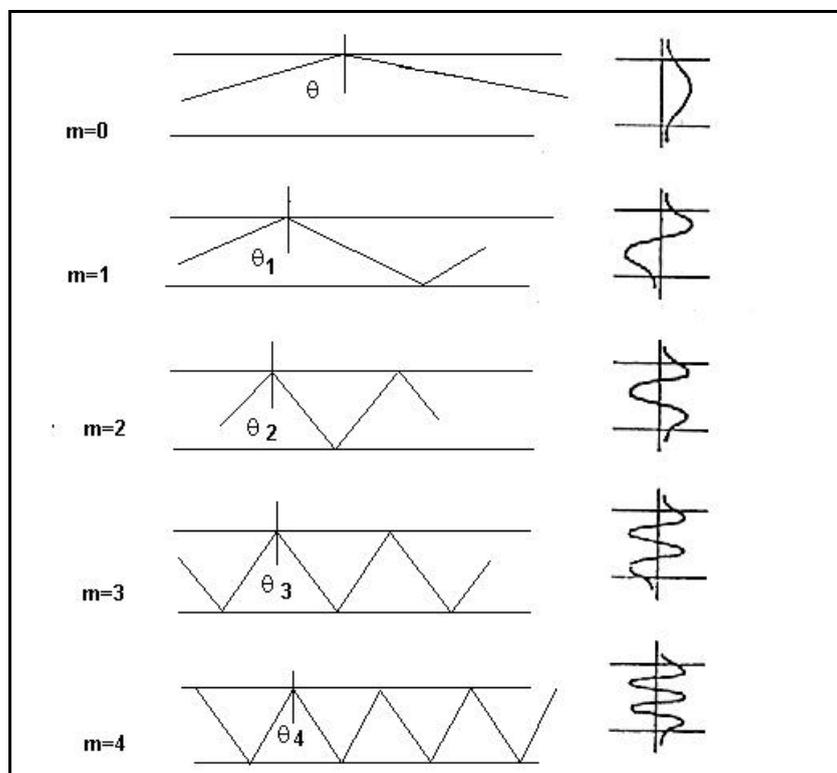


Figura 3.11. Representação esquemática dos modos guiados (esquerda) e a distribuição do campo elétrico para os referentes modos (direita).

A Figura 3.11. representa a trajetória da luz para diferentes modos guiados e à direita temos a representação da distribuição do campo elétrico correspondente.

Observa-se que o ângulo θ diminui ($\theta \rightarrow \theta_4$) à medida que a ordem do modo aumenta ($m=0 \rightarrow m=4$). A ordem do modo é igual ao número de nós, ou seja, o número de vezes em que a componente de campo elétrico se anula.

3.6-Perdas na propagação da luz

Há diferentes tipos de perdas que podem ocorrer durante a propagação da luz em um sistema real. Essas perdas estão associadas à características intrínsecas e imperfeições do material. São conhecidas as seguintes perdas: perdas por difusão, perdas por absorção e perdas por radiação.

3.6.1-Perdas por Espalhamento

As perdas relacionadas a este processo são separadas em suas classes: perdas por espalhamento de volume e de superfície.

As perdas por espalhamento de volume acontece pelas imperfeições presentes no interior do filme, como cristalitos (sendo extremamente importante o controle do tamanho de partículas e cristalitos na preparação do material). O espalhamento da luz ocorre quando alguns fótons do feixe de luz “encontrando” essas perfeições desvia o ângulo de propagação θ_m já não mais participando do modo guiado, provocando uma diminuição na intensidade da luz propagada. Geralmente essas perdas são negligenciáveis quando comparadas com as perdas por espalhamento de superfície. Essas últimas são geradas por imperfeições na superfície, rugosidade, que quase sempre aparece, uma vez ser muito difícil a obtenção de superfícies totalmente paralelas.

Neste caso observamos um grande número de ângulos de incidência no filme, diminuindo a intensidade da luz propagada em determinado ângulo. Efeitos como este interferem negativamente no confinamento da luz no guia.

As perdas por espalhamento são dominantes nos guias de onda dielétricos, onde a atenuação pode variar de 0,5 a 5 dB/cm.

3.6.2-Perdas por Absorção

Ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação. Este tipo de perda pode ser parcialmente evitado quando se inicia a obtenção do material, escolhendo corretamente os componentes e a aplicação dos mesmos. No caso de materiais compósitos, envolvendo centro de cores, alguns semicondutores ou partículas metálicas podem ocorrer este tipo de perda. A presença ainda de impurezas ou a criação de defeitos na rede, acompanhado de transições eletrônicas podem também explicar a perda por absorção.

3.6.3-Perdas por radiação

Este tipo de perda envolve a diminuição da energia do modo guiado pela existência da probabilidade de alguns fótons serem “perdidos” na interface ar-filme e filme-substrato, sendo a energia transferida a um modo de radiação. Sistemas em que o confinamento da luz não é satisfatório, este tipo de perda se torna relevante.

Esta probabilidade de parte da energia não estar confinada no filme, mas sim fora da espessura do mesmo, origina a chamada onda evanescente, que pode ser evidenciada na figura. Esta onda evanescente não só explica as perdas por radiação como também o confinamento de luz no guia e é extremamente importante para a compreensão do acoplamento, por exemplo, como demonstrado na figura o acoplamento da luz por prisma. A ponderação de todos os componentes, envolvendo ainda espessura do material nos informa o caráter positivo ou negativo da onda evanescente nos diferentes sistemas reais.

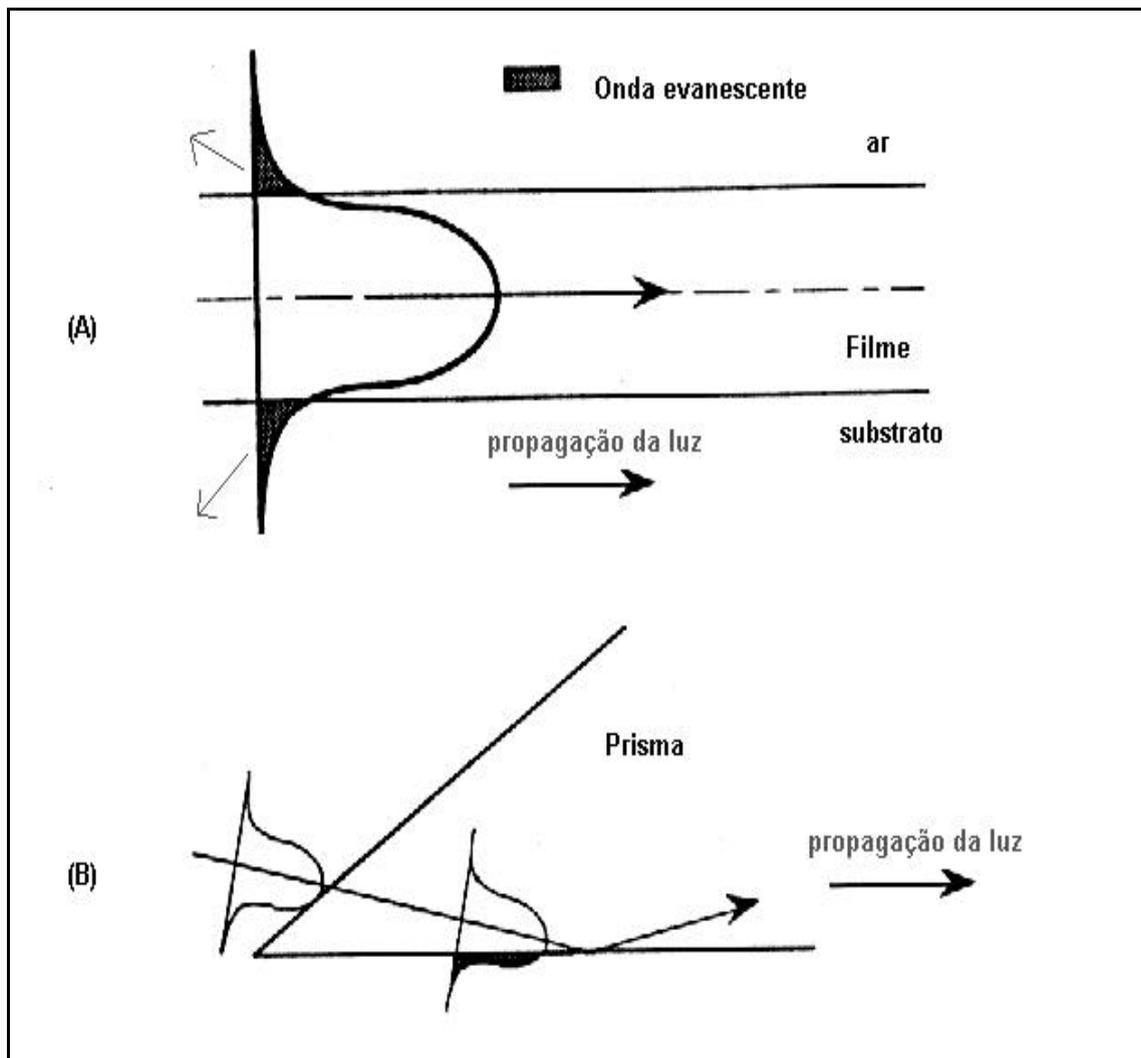


Figura 3.12. Ilustração de uma onda evanescente: (A) no modo guiado no filme, onde parte da radiação se perde para o substrato e ar, (B) luz no prisma, onde a onda evanescente facilitará o acoplamento da luz e entrada da radiação no guia.

3.7-Referências Bibliográficas

- [1] DUVERGER, C. Élaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de Terres Rares Eu et Pr. These de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1998.
- [2] RONCHIN, S. Caratterizzazione di guide d'onda planari $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: Er^{3+} prodotte per rf-sputtering. Tesi di Laurea in Física, Università Degli Studi di Padova, 1997.
- [3] TONELLI, F. Caratterizzazione ottica e spettroscopica di guide d'onda planari. Tesi di Laurea in Física, Università Degli Studi di Trento, 1996.
- [4] BORN, M., WOLF, E. Principles of Optics. New York : Pergamon, 1970.
- [5] HUNGSPERGER, R.G., *Ver. Mod. Phys.*, v.49, p. 361-366, 1977.
- [6] BAHTAT, A. Elaboration et etude spectroscopique de couches minces de TiO_2 optiquement guidantes: role du dopage par les ions Eu^{3+} e Er^{3+} . These de Doctorat, 1996.
- [7] BENATSOU, M. Élaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde optiques dopes aux ions Er^{3+} ; Application a l'amplification optique. These de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1998.
- [8] TIEFENSEE, F. Untersuchung des Eigenschaftsprofils von Ormoceren hinsichtlich ihrer Anwendung in der Integrierten Optik. Dissertation, Universität des Saarlands, Saarbrücken, Deutschland, 1994.
- [9] YAN, Y. Optical Waveguide Amplifiers based on Er-doped phosphate Glasses. Thesis, Universiteit Eindhoven, Holland, 1997.

Capítulo 4

Lantanídeos

A família dos elementos denominada lantanídeos refere-se aos elementos de números atômicos 57 a 71; iniciando a série com o lantânio e finalizando com o lutécio. O termo terras raras vem do fato da sua descoberta ter ocorrido apenas no final do século XVIII [1]. Não se tratam de elementos escassos quanto à abundância na crosta terrestre.

Os elementos lantanídicos apresentam o preenchimento progressivo da camada interna 4f, variando de 0 a 14 o número de elétrons f ao passar do lantânio ao lutécio. O preenchimento da camada 4f resulta numa contração progressiva dos raios iônicos, denominada contração lantanídica. A presença de camadas mais externas 5s e 5p propicia a blindagem dos elétrons da camada interna 4f, fazendo com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino e conseqüentemente faz com que o íon de terra rara trivalente tenha um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos.

As terras raras se apresentam, mais comumente, no estado de oxidação três, dando origem a íons trivalentes relativamente grandes. As coordenações mais frequentes envolvem sete, oito e nove ligantes e, números de coordenação abaixo de sete e acima de nove existem, mas não são comuns [2]. As ligações nos lantanídeos são de caráter iônico.

4.1-Íon Lantanídeo livre

De forma generalizada, podemos descrever os níveis energéticos de um íon ou átomo através da equação de Schrödinger (1):

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Como se tratam de sistemas multieletrônicos, usa-se a aproximação de campo central, ou seja, cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e demais elétrons.

O Hamiltoniano (H_o) de campo central é, então, descrito envolvendo as energias das diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon.

$$H_o = \sum_{i=1}^N \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] \quad (2)$$

Onde $\mathbf{U}(\mathbf{r}_i)$ representa um operador efetivo que abrange a atração elétron-núcleo e um potencial médio criado pelos outros elétrons [3].

Uma outra maneira de expressar o hamiltoniano de campo central vem descrita abaixo.

$$H_o = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i} \quad (3)$$

Teremos ainda perturbações sobre o campo central: repulsão coulombiana (H_{re}) e acoplamento spin-órbita (H_{so}).

O Hamiltoniano do íon livre passa a ser escrito da seguinte forma:

$$H_{\text{íon livre}} = H_o + H_{re} + H_{so} \quad (4)$$

O H_{re} é o Hamiltoniano de repulsão coulômbica (repulsão intereletrônica). Atua quebrando a degenerescência das configurações nos termos ^{2S+1}L . Os termos ^{2S+1}L são escritos em função dos parâmetros de Racah.

$$H_{re} = \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (5)$$

O H_{so} é o operador de interação entre o spin e a órbita do elétron. Os níveis ^{2S+1}L possuem uma degenerescência de $(2J+1)$. O operador spin-órbita quebra a degenerescência em diversos valores de J .

$$H_{so} = \sum_{i=1}^N \xi(\mathbf{r}_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \quad (6)$$

Outras interações existem, porém, são relativamente fracas e não são consideradas quando se deseja uma maior simplificação do sistema. Interações como spin-spin, spin-outra órbita e interações de configurações.

4.2- Campo Cristalino

O íon lantanídeo livre ao ser inserido num ambiente químico, como em um meio cristalino, passará a possuir não mais a simetria esférica com degenerescência $(2J+1)$ mas sim a simetria imposta pelo meio. Ocorrerá quebra da degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ conforme a simetria em questão.

Essa perturbação provocada pelo campo cristalino é descrita pelo operador de campo cristalino H_{cc} . O Hamiltoniano do sistema agora engloba o Hamiltoniano do íon livre somado à perturbação (Hamiltoniano de campo cristalino).

$$H = H_{\text{íon livre}} + H_{cc} \quad (7)$$

A figura 4.1 ilustra a ordem de grandeza da atuação dos diferentes Hamiltonianos sobre a configuração $4f^6$ do íon Eu(III) [5].

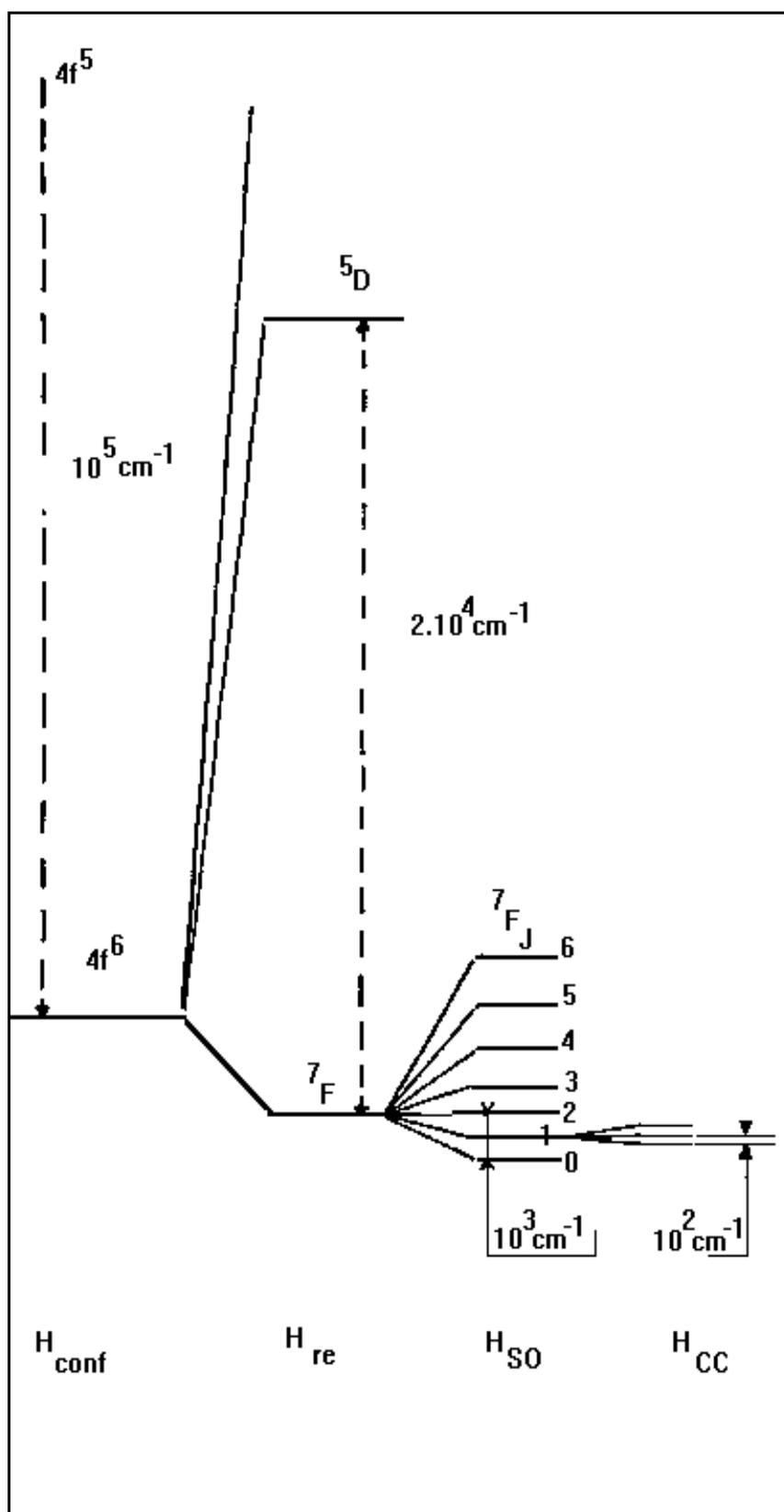


Figura 4.1. Valores aproximados das energias associadas aos diferentes Hamiltonianos que atuam na configuração $4f^6$ do íon Eu(III) .

4.3- Parâmetros cinéticos de luminescência

A intensidade da luminescência depende dos parâmetros cinéticos como: tempo de vida de estado excitado, τ , rendimento quântico de emissão, ϕ , e eficiência quântica, q . Comumente, os diferentes processos de decaimento são expressos em termos das constantes cinéticas: fosforescência (k_{Fosf}), fluorescência (k_{Fl}), conversão interna (k_{CI}) e cruzamento intersistema (k_{CIS}); que estão esquematizados na figura 4.2.

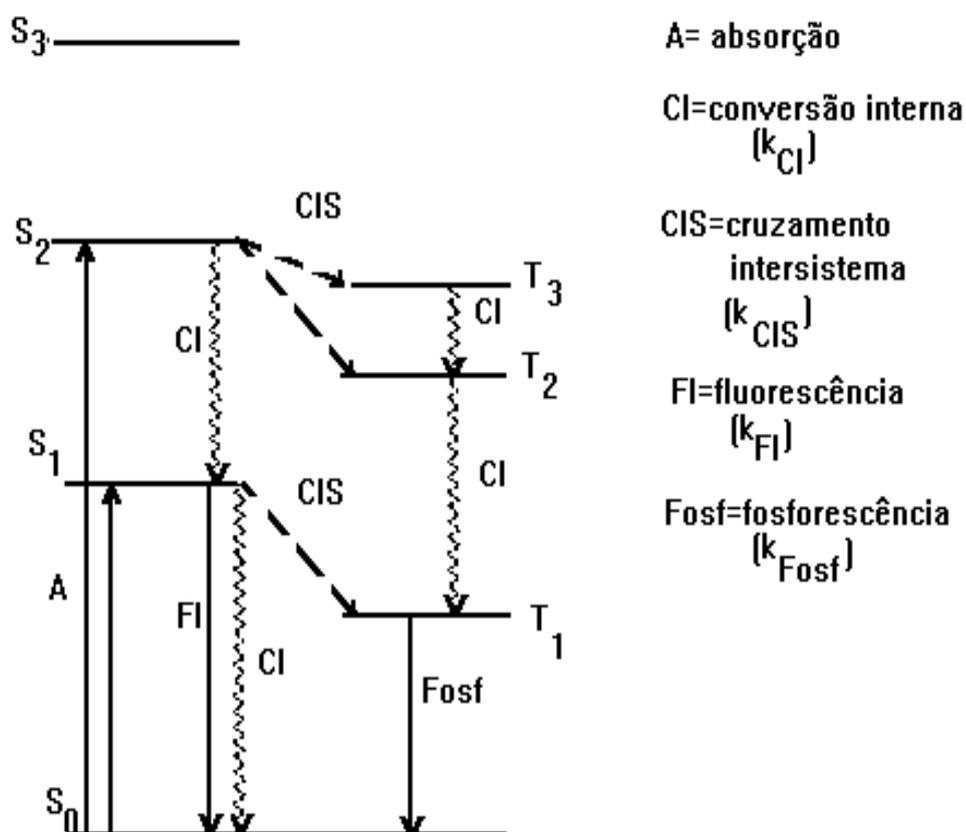


Figura 4.2. Processo luminescente em moléculas orgânicas incluindo a representação das constantes de velocidade de cada possível etapa.

4.3.1- Tempo de vida do estado emissor.

O tempo de vida do estado emissor é calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de

decrecimento da intensidade da emissão em função do tempo após cessada a excitação.

Então, se um estado excitado (j) possui uma população correspondente a N_0 (número de espécies no estado excitado; no tempo $t = 0$), e, cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental (i), através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$d \frac{N_j}{dt} = -k N_{j(0)} \quad (1)$$

ou

$$N_{j(t)} = N_{j(0)} e^{-k_j t} \quad (2)$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao número de moléculas no estado excitado, então, a equação (2) pode ser escrita como:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-k_j t} \quad (3)$$

e

$$k_j = \frac{1}{\tau_0} \quad (4)$$

onde:

$I_{j(t)}$ = intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = intensidade de emissão no tempo t=0

τ_0 = tempo de vida radiativo da transição, tempo de vida intrínseco

k_j = constante de velocidade do decaimento $j \rightarrow i$

O parâmetro τ_0 considera que o único processo de decaimento é o radiativo. As medidas experimentais de curvas de decaimento envolvem tanto os processos radiativos como os não radiativos indistintamente. Experimentalmente é, portanto, obtido o valor de τ e não τ_0 .

O tempo de vida de estado excitado é definido [11] como sendo igual ao recíproco da probabilidade total de despopulação do estado. As equações (5) e (6) expressam bem a distinção entre τ e τ_0 .

$$\tau = \frac{1}{k_{j\text{rad}} + k_{j\text{n-rad}}} \quad (5)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{k_{j\text{rad}}} \quad (6)$$

$k_{j\text{rad}}$ = constante de velocidade do processo de emissão

$k_{j\text{n-rad}}$ = soma das constantes de velocidade dos processos fotofísicos não radiativos referentes ao nível emissor

Para o decaimento de um estado emissor, experimentalmente se obtém uma curva expressa pela equação que segue:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-(1/\tau) \cdot t} \quad (7)$$

onde:

τ = tempo de vida medido ou tempo de vida médio; representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair 1/e da população original.

4.4- Transferência de energia

O fenômeno transferência de energia é extremamente importante nos processos fotoluminescentes, principalmente aqueles que envolvem íons terras raras.

A transferência de energia ocorre quando uma molécula, um íon, ou grupo de íons são excitados após absorverem determinada quantidade de luz, transferindo esta energia de excitação (ou parte dela) para um centro emissor.

No caso dos íons lantanídios este processo foi usado por [12] para tentar explicar a forte luminescência do íon $E_u(III)$ em complexos.

É possível, então, excitar os íons lantanídios indiretamente. Isto é feito inserindo no material uma molécula, outro íon ou um grupo de íons, que absorva fortemente a radiação excitante e, transfira esta energia aos íons lantanídios. Essa excitação indireta permite a obtenção de compostos fortemente luminescentes, o que não ocorreria caso a excitação fosse feita diretamente no íon lantanídeo, visto que as transições $4f \rightarrow 4f$ desses íons não são muito apropriadas para a absorção de radiação por serem transições proibidas.

O processo de transferência de energia pode ser representado simbolicamente através do esquema que segue:



O processo de transferência de energia pode ocorrer a partir da interação entre duas espécies diferentes numa matriz. No esquema tem-se a excitação de uma molécula, íon ou grupo de íons, o doador (D), levando-o a um estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental, a energia liberada é transferida para o sistema ativador (A) levando este a um estado excitado com emissão de luz [13].

A ocorrência deste processo está vinculada às diferenças de energia entre o nível fundamenta e excitado de D e de A (que deve ser bastante próximas) e à interação adequada entre os dois sistemas.

A transferência de energia pode ocorrer através da transferência radiativa, que envolve a emissão de um fóton de D e a subsequente reabsorção por A ou, através da transferência não-radiativa, pela interação entre os centros emissor e receptor.

O mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para o metal foi observado pela primeira vez por Weissman [14]. A figura 4.3 apresenta esquematicamente o mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor [15].

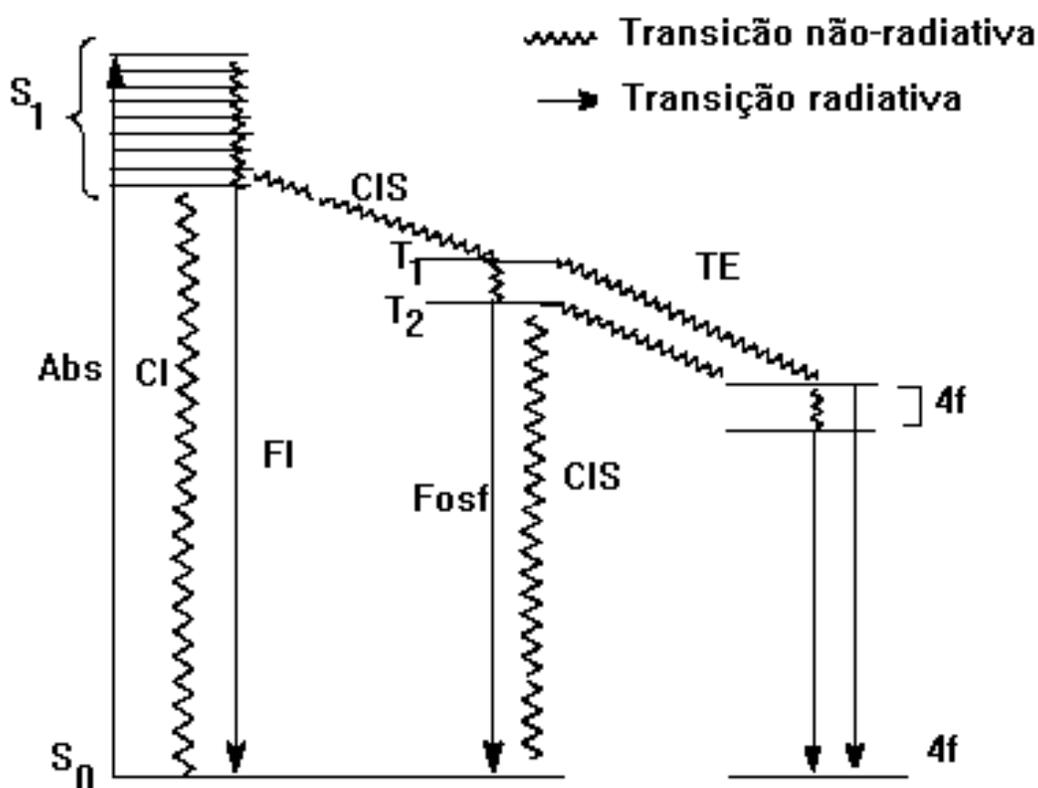


Figura 4.3. Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon metálico emissor.

A primeira etapa envolve a absorção (Abs) de energia pelo ligante, que é levado do estado fundamental singlete (S_0) para um estado excitado singlete (S_1). A molécula perde energia não radiativa até atingir o nível vibracional de menor

energia dentro do estado eletrônico singlete (S_1). A desexcitação deste estado pode ocorrer por: decaimento radiativo passando do S_1 para S_0 , processo denominado fluorescência (FI); decaimento não radiativo passando do estado S_1 para S_0 , mecanismo denominado de conversão interna (CI); ou passar para os estados tripletes do ligante (T_1 e T_2), denominado cruzamento intersistema (CIS). A desativação dos estados tripletes para o estado fundamental pode ocorrer via: mecanismo radiativo, denominado fosforescência (Fosf); ou mecanismo não radiativo, cruzamento intersistema (Cis). Pode ocorrer ainda a transferência de energia (TE) dos estados tripletes do ligante para níveis excitados do íon metálico que pode sofrer uma transição radiativa com emissão característica do centro emissor (4f-4f).

4.5- Os íons Eu^{3+} e Er^{3+}

O íon Eu^{3+}

A utilização do íon Eu^{3+} como centro emissor nos possibilita ainda a exploração da estrutura local onde se encontra o íon lantanídeo, uma vez que o íon Eu^{3+} se comporta como sonda estrutural. A atribuição das transições intra configuracionais 4f (onde temos para o íon Eu^{3+} $4f^6$) foi realizada com base na literatura [5]. O esquema abaixo, representando os níveis de energia do íon Eu^{3+} mostra com clareza as transições observadas nos espectros eletrônicos de emissão na região do visível. Temos então a emissão do nível excitado 5D_0 para o estado fundamental 7F_J , onde J varia de 0 a 6. Observa-se J=0,1,2,3 e 4 na região de 580 a 710nm.

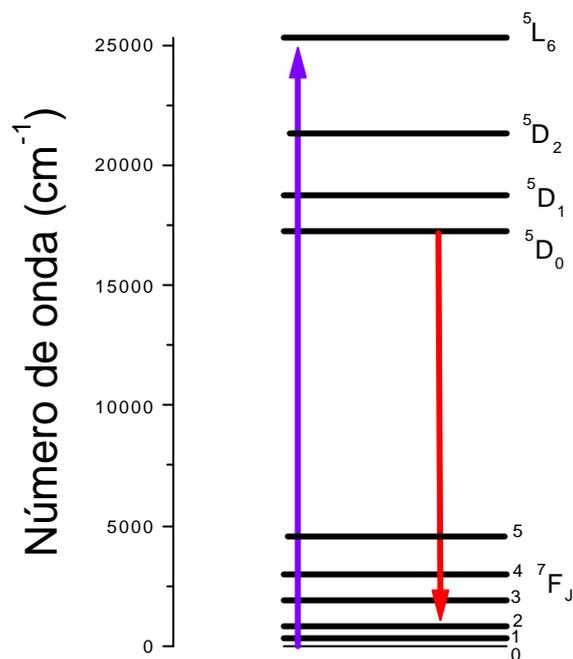


Figura 4.4. Diagrama de níveis de energia do íons Eu^{3+} .

O ion Er^{3+}

O íon Er^{3+} é um metal terra rara, que possui estrutura eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$. A camada parcialmente preenchida 4f é eletronicamente blindada pelas camadas $5s^25p^6$ da configuração Xe. A Figura mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} . É utilizado a notação de Russel-Saunders ${}^{2S+1}L_J$ para os níveis de energia, a qual exprime o momento angular total (J) de spin (S) e orbital (L).

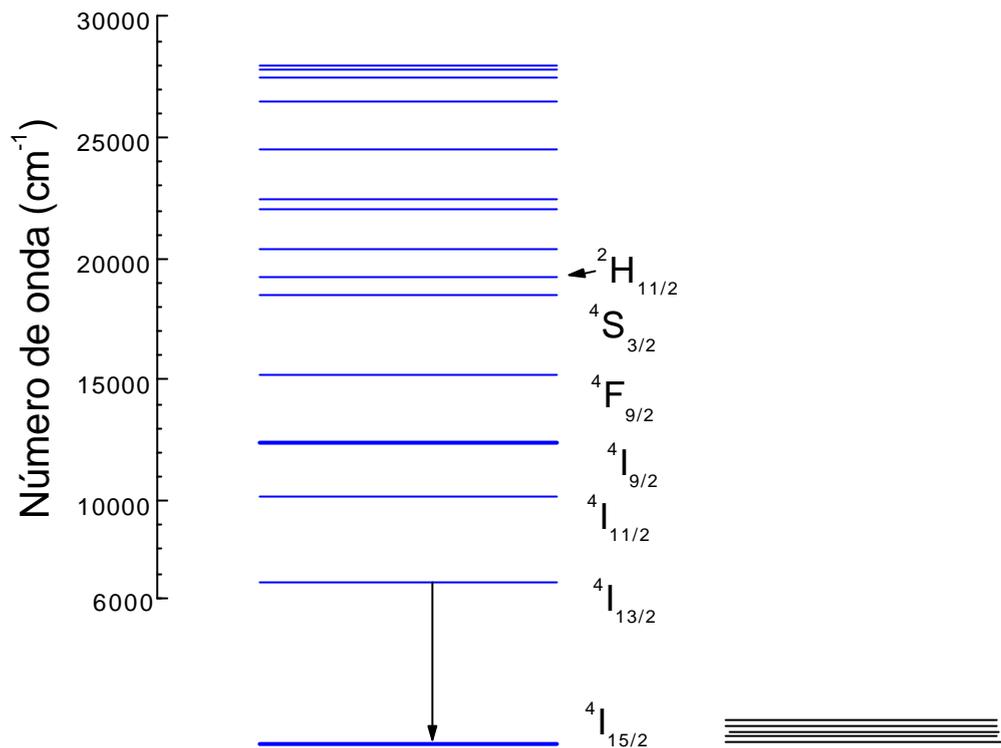


Figura 4.5. Níveis de energia do íon Er^{3+} livre (esquerda) e os componentes Stark originado da quebra da degenerescência quando o íon encontra-se em determinada matriz (direita).

No íon livre de Er^{3+} , as transições 4f são proibidas por paridade. No sólido, entretanto, a presença de átomos vizinhos perturba fracamente os estados 4f. As transições de dipolo elétrico se tornam permitidas devido à mistura de estados de paridade oposta dentro da configuração 4f. Devido ao efeito Stark, a degenerescência dos níveis é quebrada, ver figura 4.5. O número de componentes Stark dependerá do nível de energia e da simetria em que se encontra o íon lantanídeo. Adicionalmente a esta contribuição de dipolo elétrico forçado dependente da matriz, a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em $1,53\mu\text{m}$ tem considerável força de dipolo magnético a qual praticamente não varia com a matriz. O tempo de vida de emissão espontânea da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em $1,53\mu\text{m}$ em um sólido pode ser tão longo quanto 10ms.

A Figura ilustra o processo de amplificação óptica do sistema de três níveis do Er^{3+} . Inicialmente o Er^{3+} é excitado para níveis de energia mais altos que o estado $^4I_{13/2}$, em seguida ocorre um decaimento rápido para o estado metaestável $^4I_{13/2}$ via relaxação não radiativa. A emissão estimulada do estado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} pode causar a amplificação da luz em $1,53\mu\text{m}$. A luz amplificada devido as transições eletrônicas do íon Er^{3+} trabalha num esquema de laser de três níveis. A amplificação da luz num sistema de três níveis pode ocorrer somente quando mais da metade da população encontra-se no estado excitado (isto é $^4I_{13/2}$).

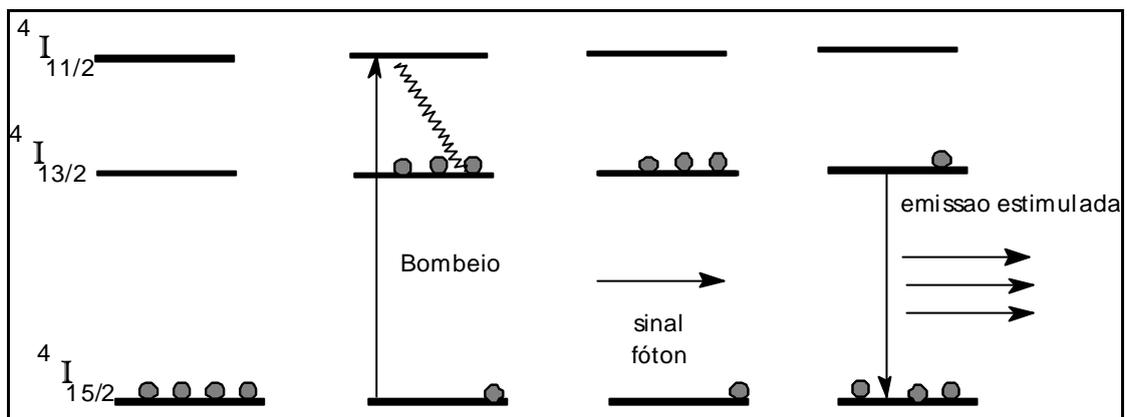


Figura 4.6. Uma ilustração do processo de amplificação no sistema laser de três níveis do Er^{3+} .

Processo de Supressão (“*Quenching*”) em amplificadores ópticos dopados com íons Er^{3+}

Basicamente dois processos de supressão apresentam grande influência na eficiência dos amplificadores ópticos guias de onda dopados com íons Er^{3+} , ambos relacionados com altos níveis de dopagem de íons lantanídeos.

O primeiro é a supressão por concentração. Em materiais com alta concentração de íons Er^{3+} , um íon Er^{3+} no estado excitado tem uma probabilidade de transferir energia a um átomo de Er vizinho (no estado fundamental) através de interação íon-íon. Este processo pode se repetir até que a transferência de energia ocorra para um Er^{3+} correlacionado a um defeito ou uma impureza, onde a energia pode, então, ser perdida na forma de decaimento não-radiativo.

O segundo caso, o qual se acredita ser o dominante do processo causando a ineficiência dos dispositivos guias de onda ativos dopados com íons Er^{3+} , que se trata de um processo co-operativo de conversão ascendente (figura 4.7). O processo de conversão ascendente é também devido a interações íon-íon do Er^{3+} . Através da alta concentração de íons Er^{3+} e alta inversão de população (do estado fundamental para o estado excitado), um íon Er^{3+} excitado pode transferir energia para um outro íon Er^{3+} no estado excitado passando este para um nível maior em energia. A Figura 4.7 representa o processo de conversão ascendente onde os íons Er^{3+} (nível excitado ${}^4I_{13/2}$) passam para um estado maior em energia- ${}^4I_{9/2}$. O íon Er^{3+} excitado para o nível ${}^4I_{9/2}$ apresenta alta probabilidade de decaimento até o nível ${}^4I_{13/2}$ via relaxação não radiativa. O resultado final do processo de conversão ascendente é que a população no estado excitado ${}^4I_{13/2}$ é fortemente reduzida e a eficiência da amplificação de luz em $1,5 \mu\text{m}$ através de emissão induzida conseqüentemente decresce fortemente.

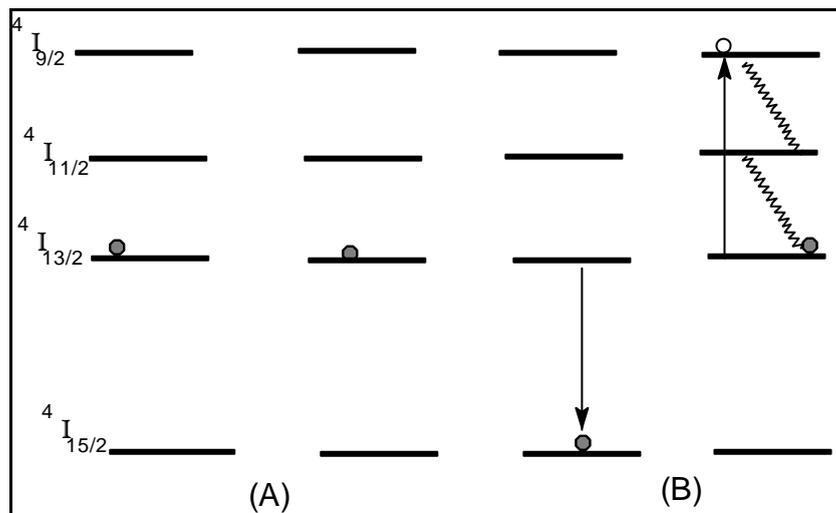


Figura 4.7. Uma ilustração do processo de supressão cooperativo de conversão ascendente para o íon Er^{3+} . O esquema representa a conversão ascendente que ocorre populando o nível ${}^4I_{13/2}$.

O processo de supressão por conversão ascendente é uma propriedade relacionada à matriz, uma vez que é causada por interações de Er^{3+} na matriz. Assim, a escolha de uma matriz eficiente para a emissão do íon Er^{3+} é uma parte crucial para o desenvolvimento de dispositivos de amplificação óptica guias de onda planar.

O íon Er^{3+} apresenta também na região do visível transições intra configuracionais. A Figura 4.8 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , onde as setas indicam algumas transições observadas na região do verde.

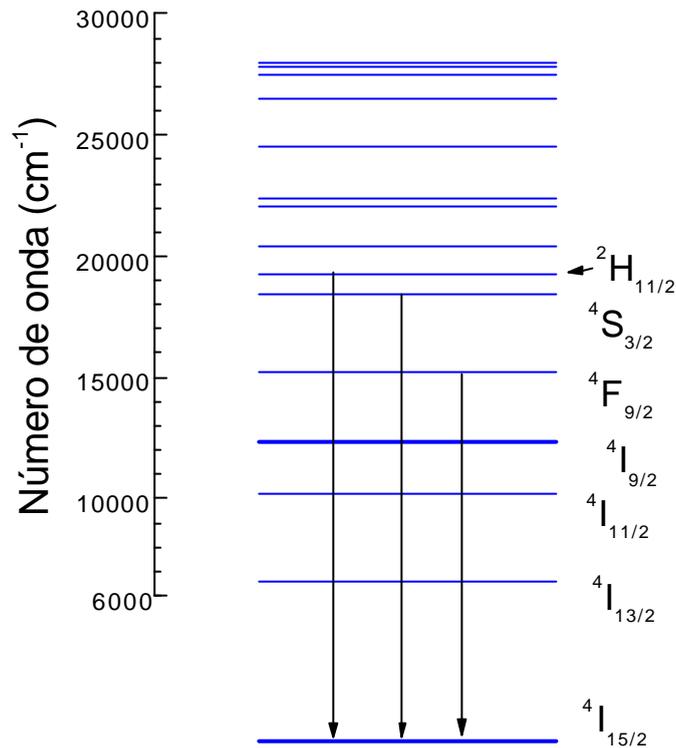


Figura 4.8. Diagrama de níveis de energia de Er^{3+} . As setas indicam a emissão na região do visível para este íon.

Processo de conversão ascendente no visível também ocorre. A Figura 4.9 mostra os diferentes mecanismos que podem levar ao processo de conversão ascendente: processo envolvendo dois fótons e processo envolvendo dois íons.

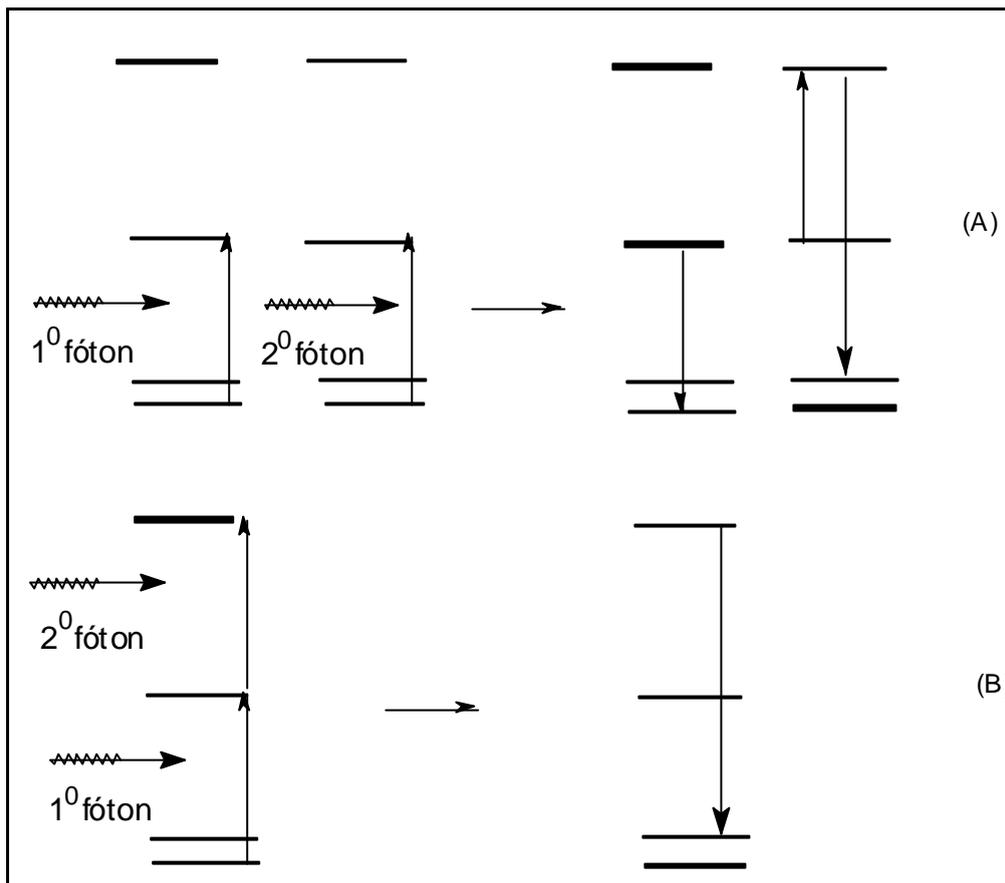


Figura 4.9. Processo de conversão ascendente do íon Er^{3+} .

Matriz para o íon Er^{3+}

Fibras ópticas usadas para amplificadores são basicamente materiais de sílica dopada com íons Er^{3+} . Al é usado como codopante na fibra para aumentar a solubilidade dos íons Er^{3+} na matriz vítrea.. Além disso, uma larga escolha pode ser feita, através de um balando entre concentração de Er na fibra e o comprimento da fibra. Foi mostrado que amplificadores eficientes de fibras ópticas dopados com íons Er^{3+} podem ser desenvolvidos com uma concentração de 10^{18} ions/cm³ e 10 metros de fibra.

Para dispositivos guias de onda planar, o caminho óptico é limitado a poucos centímetros e então a concentração de Er deve ser 100 vezes mais alta que aquela usada nas fibras ópticas. Felizmente, para os guias de onda planar, a escolha da matriz abrange um número de materiais bem maior que no caso da fibra. Até agora, materiais cristalinos e amorfos foram explorados incluindo sílica codopada com Al/P vidros óxidos multicomponentes, Al_2O_3 ,

LiNbO_3 , Y_2O_3 , vidros fosfatos, etc., os diferentes materiais são produzidos por diferentes técnicas[16].

A escolha de uma boa matriz deve seguir alguns critérios com: boa transparência óptica, alta solubilidade de íons lantanídeos na matriz, tempo de vida de emissão alto (ms), preparação fácil e reprodutível e compatibilidade de índice de refração com fibras ópticas.

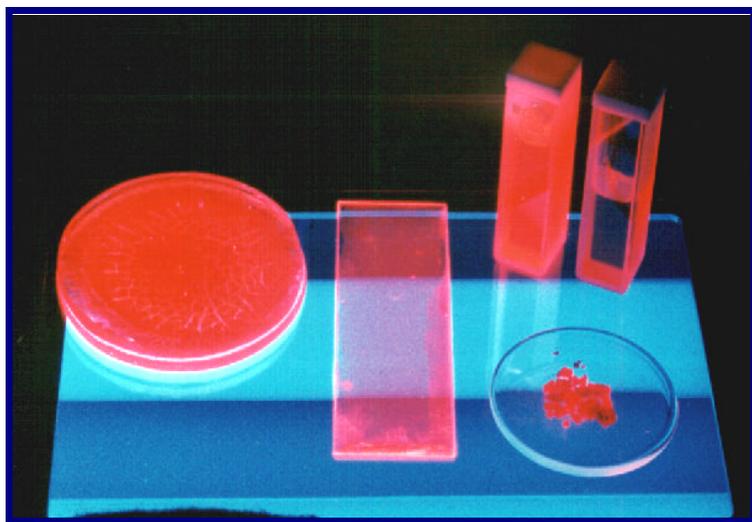
4.7-Referências Bibliográficas

- [1] MOELER, T. The Chemistry of the Lanthanides. New York: Reinhold Publ. Coop. , 1963.
- [2] THOMPSON, L.C. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. North Holland Publishing Company, 1978, cap. 25.
- [3] WYBOURNE, B.G. Spectroscopic properties of Rare earth. New York: Interscience, 1965.
- [4] RIBEIRO, S.J.L. Alguns Aspectos Estruturais em Vidros dos Sistemas Binários PbF_2-GeO_2 , $PbO-GeO_2$ e nos vidros $1PbF_2.1,2SiO_2$ e $1PbO.1,2SiO_2$. Tese de doutoramento, UNESP, Araraquara, 1992.
- [5] JUDD, B.R. Operators Techniques in Atomic Spectroscopy. New York: McGraw Hill, 1963, 8.
- [6] PRATHER, J.L. Atomic Energy Levels. NBS Monography 19, 1961.
- [7] BETHE, H.A. *Ann. Physik*, v.3, p. 133, 1929.
- [8] MALTA, OL. *Chem. Phys. Lett.*, v.88, p. 353, 1982.
- [9] JUDD, B.R. *Phys. Rev.*, v.127, p. 750, 1962.
- [10] OFELT, G.S. *J.Chem. Phys.*, v.37, p.511, 1962.
- [11] PORTER, G.B. Concepts of Inorganic Photochemistry. New York: Wiley-Interscience Publications, 1975, p.439.
- [12] SINHA, S.P. Europium. New York: Springer-Verlag, 1967.
- [13] REISFELD, R. *Structure and Bonding*. V.13, n.8, p. 53, 1973.
- [14] WEISSMAN, S.I. *J. Chem. Phys.*, v.10, p.214, 1942.
- [15] ROSA, I.V.R. Estudo de transferência de energia $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos $[Eu(phen)_2]^{3+}$ e $[Eu(bpy)_2]^{3+}$ e $[Eu(bfa)_3]$ suportados nas zeólitas NH_4Y . Tese de doutorado, UNESP, Araraquara, 1995.
- [16] YAN, Y. Optical Waveguide Amplifiers Based on Er-doped Phosphate Glasses. Thesis, Universiteit Eindhoven, Holland, 1997.

Parte 2: Experimental

Materiais à base de SnO₂

Nanopartículas, Suspensões coloidais, Filmes foto, eletroluminescentes e guias de onda planar



Capítulo 5

Óxido de Estanho

Nanopartículas, suspensões coloidais, Filmes foto, eletroluminescentes e Guia de onda.

5.1- Apresentação

Materiais à base de SnO_2 apresentam grande potencial de aplicação em varias áreas como eletrodo transparente para dispositivos fotoquímicos, sensores de gases, membranas para filtrações especiais.

Devido à sua estabilidade química frente a corrosão (em meios extremamente ácidos ou básicos), o SnO_2 é utilizado como material básico de cadinhos para fabricação de vidros especiais. Cerâmicas de SnO_2 são ainda empregadas comercialmente como sensores seletivos de gases em aparelhos eletrodomésticos, bem como no controle da emissão dos produtos de combustão de veículos automotores. Geralmente esses materiais apresentam porosidade, que pode ser controlada [1-4], sendo extremamente importante na preparação de camadas delgadas porosas usadas como membrana para filtrações [5,6].

Materiais à base de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} apresentam propriedades de emissão de luz quando excitados com elétrons de baixa energia (LEE-low energy electron). Na década de 80, varias patente [7-20] foram registradas sobre os materiais à base de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} para utilização como fósforos emissores de luz na região espectral correspondente ao vermelho, laranja e ainda em conjunto com outros fósforos emissores abrangendo uma região maior do visível [14-15,19,20].

O processo sol-gel foi usado para preparar materiais à base de SnO_2 puro [3,4] e dopados com íons Eu^{3+} [21-23] e a evolução estrutural do sistema na rota experimental desde a obtenção do sol até o xerogel foi investigada utilizando-se o íon Eu^{3+} como sonda estrutural.

5.2-Experimental

Nanocristalitos: Metodologia

5.2.1- Preparação dos pós

No desenvolvimento de técnicas de síntese de cerâmicas avançadas é de fundamental importância o controle de alguns dos parâmetros de síntese como a elevada pureza química, cristalinidade, homogeneidade, estado de agregação do pó, distribuição do tamanho de partículas, possibilidade de redispersão em determinado solvente. Sem dúvida entre os diversos métodos existentes aqueles que utilizam soluções como precursores parecem ser os mais promissores [24]. Basicamente partindo-se de precursores moleculares as etapas do processo incluem nucleação e crescimento até a obtenção de partículas de dimensões nanométricas [5,24-28]. O problema aqui é que em sistemas nanoparticulados a minimização da energia livre de superfície ocorre pela aglomeração das partículas menores o que leva a produtos com propriedades indesejáveis como distribuição larga de tamanhos e não redispersibilidade. Este processo de aglomeração pode ser evitado pelo ajuste da energia livre de superfície com a modificação da superfície das partículas durante os processos de precipitação e controle de crescimento de cristais. Evita-se assim a aglomeração entre as partículas, permitindo ao mesmo tempo a obtenção de determinado tamanho das mesmas.

Uma forma de se conseguir este controle envolve a utilização de técnicas de microemulsões água/solvente orgânico limitando-se o volume de reação em escalas nanométricas. O método alternativo, utilizado neste trabalho envolve a modificação in situ da superfície das partículas no momento de sua formação. A utilização de "surfactantes" (do inglês "surface active") é apropriada neste caso onde a energia livre de superfície é reduzida pela interação do modificador de superfície com a superfície da partícula gerada no processo. A presença do surfactante vai promover forças estéricas repulsivas entre as partículas evitando a aglomeração através de forças de van der Waals e facilitando consequentemente a redispersão [24]. A metodologia descrita aqui para o óxido de estanho foi desenvolvida por [5]

utilizando amidas cíclicas como a caprolactama como modificador de superfície. O diagrama abaixo mostra a rota experimental utilizada

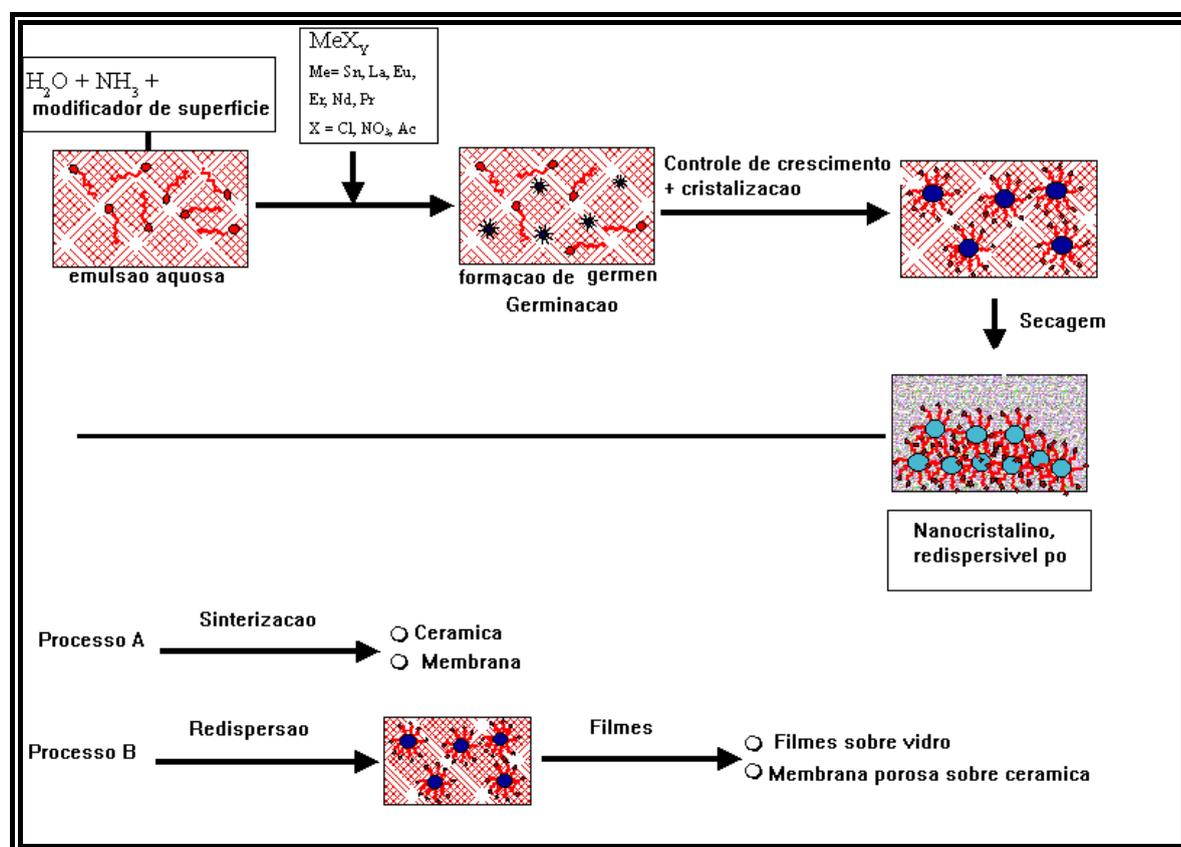


Figura 5.2.1. Processo da preparação de nanopartículas e filmes nanoestruturados [5,27].

Uma solução etanólica de cloreto de estanho (IV) contendo até 10% em mol de Eu^{3+} (solução aquosa de cloreto de európio, pH = 3-4) foi adicionada a uma solução aquosa de NH_4OH contendo 10% em peso de 6-caprolactama, utilizado como agente modificador de superfície. As suspensões preparadas foram então refluxadas a $90^\circ C$ durante 3 horas. Os pós resultantes foram isolados por centrifugação, lavados com água várias vezes para eliminação de excesso de base e cloreto e então secos a $60^\circ C$.

5.2.2. Técnicas de Caracterização:

A caracterização dos pós isolados foi realizada através das seguintes técnicas :

Difração de raios X:

Foram obtidos difratogramas de raios X dos compostos, pelo método do pó, no intervalo de 5 a 70° usando radiação α do cobre usando um aparelho Siemens D-500. A partir dos valores de intensidade de difração de raios X e posição dos picos (2θ), foi realizado o cálculo das distâncias interplanares $d_{h,k,l}$ e intensidade relativa dos picos, permitindo a identificação da fase cristalina. Através da largura dos picos (após correção com um padrão de difração) fez se uso da formula de Scherrer [3] para cálculo de tamanho de cristalito

Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:

Foram obtidos os espectros dos pós, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Foi utilizado um espectrofotômetro Bruker, utilizando pastilha de brometo de potássio.

Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG):

As medidas foram obtidas usando alumina como padrão e ainda como material base dos cadinhos, atmosfera de ar, velocidade de aquecimento 10°C/min até 1200°C.

Espectroscopia de luminescência:

Espectros de emissão e excitação de todos os compostos (pós, suspensões coloidais e filmes) foram obtidos e analisados. Os aparelhos utilizados foram: Espectrofotômetro de fluorescência HITACHI, F-3010, usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe de 150W e monocromador simples (excitação e emissão) e fotomultiplicadora como detector, no Institut für Neue Materialien e Fluorimetro SPEX, Fluorolog F2121 lâmpada de Xe de 450W e monocromador duplo modelo 1680, fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

5.2.3- Preparação das Suspensões coloidais

Os pós contendo até 2% em mol de Eu^{3+} e Er^{3+} , redispersa totalmente em meio aquoso alcalino, $\text{pH} > 8$. Suspensões coloidais estáveis transparentes foram preparados até 40% em peso de nanopartículas em água ($\text{pH} = 12$) usando como base hidróxido de tetrametilamônio.

5.2.4-Técnicas de Caracterização:

Espalhamento Quasi-elástico de luz:

Com o objetivo de medir a distribuição de tamanho das partículas, foi utilizado um instrumento Brookhaven. Laser em 543nm e fotomultiplicadora como detector. Maiores detalhes são encontrados no apêndice II.

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias eletrônica de transmissão de alta resolução, em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

5.2.5-Filmes: deposição e tratamento térmico

Os filmes foram depositados sobre substratos de borosilicato e quartzo usando spin-coating. Os substratos foram tratados quimicamente para eliminação de qualquer impureza na superfície bem como ativá-la para melhor adesão do filme. Para isto utilizou-se uma solução aquosa de HF (5%) e HNO_3 (5%) onde os substratos permaneceram 1 minuto submersos, em seguida lavados com água e secos.

Filmes otimizados sem trincas foram obtidos utilizando uma concentração de 26% em peso da suspensão coloidal de SnO_2 puro e dopados até 2 mol % Eu^{3+} e Er^{3+} , a uma velocidade final de 2500 rpm durante 15 segundos. O tratamento térmico dos filmes foi realizado em 500, 550 e 600°C durante 30, 45 e 60 minutos.

A deposição de duas ou mais camadas foi realizada sempre com tratamento térmico intermediário entre as deposições, ver esquema na figura 5.2.2. As etapas durante a deposição podem ser vista no apêndice IV, bem como os principais problemas que surgem em decorrência desta metodologia.

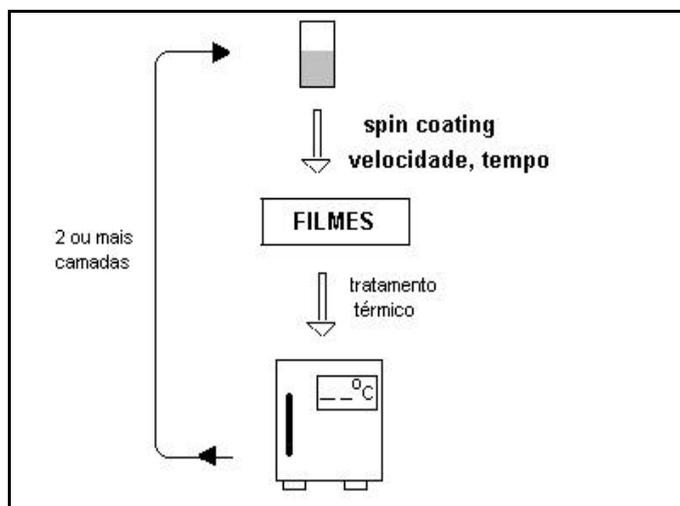


Figura 5.2.2. Esquema da deposição e tratamento dos filmes com varias camadas.

5.2.6- Caracterização:

Perfilometria:

A espessura dos filmes foi medida por um perfilômetro de superfície Tencor P10, gráficos em 2D e 3D.

Espectroscopia de transmissão e reflectância:

Espectros de transmissão e reflectancia foram obtidos, na região de 200 a 3000nm, usando um espectrofotômetro Cary 5 – UV-VIS-NIR, Varian.

Espectroscopia eletrônica de emissão:

Espectros de emissão e excitação de todos os compostos (pós, suspensões coloidais e filmes) foram obtidos e analisados. Os aparelhos utilizados foram: Espectrofotômetro de fluorescência HITACHI, F-3010, usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe de 150W e monocromador simples (excitação e emissão) e fotomultiplicadora como detector, no Institut für Neue Materialien e Fluorimetro SPEX, Fluorolog F212I lâmpada de Xe de 450W e monocromador duplo modelo 1680,

fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias eletrônica de transmissão de alta resolução, em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

Difração de raios X :

Foram obtidos difratogramas de raios X dos compostos, no intervalo de 5 a 60° usando radiação $\text{K}\alpha$ do cobre usando um aparelho Siemens D-500.

Espectroscopia m-line

Foram realizadas medidas em três comprimentos de onda 543,5nm, 632,8 (lasers de He-Ne) e 1550nm (laser de diodo), usando equipamento da Metricon, modelo 2010, com polarização em TE e TM. Prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho foi equipado com detectores de Si e Ge para coletar luz na região do visível e infravermelho próximo respectivamente. A resolução na determinação dos ângulos foi de 0,0075°. O equipamento contém ainda fibra óptica para medir atenuação. Maiores detalhes do método encontram-se no apêndice.

Atenuação

Foi realizada medida através do acessório descrito no apêndice I, usando fibra óptica.

5.2.7-SnO₂ dopados com íons Eu³⁺.Compostos altamente luminescentes

Preparação de dispersão coloidal contendo b-dicetona na superfície

Soluções etanólicas de β-dicetona (BFA-benzoiltrifluoroacetona; TTA tenoiltrifluoroacetona) foram adicionadas às suspensões coloidais estáveis transparentes (20% em peso de nanopartículas de SnO₂:1mol% Eu³⁺ em água, pH = 12 usando como base hidróxido de tetrametilamônio). As quantidades adicionadas foram equimolares e calculadas para a concentração total de európio presente, onde a razão BFA:Eu variou de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 e excesso de BFA. Ou TTA

5.2.8- Técnicas de Caracterização:

Espalhamento quasi-elástico de luz

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Espectroscopia eletrônica de emissão :

Os aparelhos utilizados foram: Fluorímetro HITACHI, usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe e monocromador simples (excitação e emissão), no Institut für Neue Materialien e Fluorímetro SPEX, Fluorolog F2121 lâmpada de Xe de 450W e monocromador duplo modelo 1680, fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. Através da espectroscopia eletrônica de excitação e emissão foi possível um estudo sistemático da ligação de BFA aos íons de Eu³⁺ presentes na superfície da partícula de SnO₂.

5.3-Resultados e Discussão

Nanopartículas, suspensões coloidais e filmes de Óxido de Estanho



Tamanho de cristalito e Dispersão

A preparação de óxido de estanho (puro e dopado com íons terras raras, Eu^{3+} e Er^{3+}) utilizando a metodologia de precipitação não convencional [5,24-27], resultou na obtenção de um material cristalino, nanoestruturado, além de ser totalmente redispersável em meio aquoso.

Os modificadores de superfície usualmente utilizados são moléculas orgânicas que se ligam a espécies aniônicas ou catiônicas presentes na superfície. A estabilidade coloidal através da adição de polímeros tem sido descrita por vários autores, como por exemplo Hirtzel [28] que descreve os vários aspectos dos sistemas coloidais e respectiva estabilização.

Os pós dopados preparados neste trabalho com até 2% em mol de íons lantanídeos são totalmente redispersáveis em água $\text{pH} > 8$. A figura 5.3.1. apresenta o diâmetro médio das nanopartículas das suspensões coloidais, medido através de espalhamento quasi-elástico de luz (ver apêndice II). O tamanho das partículas contendo íons Eu^{3+} é aproximadamente 3,0 e 3,5nm. Em concordância com esses resultados estão as análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, mostrando ainda a ausência de agregados entre as partículas formadas. Ambos resultados encontram-se sumarizados na figura 5.3.1. Não foi observada variação do diâmetro médio das nanopartículas em função da concentração de Eu^{3+} , no entanto foi encontrado diâmetro médio maior para nanopartículas sem dopagem. Este efeito de diminuição do tamanho de cristalito tem sido estudado por alguns autores [4] sendo demonstrado que a presença do dopante acima de determinadas concentrações promove a presença do íon na superfície impedindo o crescimento do cristalito, como é o caso do íon cobre estudado por Brito[4].

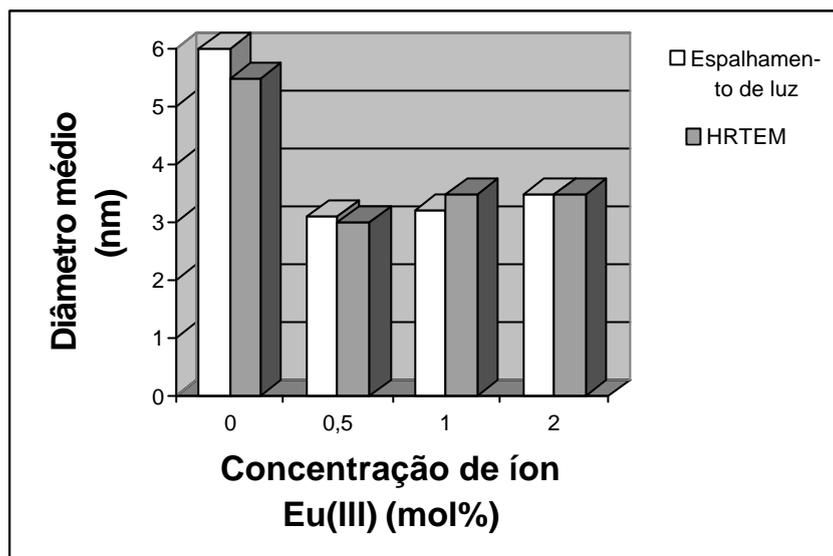


Figura 5.3.1. Diâmetro médio das nanopartículas de SnO_2 em função da concentração de íon lantanídeo dopante.

Uma distribuição de tamanhos típica deste sistema é mostrado na figura 5.3.2., resultado de uma análise por espalhamento de luz de uma suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 2% em mol de íons Eu^{3+} . Uma distribuição de tamanhos relativamente fina variando de 1 a 10 nm (valor médio 3nm) é observada. Na Figura 5.3.3 encontra-se a distribuição de tamanhos de nanopartículas da suspensão coloidal de óxido de estanho puro.

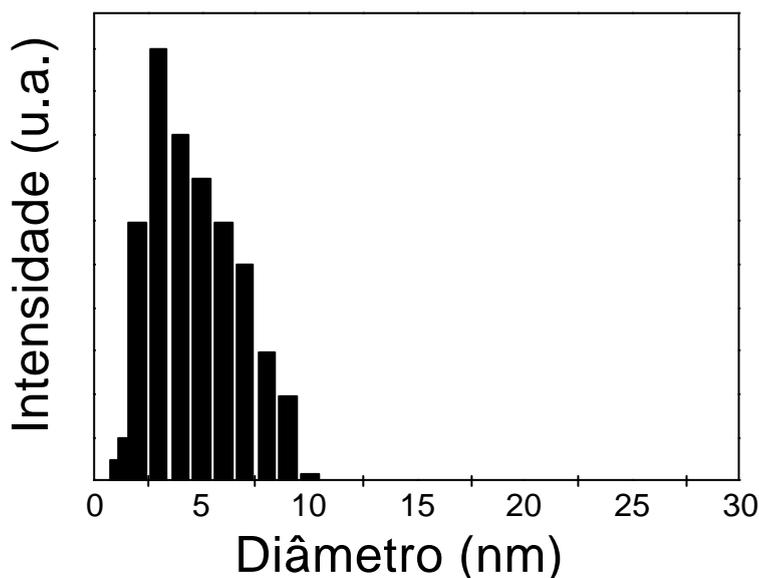


Figura 5.3.2. Distribuição de tamanhos de nanopartículas de SnO_2 dopadas com 2% em mol de íons Eu^{3+} .

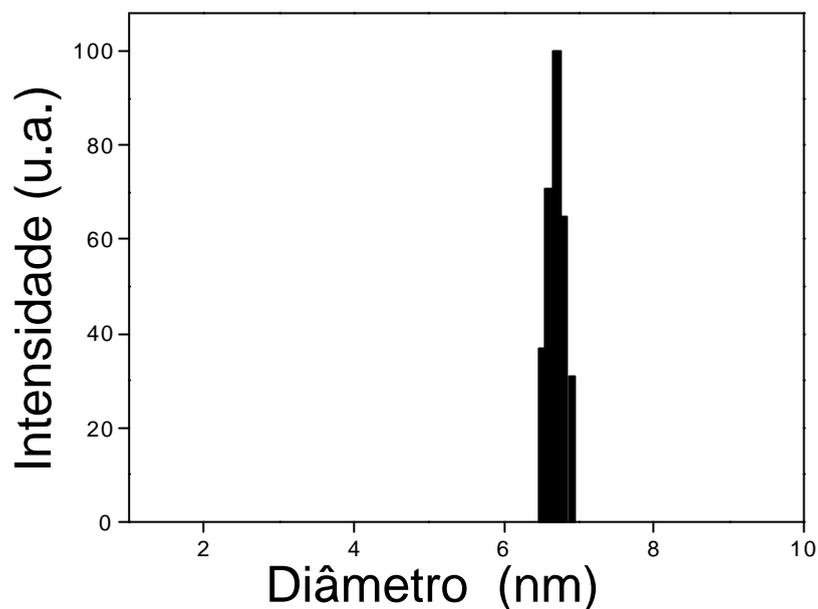


Figura 5.3.3. Distribuição de tamanhos de nanopartículas de SnO₂ (suspensão coloidal em água pH=13).

Para concentrações de Eu³⁺ maiores (5-10mol%) os pós não se apresentam mais redispersáveis e agregados entre 30-100nm são observados. A presença do íon lantanídeos em excesso na superfície da partícula pode estar desfavorecendo a presença de grupo hidroxilas terminais na superfície dos nanocristalitos e desta forma impedindo a ligação da caprolactama a estes grupos.

A Tabela 5.3.1. descreve resumidamente as concentrações (% em mol) de íons Eu³⁺ e Er³⁺ utilizadas na síntese de SnO₂ dopados e algumas propriedades observadas com relação ao tamanho de partícula e redispersão.

Tabela 5.3.1. Propriedades de pós nanocristalinos sintetizados.

Material	Dopagem (mol%)	Propriedades	Fase cristalina
SnO ₂	Sem dopagem	² Tamanho de partícula:6-7 nm	SnO ₂
	0,1-1 Eu ³⁺	² Tamanho de partícula:3-6 nm	Estrutura cassiterita
	2 Eu ³⁺	² Agregado : não observado	
	5 a 10 Eu ³⁺	^{1,2} Tamanho de partícula:2-10nm	
		¹ Agregado: não observado	
		¹ Tamanho de partícula <10 nm	
		² Agregado: 30 - 100 nm	

¹Resultado através de microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

²Resultado através de espalhamento quasi-elástico de luz.

A síntese de óxido de estanho sem a presença do modificador de superfície foi realizada segundo o método descrito por Brito e colaboradores[7]. As curvas multimodais de distribuição de tamanho de partícula, obtidas por espalhamento de luz dos sóis, mostram duas famílias onde o diâmetro médio efetivo são 7,0 e 30nm respectivamente. Isto indica a presença de aglomerados de 30nm, cuja formação é evitada quando aos modificadores de superfície estão presentes. Comprovando assim, a eficácia e presença da modificação da superfície neste sistema.

Estrutura cristalina

As Figuras 5.3.4 e 5.3.5 mostram imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Na Figura 5.3.4 pode-se observar a presença de nanocristalitos, da ordem de 2 a 3 nm do SnO₂ dopado com íons Eu³⁺ depositado sobre a grade de cobre.

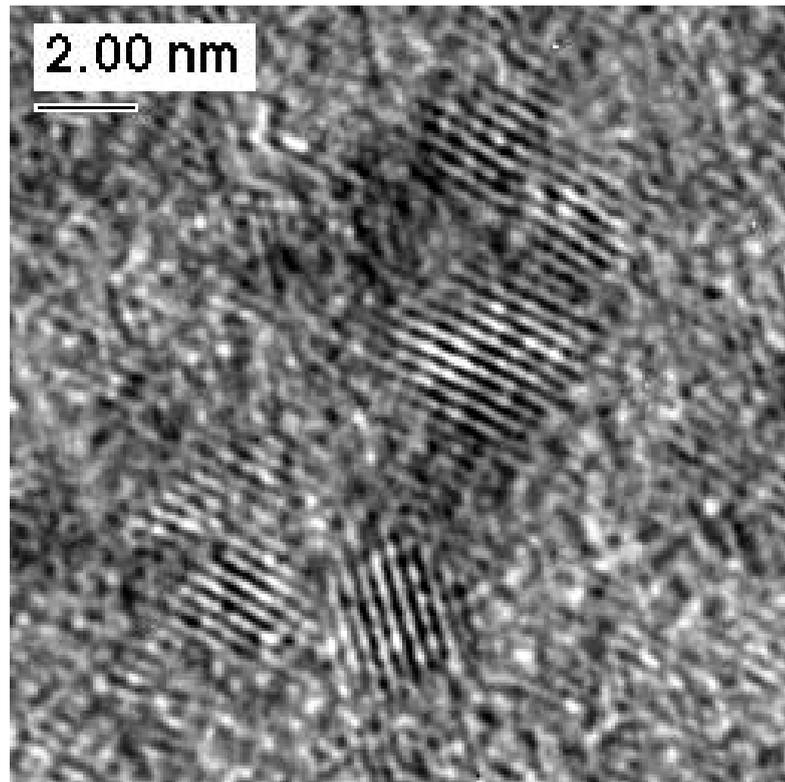


Figura 5.3.4. Micrografias da suspensão coloidal de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} .

O tamanho das partículas observado por esta técnica são coerentes com as curvas multimodais de distribuição de tamanhos de partículas realizadas por espalhamento de luz. A Figura 5.3.5 mostra uma expansão da área onde se encontra um nanocristalito. Pode ser observado claramente na imagem os espaçamentos interplanares presentes no cristalito.

A distância interplanar foi então medida apresentando espaçamentos de $3,45\text{\AA}$ tornando-se possível a identificação da fase cristalina juntamente com análise de difratometria de raios X.

O espaçamento corresponde ao $d(110)$ da estrutura cassiterita, resultado este coerente com a difração de raios X do pó.

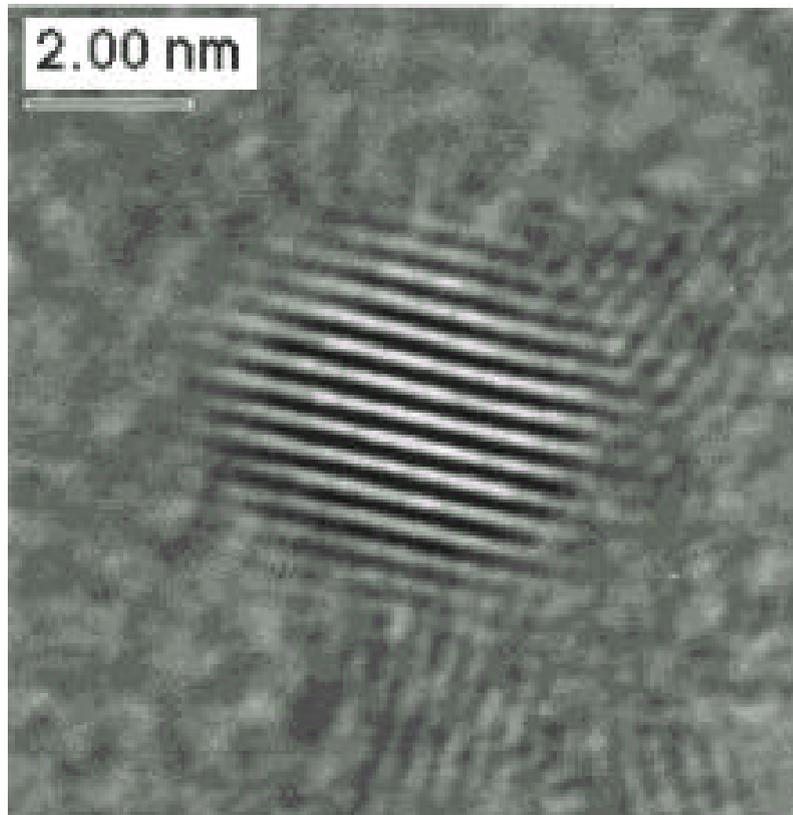


Figura 5.3.5. Micrografias da suspensão coloidal de SnO₂ dopados com íons Eu³⁺.

A ausência de aglomerados maiores pode ser perfeitamente observada nas imagens apresentadas nas figuras 5.3.6 e 5.3.7. As imagens são referentes ao pó SnO₂ dopado com íons Eu³⁺ e representativas da série em estudo. Novamente aqui são observados nanocristalitos de 2 a 3 nm.

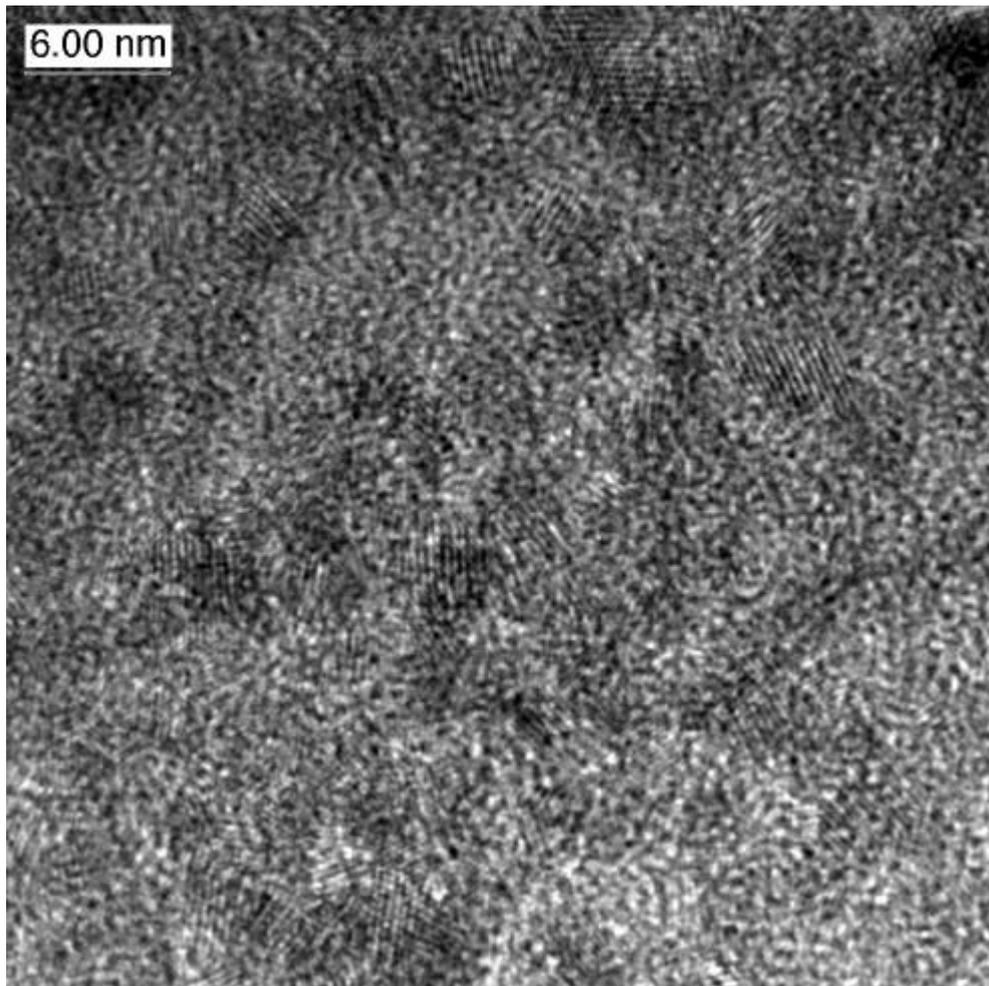


Figura 5.3.6. Micrografias da suspensão coloidal de SnO₂ dopados com íons Eu³⁺.

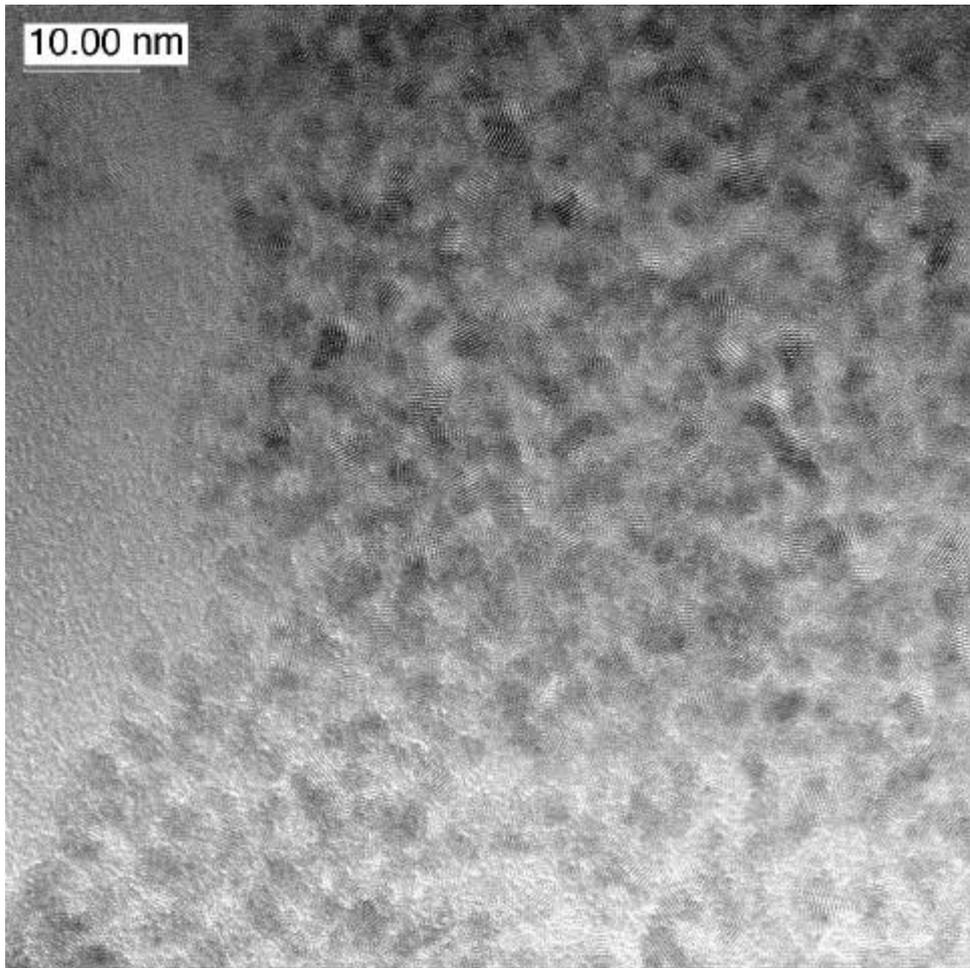


Figura 5.3.7. Micrografias da suspensão coloidal de SnO₂ dopados com íons Eu³⁺.

Os difratogramas de raios X dos compostos SnO_2 dopados com Eu^{3+} , seco a temperatura ambiente, são mostrados na figura 5.3.8. A, e pode ser observado que os cristalitos possuem estrutura cassiterita. O tamanho de cristalito foi calculado para os picos (110), (101) e (211) usando a fórmula de Sherer, apresentando um valor médio de 3,0 nm.

A fórmula de Sherer relaciona o tamanho de cristalito à largura do pico de difração usando determinado comprimento de onda de radiação. Para valores absolutos de tamanho de cristalito, a largura dos picos difratados deve ser corrigida quanto ao sistema (fendas, detectores, etc) usando um padrão e obtendo assim, constantes de correção.

Não foi observada variação do tamanho de cristalito com a concentração de Eu^{3+} . Um aumento no tamanho de cristalito é observado quando tratados a 400 e 600°C durante 2 horas, demonstrado na figura 3.8.B e 3.8.C, sendo os valores calculados 8 e 10 nm respectivamente.

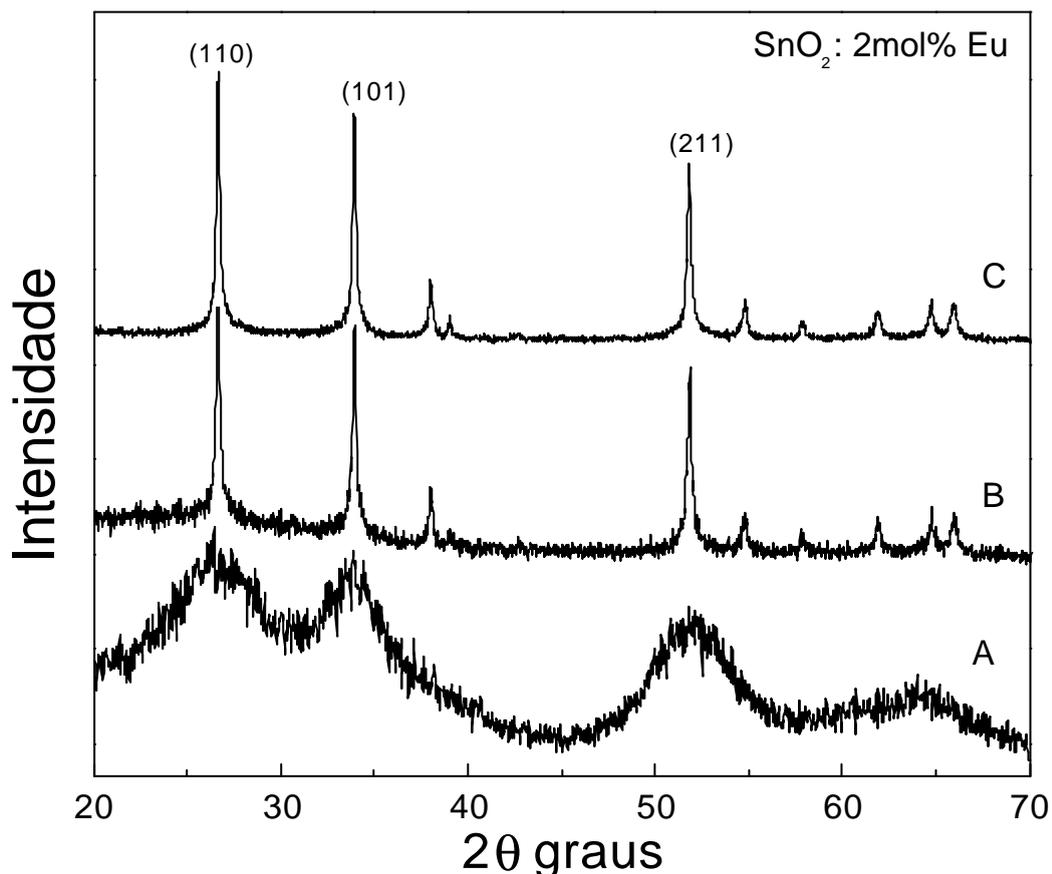


Figura 5.3.8. Difratogramas de raios X do composto SnO_2 dopado com 2 % em mol de Eu^{3+} , (A) seco à temperatura ambiente, (B) tratado a 400°C e (C) tratado a 600°C.

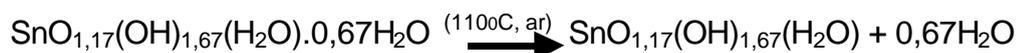
As medidas de espalhamento quasi-elástico de luz estão em concordância com o tamanho de cristalito calculados pela fórmula de Sherer para os compostos em estudo.

Análise Térmica

A Figura 5.3.9. mostra as curva de perda de massa (TG) e DTA (análise térmica diferencial) para o composto SnO₂ sem a modificação da superfície. A curva termogravimétrica deste composto é similar àquela encontrada por Brito[4] para pós compactados à base de SnO₂ obtidos via sol-gel, usando como precursor o sal cloreto de estanho.

Segundo Brito[4] a primeira perda de massa acontece até 110°C, atribuída a perda de água adsorvida (cerca de 6,8%), que é acompanhado por uma pequena retração (1%). Brito[4] observa ainda uma perda de massa contínua em três etapas, entre 110 e 450°C. Estas etapas são verificadas igualmente na curva de retração linear. As transformações envolvidas em cada etapa podem ser descritas pela seqüência de reações:

Região I



Região II



Região III



onde os coeficientes estequiométricos foram calculados a partir das perdas de massa correspondentes a cada etapa.

Resultados análogos aos descritos acima são encontrados para o composto SnO₂ sem a modificação da superfície.

Na figura 5.3.9. a curva termogravimétrica (A) apresenta associado à primeira perda de massa um o pico endotérmico na curva DTA (B). Esta perda é associada à saída de moléculas de água adsorvida (105°C), como proposto acima. Na seqüência temos a saída de grupos hidroxilas em duas etapas consecutivas: na região de 180 a 300 e 300 a 370°C, que podem ser atribuídas as regiões II e III.

Notamos ainda que as perdas referente às moléculas de água adsorvida e dos grupos hidroxilas presentes na superfície dos nanocristalitos ocorre de maneira distinta se compararmos com os compostos contendo a caprolactama.

Não são observados nenhuns picos exotérmicos acima de 300°C, característicos de processo de decomposição de moléculas orgânicas.

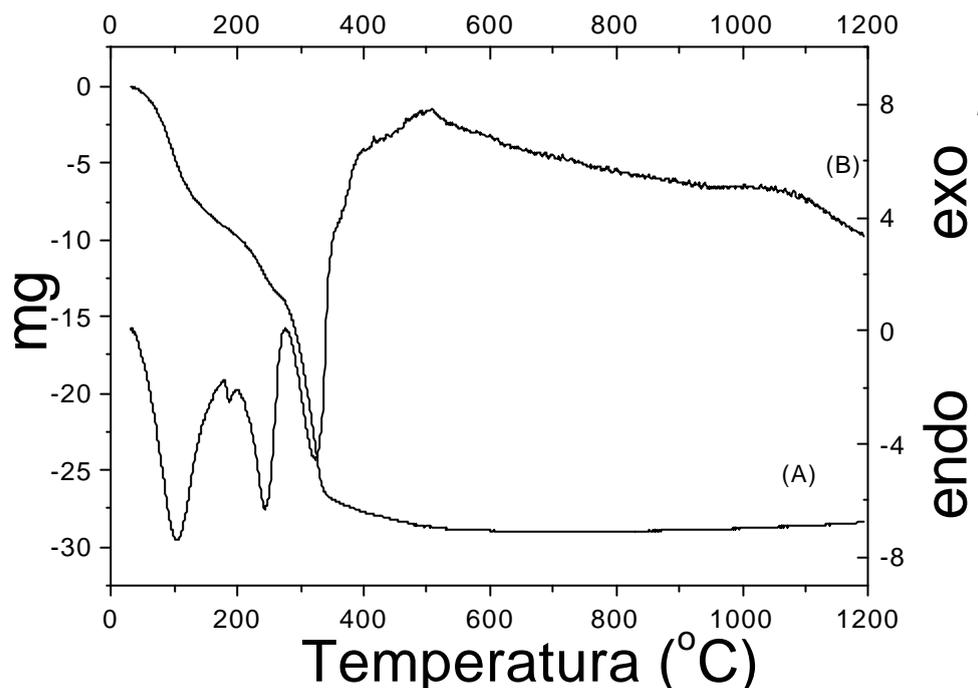


Figura 5.3.9. Curva termogravimétrica (TG) e curva de análise térmica diferencial (DTA) para o composto SnO_2 sem a presença de moléculas de caprolactama (usando como referência alumina). A massa inicial é de 52mg.

A figura 5.3.10. mostra as curva termogravimétrica e DTA do composto de SnO_2 dopado com íons Eu^{3+} preparados usando modificadores de superfície.

Pode-se observar que a perda de massa relativa às moléculas de água ocorre abruptamente em 120°C, ocorrendo um processo de eliminação de moléculas de água diferente daquele observado para o composto sem o modificador de superfície.

A decomposição das moléculas orgânicas pode ser vista através de um pico exotérmico em temperaturas entre 200 e 370°C, para as amostras dopadas com 0,05, 0,1, 0,5 e 1 % em mol de Eu^{3+} . A presença do modificador de superfície foi, então, verificada por análise térmica diferencial.

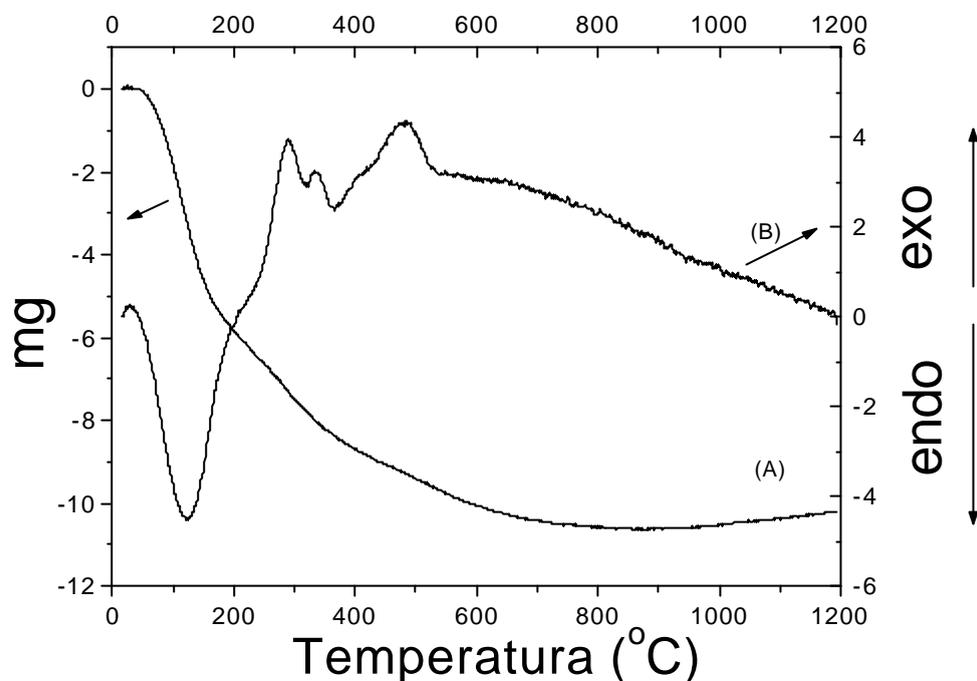


Figura 5.3.10. Curva termogravimétrica (TG) e curva de análise térmica diferencial (DTA) para o composto SnO_2 dopado com 2% em mol de Eu^{3+} (usando como referência alumina). A massa inicial é de 65mg

Emissão de Eu^{3+}

A Figura 5.3.11 mostra espectros de emissão do composto sólido SnO_2 dopado com íons Eu^{3+} submetido a tratamento térmico durante 2 horas em 400°C. A emissão do íon Eu^{3+} quando a excitação é feita diretamente no estado excitado $^5\text{L}_6$ do íon, em 395nm, é mostrada na curva (A). Pode-se notar uma segunda emissão do íon Eu^{3+} , espectro (B), quando a excitação é feita em 320nm, referente à transição entre a banda de valência e a banda de condução do SnO_2 (conhecida na literatura e situada em 355nm, ou 3,5 eV).

O espectro (A) apresenta alargamento inhomogêneo das bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$. Já o espectro (B) apresenta

praticamente somente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ contendo três componentes Starks.

Os espectros de emissão de Eu^{3+} , portanto, evidenciam a presença de dois sítios de simetria distintos ocupados pelos íons Eu^{3+} , com base na observação dos dois espectros completamente diferentes em função do comprimento de onda de excitação.

Em trabalhos prévios relatados na literatura[21-23], os autores fazem atribuição desses dois sítios afirmando haver:

(1) Eu^{3+} presente na matriz de SnO_2 e (2) Eu^{3+} na superfície da partícula

A solubilidade do íon Eu^{3+} na matriz de SnO_2 é extremamente baixa, 0,05% em mol. O estudo espectroscópico de emissão de Eu^{3+} do composto de SnO_2 contendo a quantidade limite de solubilidade do íon Eu^{3+} [21] apresenta um espectro típico de Eu^{3+} no sítio de simetria da estrutura cassiterita. (D_{2h} ou C_{2h}), onde a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ apresenta-se desdobrada em 3 níveis Starks bem definidos e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ desaparece quase que totalmente, uma vez que todas as transições (exceto ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) são proibidas por simetria para este sítio. Com base neste estudo, podemos atribuir ao espectro da figura 4.3.11(B) a emissão de Eu^{3+} presente na rede cristalina do SnO_2 , onde temos os íons Eu^{3+} substituindo Sn^{4+} na rede cristalina. Segundo a discussão dos difratogramas de raios X, o composto apresenta uma fase cristalina correspondente a estrutura cassiterita.

A atribuição do espectro (A), quando excitado em 395nm, nível excitado 5L_6 do íon Eu^{3+} , foi baseada em estudos realizados por Ribeiro [21-23]. Ribeiro inicialmente estudou a presença de íons Eu^{3+} adsorvidos na superfície de óxido de estanho preparados através da metodologia sol-gel. O estudo espectroscópico de emissão de Eu^{3+} registrou o aparecimento de um espectro de emissão similar ao observado aqui na figura 4.3.11. Este espectro foi atribuído ao íon európio adsorvido na partícula,

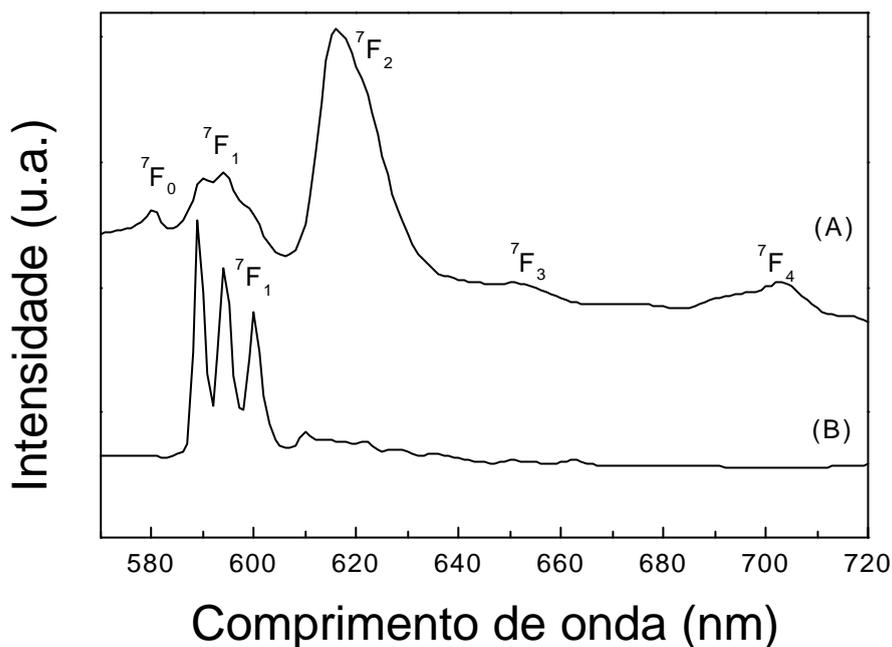


Figura 5.3.11. Espectros de emissão de Eu^{3+} no composto SnO_2 dopado com 2% em mol de íons Eu^{3+} 400°C : (A) excitação em 395nm e (B) excitação em 304nm.

A figura 5.3.12. mostra os espectros de emissão de Eu^{3+} para o composto SnO_2 dopados com 2% em mol de íons Eu^{3+} isolado e seco a temperatura ambiente. Novamente aqui se observa emissão diferente conforme o comprimento de onda usado na excitação. O espectro (A), obtido após excitação em 395nm, é atribuído aos íons Eu^{3+} presentes na superfície da partícula. O espectro (B) é atribuído aos íons de Eu^{3+} presente na rede cristalina, como no caso anteriormente discutido. As observações através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e difração de raios X evidenciam a presença de nanocristalitos e, através da espectroscopia de emissão de Eu^{3+} pode ser comprovado a presença do íon dopante na rede cristalina, estrutura cassiterita.

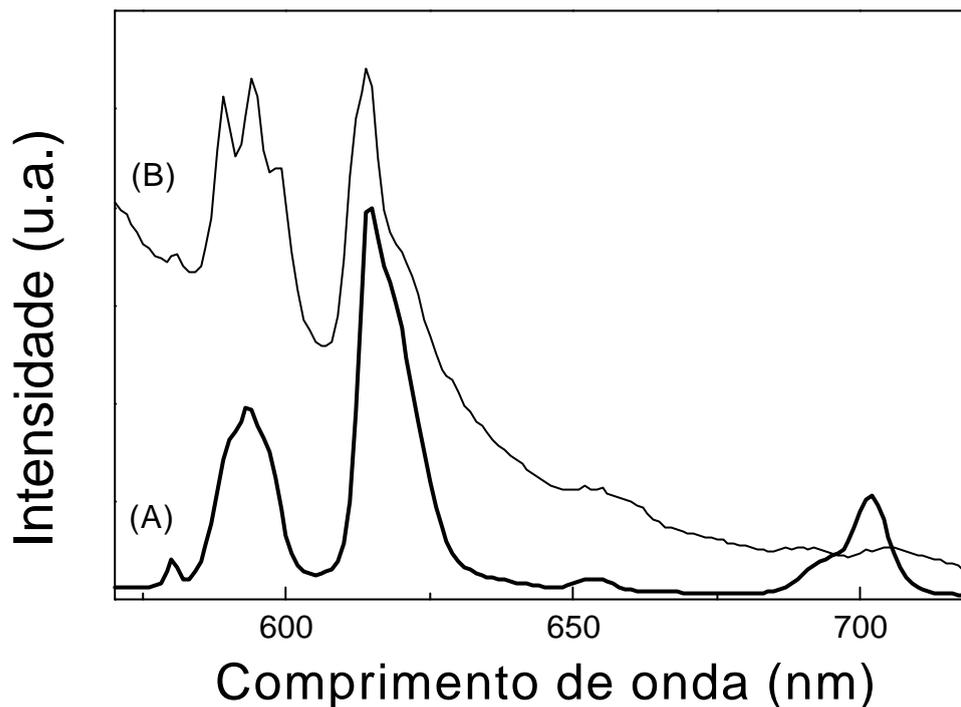


Figura 5.3.12. Espectros de emissão de Eu^{3+} no composto SnO_2 isolado e seco a temperatura ambiente: (A) excitação em 395nm e (B) excitação em 320nm.

A Figura 5.3.13 mostra os espectros de excitação para o composto SnO_2 dopado com 2% em mol de íons Eu^{3+} isolado e seco a temperatura ambiente. Nota-se que, quando fixada a emissão em 612nm (máximo da emissão quando o comprimento de onda de excitação é 395nm, ou seja, diretamente no nível excitado do íon Eu^{3+}), a excitação apresenta maior intensidade na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Quando a emissão é fixada em 581nm (${}^7\text{F}_1$) observa-se uma maior excitação via transição entre a banda de valência e de condução do SnO_2 .

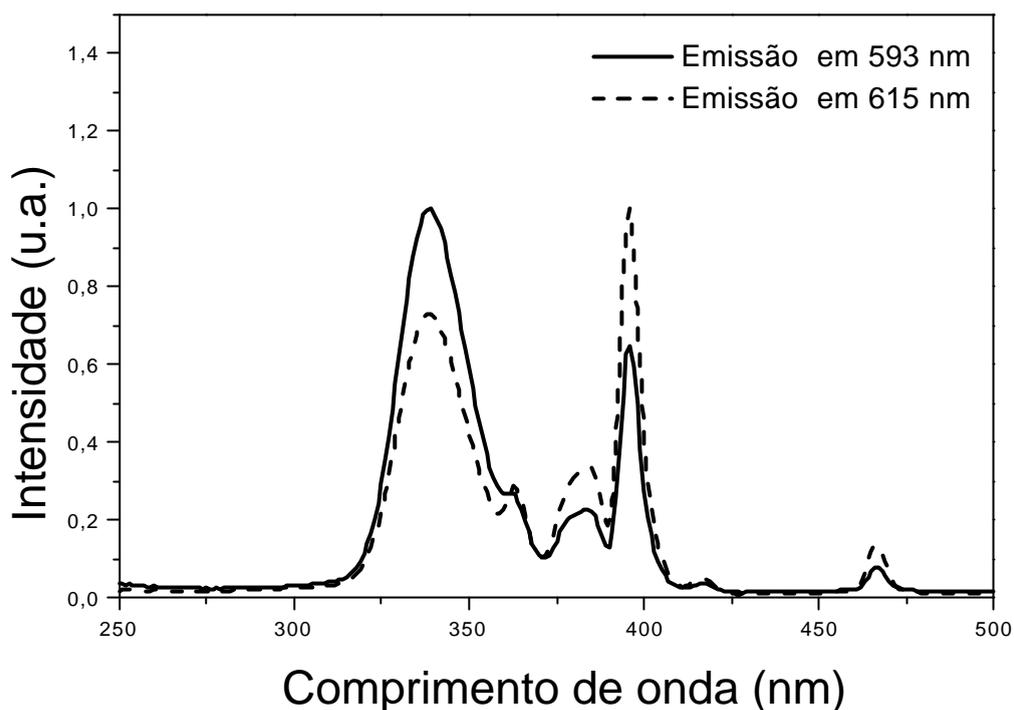


Figura 5.3.13. Espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} no composto SnO_2 isolado e seco a temperatura ambiente.

A espectroscopia de luminescência permite identificar os diferentes sítios ocupados para o íon Eu^{3+} neste sistema, sendo obtidas inclusive informações estruturais como o caso da presença de sítios de alta simetria analisados.

Como descrito na parte experimental 5.2.6, a adição de quantidade estequiométrica de beta dicetona à suspensão coloidal de SnO_2 dopado com íons Eu^{3+} foi acompanhada através da espectroscopia de emissão de Eu^{3+} *in situ*.

As beta dicetonas usadas neste trabalho foram: benzoiltrifluoroacetona e tenoiltrifluoroacetona. Ambas formam complexos altamente luminescentes com os íons Eu^{3+} [29-34].

A Figura 5.3.14 mostra os espectros de emissão de Eu^{3+} após a adição de moléculas de benzoiltrifluoroacetona, denominadas de BFA. Pode-se observar três espectros diferentes conforme o comprimento de excitação.

Na curva (A) temos o espectro de emissão de Eu^{3+} presente na rede cristalina de SnO_2 , sendo a excitação realizada através da transição entre a banda de valência e de condução do SnO_2 .

Na curva (B) temos a presença de Eu^{3+} na superfície da nanopartícula, quando a excitação é fixada em 395nm. No entanto, um espectro distinto aparece na curva (C) quando a amostra é excitada em 380nm.

Com essas observações, temos a presença de três sítios de simetria distintos ocupados pelos íons Eu^{3+} após a adição de quantidade equimolar de beta dicetona. Este exemplo é representativo da série, onde temos a razão molar $\text{Eu}^{3+}:\text{BFA}$ variando de 1:1 a 1:4, e neste caso figuramos 1:1.

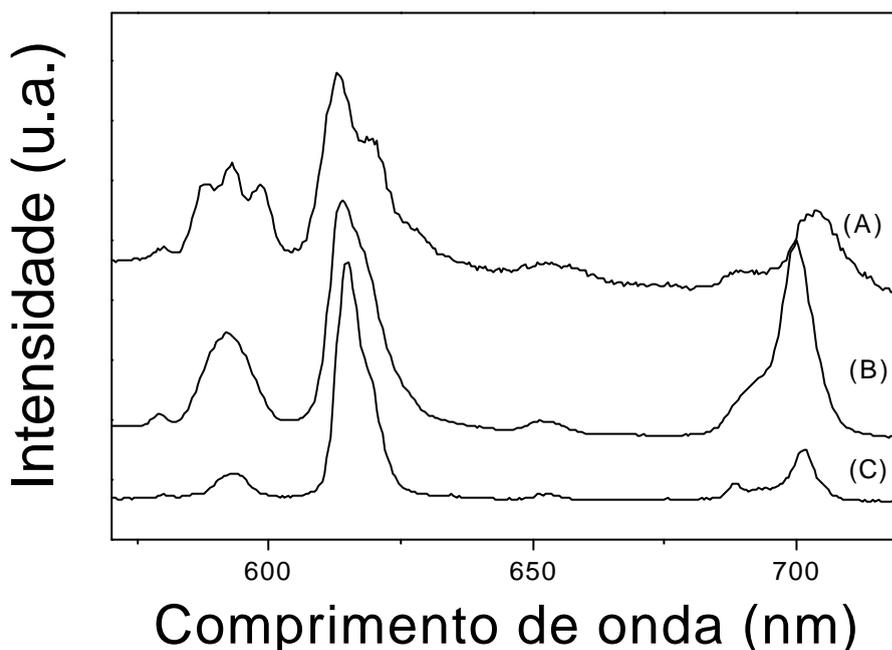


Figura 5.3.14. Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 0,5% em mol de Eu^{3+} em água após adição da beta-dicetona: (A) excitação em 270nm e (B) excitação em 394nm e (C) excitação em 380nm.

Para a atribuição da emissão do Eu^{3+} excitando-se em 380 nm faz se necessários alguns comentários sobre os complexos envolvendo as beta dicetonas e o íon Eu^{3+} .

A Figura 5.3.15 mostra os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} com a benzoiltrifluoroacetona (BFA) e a tenoiltrifluoroacetona (TTA). Tanto as beta dicetonas como os respectivos complexos apresentam alta absorção na região UV.

A forte absorção da luz em alta energia pelas moléculas orgânicas (possuindo estas um coeficiente de absorção elevado) e a transferência desta energia para níveis excitados dos íons Eu^{3+} ressonantes com os níveis das moléculas orgânicas intensifica a emissão de luz dos íons Eu^{3+} . Este fenômeno de transferência de energia é denominado efeito antena.

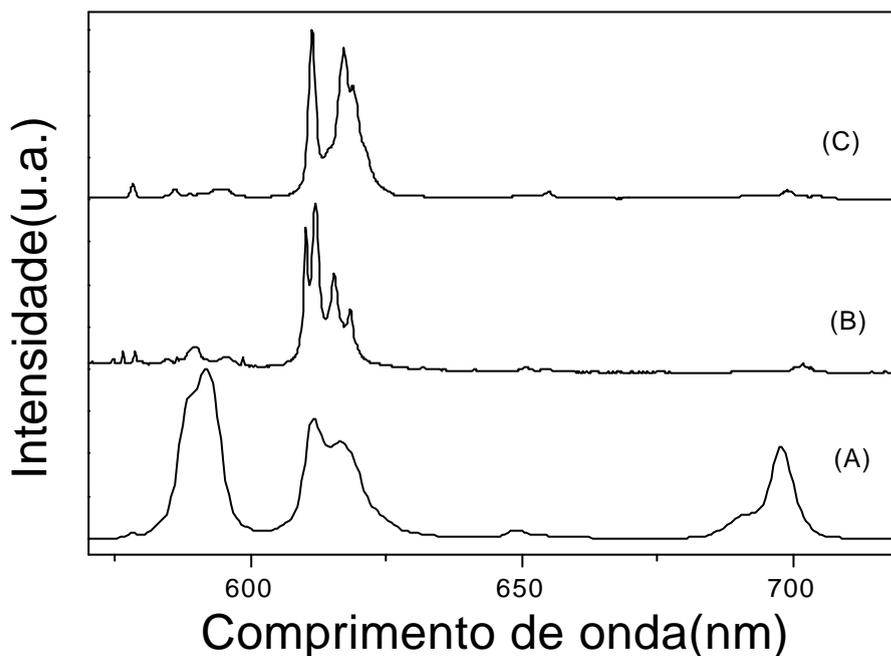


Figura 5.3.15. Espectro de emissão de Eu^{3+} de (A) solução etanólica de cloreto de Eu^{3+} , (B) complexo de Eu^{3+} com BFA e (C) complexo de Eu^{3+} com TTA.

O aparecimento de uma banda de excitação em 380nm, sugere a formação de um complexo de európio com a BFA. No entanto, os complexos de európio com BFA e TTA são insolúveis em água, e a adição das beta dicetonas nas suspensões coloidais promove inicialmente a formação de um precipitado que se dispersa totalmente em segundos, formando novamente uma suspensão coloidal estável. Resultados de distribuição de partículas realizados por espalhamento de luz mostram idêntica curva das suspensões coloidais antes e após adição de beta dicetonas.

A idéia de formação do complexo de BFA com os íons Eu^{3+} livre em solução foi descartado com a comparação dos espectros de emissão de Eu^{3+} da figura 5.3.14.(C) e 5.3.15. Importante ressaltar que o espectro (C) da figura 5.3.14. não é o mesmo àquele apresentado pelo complexo de $\text{Eu}^{3+}(\text{BFA})_3$ em estado sólido ou ainda em solução etanólica.

Um estudo sistemático permitiu a atribuição da emissão da figura 5.3.15.(C).

A adição equimolar de solução etanólica de benzoiltrifluoroacetona promove uma pequena diluição resultando na diminuição da intensidade de emissão de Eu^{3+} quando a excitação é em 270nm (transição entre a banda de valência e condução do SnO_2) . Este comportamento pode ser visto na figura 5.3.16 e notando se ainda a presença de íon Eu^{3+} na matriz de SnO_2 , mesmo após a adição de beta dicetona.

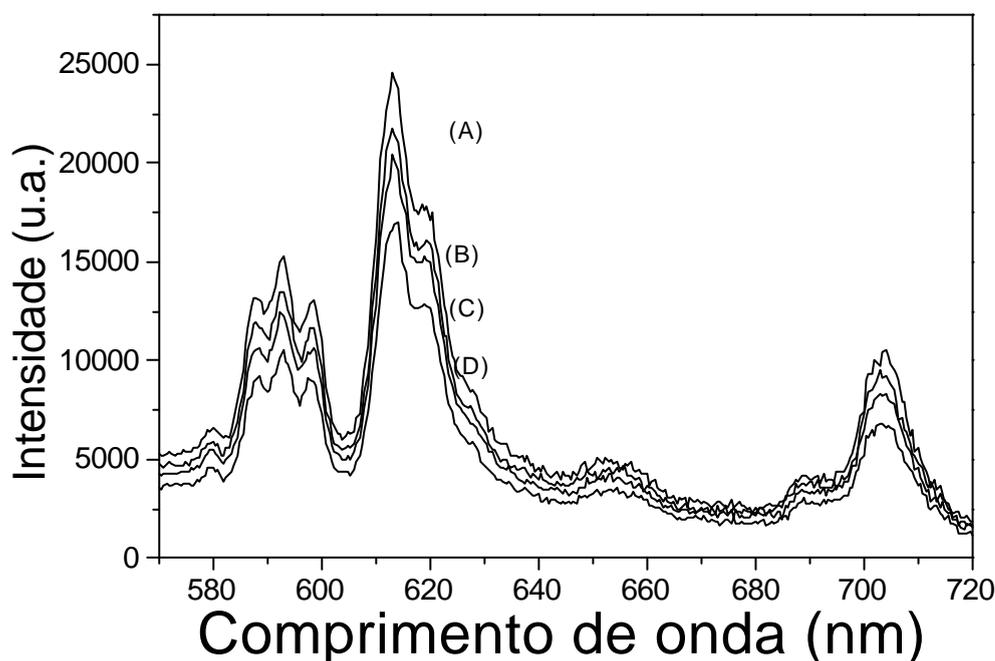


Figura 5.3.16 . Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} após a adição de BFA: (A) 1:1, (B)1:2, (C)1:3, (D)1:4 (razão $\text{Eu}^{3+}:\text{BFA}$).Excitação em 270nm.

Analogamente, a intensidade emissão de Eu^{3+} , quando a excitação é feita diretamente no nível excitado do íon Eu^{3+} , figura 5.3.17, decresce com a adição da quantidade equimolar de beta dicetona. No entanto, nota-se uma redução mais drástica mostrando que além de efeito de diluição um segundo fator contribuinte está presente. A formação do terceiro sítio de simetria ocorre exatamente nos íons Eu^{3+} presente na superfície da partícula, sendo natural o decréscimo da intensidade descrito acima, uma vez em que há a substituição do sítio de simetria de Eu^{3+} .

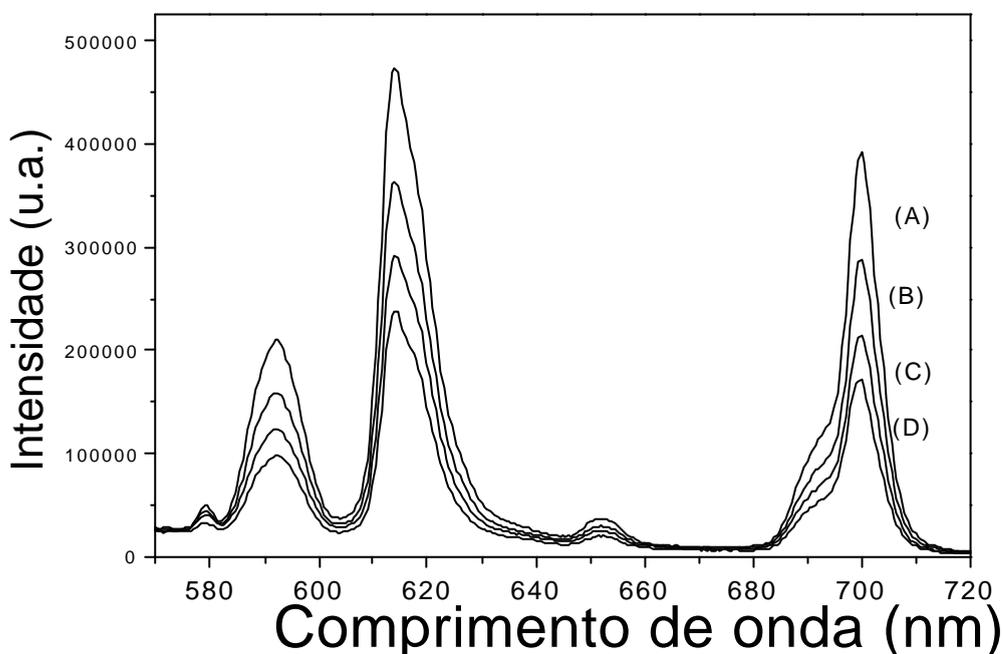


Figura 5.3.17. Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de íons Eu^{3+} após a adição de BFA: (A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3, (D) 1:4 (razão Eu^{3+} :BFA). Excitação em 395nm.

A emissão característica de Eu^{3+} relativa aos íons hidratados adsorvidos na superfície (usando excitação no nível excitado do íon $\text{Eu}^{3+} - {}^5\text{L}_6$) diminuiu, então, com o aparecimento de uma terceira emissão para o íon Eu^{3+} com intensidade de uma ordem de grandeza em relação a esta última, atribuindo se então a um complexo Eu^{3+} - β -dicetona formado na superfície

das nanopartículas de SnO₂, explicando a diminuição de intensidade do espectro de emissão relativo a ions Eu³⁺ adsorvidos na superfície.

Um novo e interessante composto pode ser preparado partindo do sistema coloidal contendo Eu³⁺. Normalmente, em água a emissão de Eu³⁺ é totalmente suprimida, onde o estado excitado ⁵D₀ perde energia não radiativa através de decaimento por multifónon devido a presença de osciladores OH da água. Nós mostramos através deste trabalho que este efeito pode ser minimizado com a adição equimolar *in situ* de moléculas orgânicas conhecidas como β-dicetonas.

A formação do complexo Eu³⁺-β dicetona na superfície de nanopartículas de SnO₂ foi observada. Em geral, esses complexos altamente luminescentes envolvendo ligantes como as β-dicetonas são insolúveis em água e neste caso pode ser observado espectro de luminescência característico desta emissão pela primeira vez em água, onde todo o complexo formado SnO₂- Eu³⁺-β-dicetona apresenta-se estável na dispersão coloidal.

As figuras 5.3.18 e 5.3.19 mostram os espectros de excitação e emissão de Eu³⁺ respectivamente da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de excesso de beta-dicetona, curvas (A) e espectros de excitação e emissão de Eu³⁺ da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4, curvas (B).

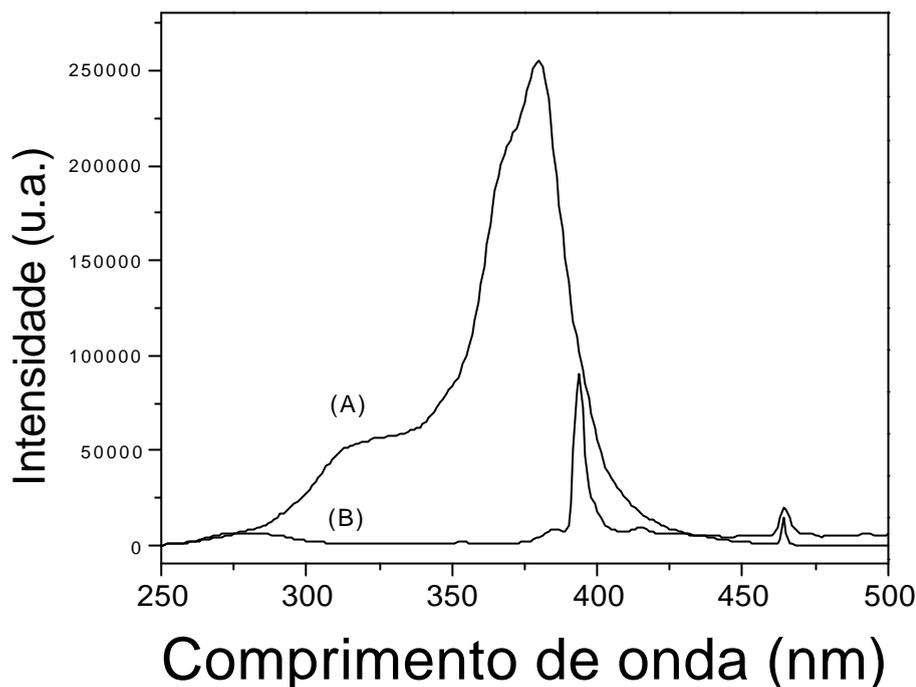


Figura 5.3.18. Espectros de excitação de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de excesso de beta-dicetona (A) e espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4 (B).

Com a adição de um excesso de beta dicetona, os espectros de excitação (Figura 5.3.18(A)) revelam que as bandas largas intra ligante abrange a região de 300 a 420nm, sobrepondo o nível excitado do íon Eu^{3+} em 395nm, resultando espectro de emissão da espécie coordenada à beta dicetona, desaparecendo totalmente a emissão de Eu^{3+} livre na superfície como ainda presente com a adição de beta dicetona na razão molar 1:4, figura 5.3.18(B).

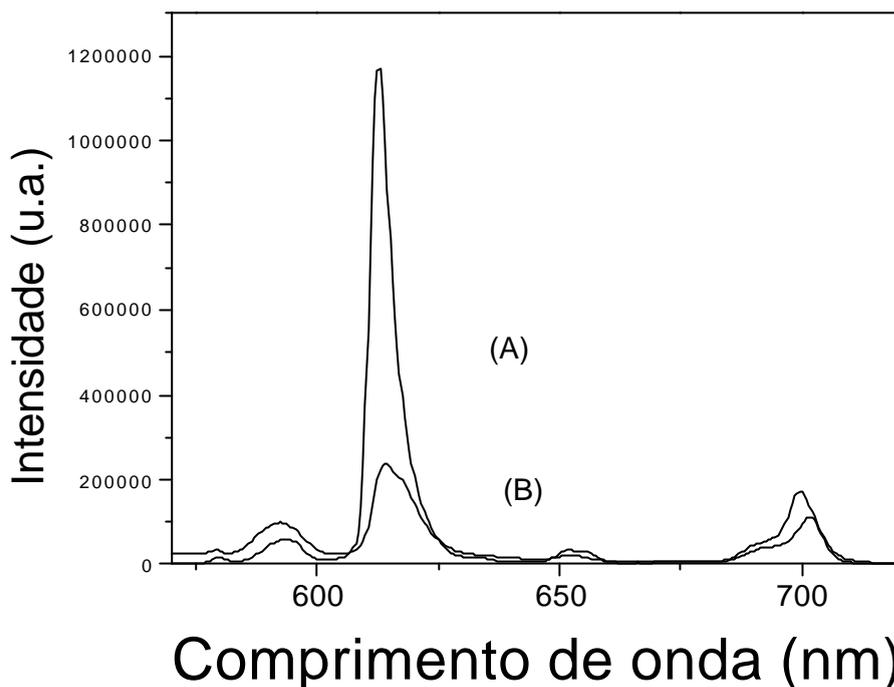


Figura 5.3.19. Espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de excesso de beta-dicetona (A) e espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4 (B).

A Figura 5.3.19 mostra os espectros de emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de excesso de beta-dicetona (A) e espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} após adição de beta-dicetona na razão molar Eu:beta dicetona de 1:4 (B). Pode-se observar que ocorre uma intensificação do sinal de uma ordem de grandeza.

Análise do tamanho de partículas após a formação da espécie $\text{SnO}_2\text{-Eu}^{3+}\text{-}\beta\text{-dicetona}$ foi realizada através das diferentes técnicas: PCS e HRTEM. Um diâmetro médio de 3,0 nm foi medido mostrando a permanência das nanopartículas de SnO_2 sem a incorporação da $\beta\text{-dicetona}$. Micrografias foram tomadas e de maneira análoga ao sistema sem a $\beta\text{-dicetona}$, os nanocristalitos de estrutura cassiterita com diâmetro médio igual a 3,0 nm foi observado.

Esses colóides altamente luminescentes em meio aquoso podem ser isolados na forma de pós, que naturalmente são redispersáveis, ou ainda depositados em camadas (substratos de vidro, papel, tecido entre outros). Neste trabalho foram preparados diferentes produtos e a emissão característica de Eu^{3+} presente na matriz SnO_2 foi identificada mostrando a presença das nanopartículas dopadas, bem como a alta intensidade de emissão apresentada pelo complexo com a β -dicetona.

Tempo de vida dos estados excitados

As medidas cinéticas de emissão de Eu^{3+} na matriz de SnO_2 referentes ao decaimento do nível $^5\text{D}_0$ foram realizadas a temperatura ambiente. Em geral as curvas de decaimento não puderam ser ajustadas a um decaimento simples evidenciando a presença de diferentes sítios ou família de sítios para o íon Eu^{3+} no sistema. Para as curvas obtidas com a excitação fixada em 275nm e emissão em 581nm foi possível um ajuste envolvendo dois tempos de decaimento diferentes (0,8 e 6,0 ms). Como os compostos, secos a temperatura ambiente, apresentam não somente óxido de estanho cristalino, estrutura cassiterita, mas também provável oxihidróxido de estanho hidratado [4], o tempo de vida de 0,8ms pode ser representativo desta espécie. De fato o espectro de emissão obtido (figura 5.3.12) pode ser interpretado como originário da contribuição de duas famílias diferentes de sítios uma vez que na estrutura cassiterita somente deveriam ser observadas linhas referentes à transição envolvendo o nível $^7\text{F}_1$ (figura 5.3.11.). O tempo de vida de 6,0 ms refere-se certamente a íons Eu^{3+} substituindo Sn^{4+} na rede cristalina.

Na figura 5.3.20 temos a curva de decaimento obtida quando a excitação é fixada em 275nm e emissão em 581nm do composto SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} .

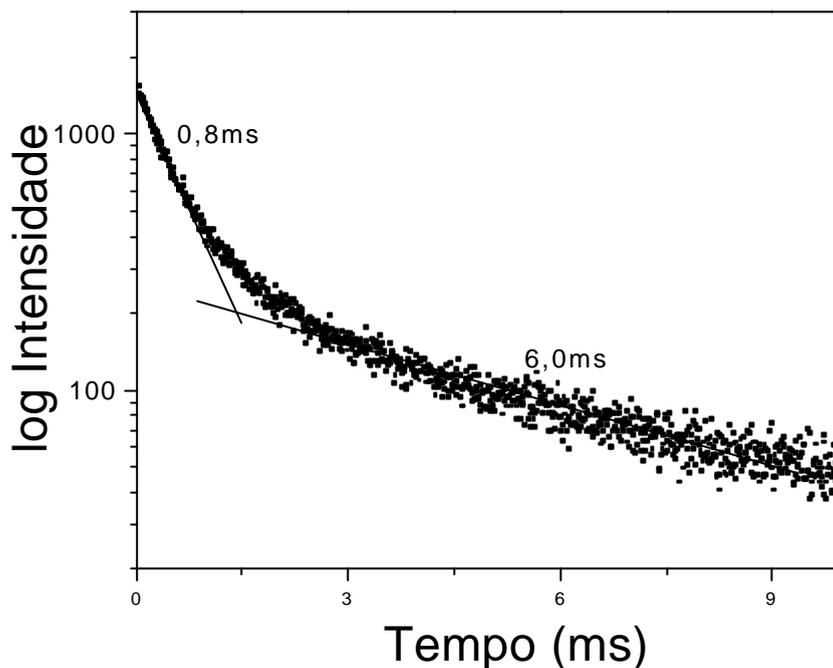


Figura 5.3.20 Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} do composto SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} . Excitação em 275nm e emissão em 581nm.

Na figura 5.3.21 temos a curva de decaimento obtida para a excitação fixada em 395nm e emissão em 615nm do composto SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} .

O tempo de vida do 5D_0 aqui é de 0,35ms e pode ser atribuído ao Eu^{3+} adsorvido na superfície da partícula. O valor de tempo de vida curto é uma evidencia da presença de grupos OH na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Horrocks e colaboradores [35], estabeleceram que a velocidade dos processos não radiativos é também proporcional ao número de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} . Usando as medidas de decaimento da luminescência deste íon, a velocidade dos processos não radiativos pode ser determinada e conseqüentemente, o numero de moléculas de água ligadas ao Eu^{3+} pode ser estimado.

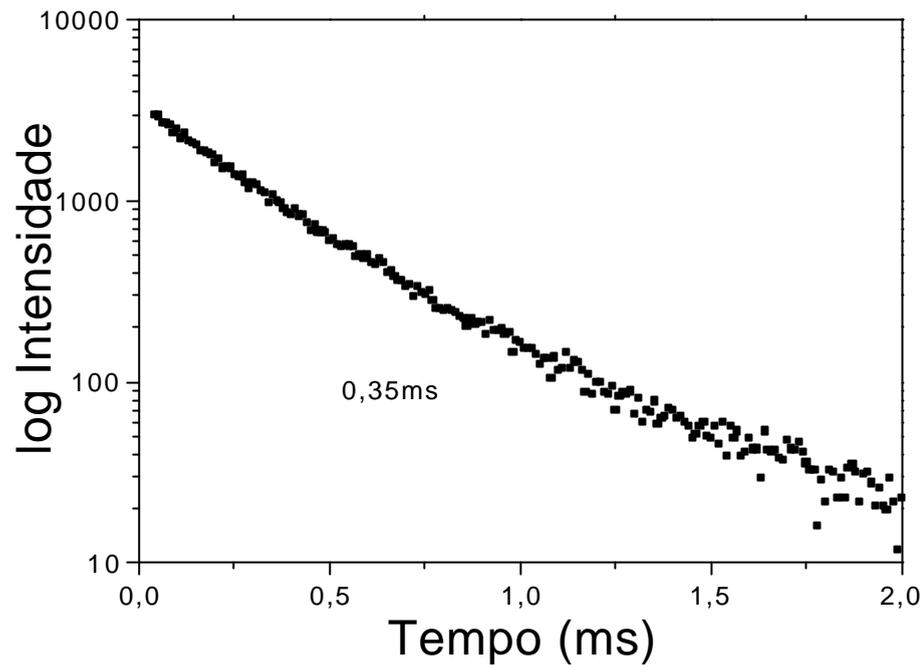


Figura 5.3.21 Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} do composto SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} . Excitação em 395nm e emissão em 615nm.

Com a adição de beta-dicetona o tempo de vida do 5D_0 excitando se em 350nm ou em 395nm é de 0,6ms e pode ser atribuído ao complexo formado na superfície da partícula. A Figura 5.3.22 mostra uma curva de decaimento da intensidade em função do tempo quando excitação é fixada em 350nm e emissão em 615nm.

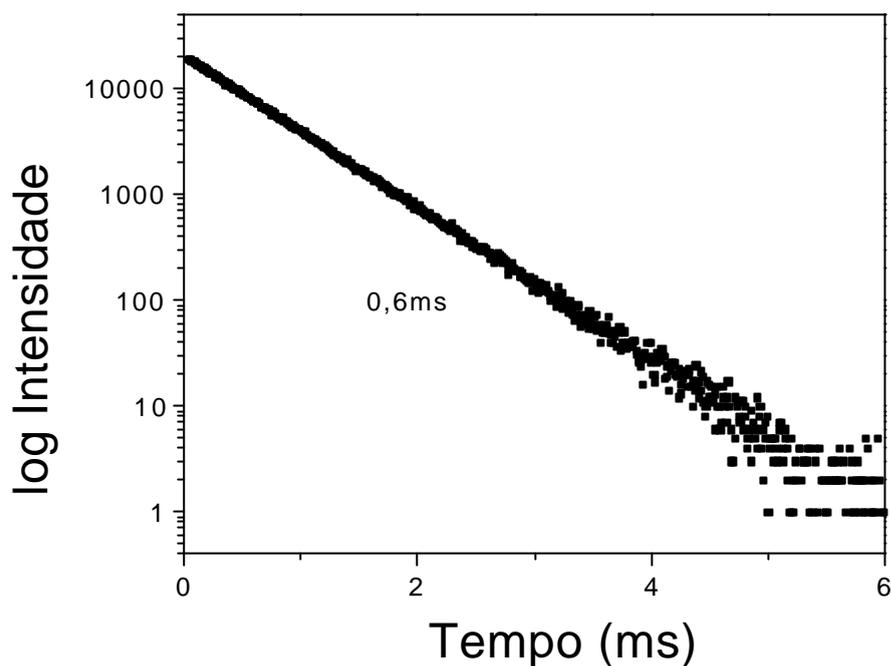


Figura 5.3.22. Curva de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} do composto SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} . Excitação em 350nm e emissão em 615nm.

Luminescência dos filmes dos colóides luminescentes.

A deposição da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} contendo razão molar 1:4 de Eu^{3+} :BFA, foi possível utilizando o processo spin-coating em substrato vítreo. A figura 5.3.23 abaixo mostra espectros de excitação e emissão de Eu^{3+} nos filmes preparados por spin coating.

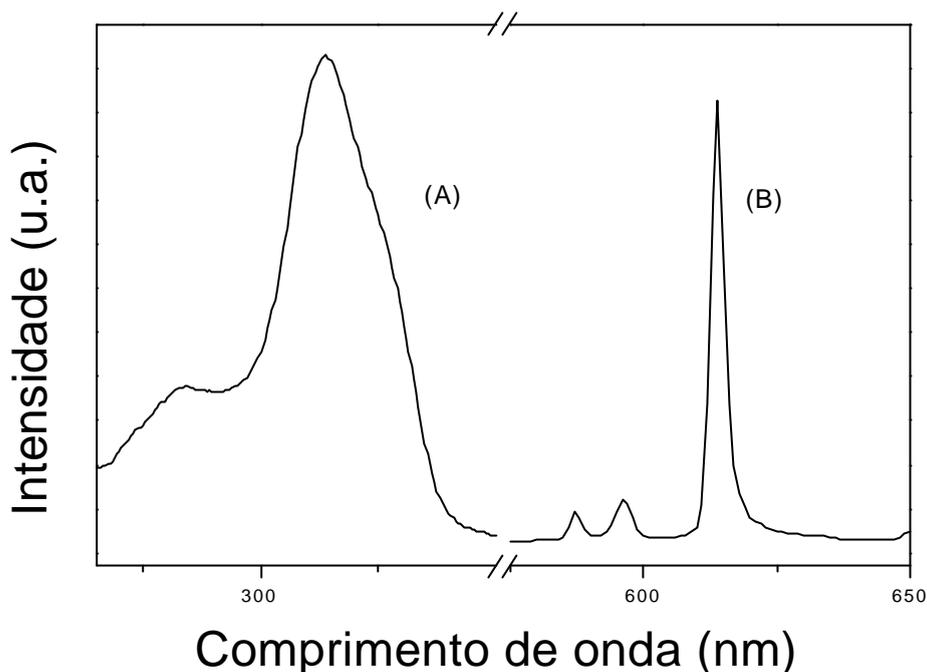


Figura 5.3.23. Espectros de (A) excitação e (B) emissão de Eu^{3+} do filme de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} contendo razão molar de 1:4 (Eu^{3+} :BFA). Emissão em 615nm (A) e excitação em 340nm(B).

A figura 5.3.24. demonstra comparativamente os espectros de emissão de Eu^{3+} quando excitado em 340nm: (a) suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de excesso de beta-dicetona e (b) do filme de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} contendo razão molar de 1:4, depositado por spin coating e tratado a 60°C .

Note que no estado sólido ocorre uma mudança estrutural local do íon lantanídeo com um afinamento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, ocorrendo ainda o desdobramento do $^7\text{F}_1$ em 2 bem resolvidos componentes Stark. Isto se deve ao fato de que em solução, há um maior grau de liberdade das moléculas e ainda uma maior distribuição de ângulos e distâncias de ligação, resultando em um alargamento inhomogêneo. Já a estrutura sólida demonstra uma menor distribuição de sítios neste caso.

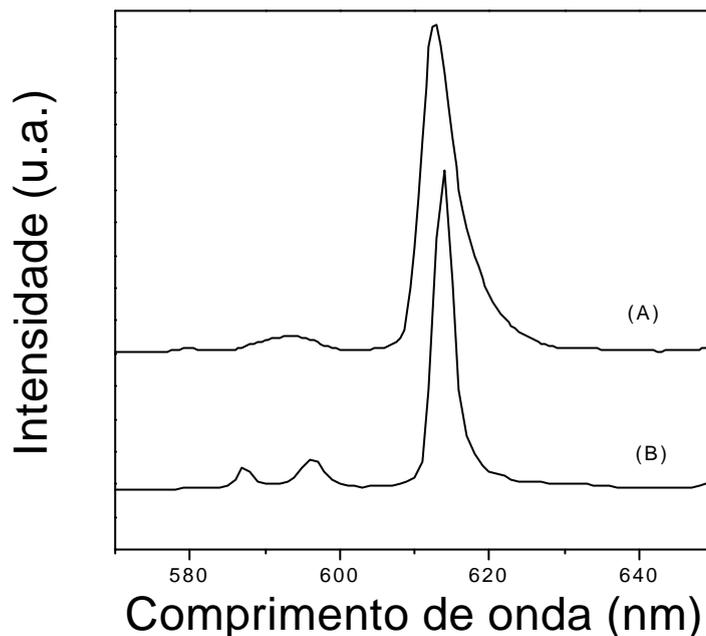


Figura 5.3.24. Espectros de emissão de Eu^{3+} quando excitado em 340nm: (A) suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de excesso de beta-dicetona e (B) do filme de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} contendo razão molar de 1:4, depositado por spin coating e tratado a 60°C .

Suspensões coloidais contendo TTA

Uma outra beta dicetona foi utilizada em nossos estudos: tenoiltrifluoroacetona(TTA). Comportamento análogo ao BFA foi observado. A Figura 5.3.25 mostra espectros de excitação e emissão da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:2 ($\text{Eu}^{3+}:\text{TTA}$), excitando-se em diferentes comprimentos de onda. Novamente observamos a formação de uma nova espécie na superfície da partícula (representado no espectro A). O espectro de excitação mostra a banda de condução do SnO_2 (270nm), banda intra ligante (350nm) e nível excitado do íon Eu^{3+} (394nm).

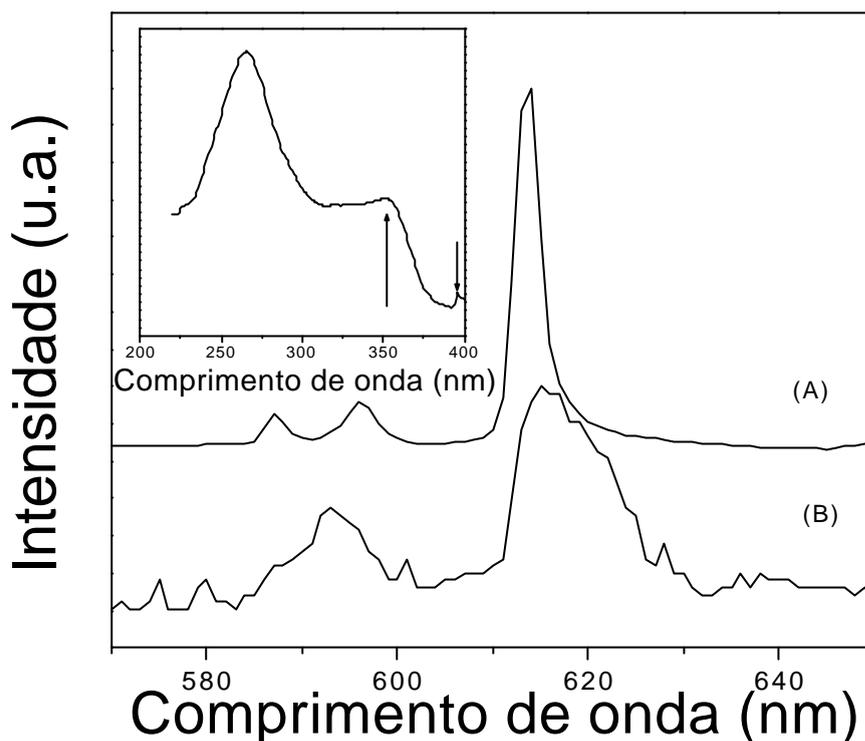


Figura 5.3.25. Espectros de emissão da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:2 (Eu^{3+} :TTA), excitando-se em diferentes comprimentos de onda (A) 350nm e (B)394nm. Na região em destaque, temos o espectro de excitação.

Os espectros de excitação e emissão da suspensão coloidal de SnO_2 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:4 (Eu^{3+} :TTA), excitando-se 350nm encontram-se figurados abaixo. Já nesta quantidade equimolar adicionada da beta dicetona, o espectro de excitação mostra a sobreposição da banda larga intra ligante na região onde se encontra o nível excitado em 395nm do íon Eu^{3+} . A excitação tanto em 350 como em 395nm resulta no espectro de emissão representado na figura. É necessário salientar que este espectro (B) não é característico do complexo de Eu e TTA isolado ou em solução, figura 5.3.15.

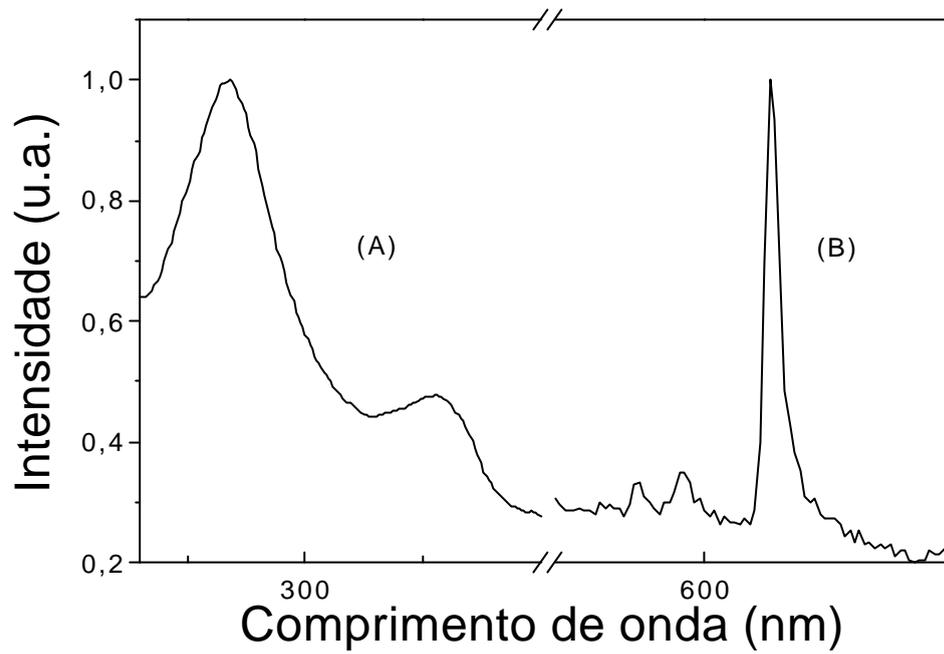


Figura 5.3.26. Espectros de excitação e emissão da suspensão coloidal de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ em água após adição de TTA, numa razão molar de 1:4 (Eu³⁺:TTA), excitando-se 350nm.

Filmes Finos

Filmes finos foram obtidos pela técnica de spin coating com variação da concentração de SnO_2 na suspensão. A espessura aumenta em função da concentração de nanopartículas dispersas em meio aquoso, variando de 65 a 180nm. Na figura 5.3.27 nota-se o aumento linear da espessura em função da concentração em peso de óxido de estanho com diferentes concentrações do dopante. Filmes depositados a partir dos sóis contendo concentração maior que 30% em peso apresentam trincas em escala macrométrica e não são totalmente transparentes na região do visível (opacos). A otimização foi feita de maneira a obter filmes homogêneos, sem trincas com maior espessura possível, sendo este resultado usando concentração de 26% em peso de nanopartículas.

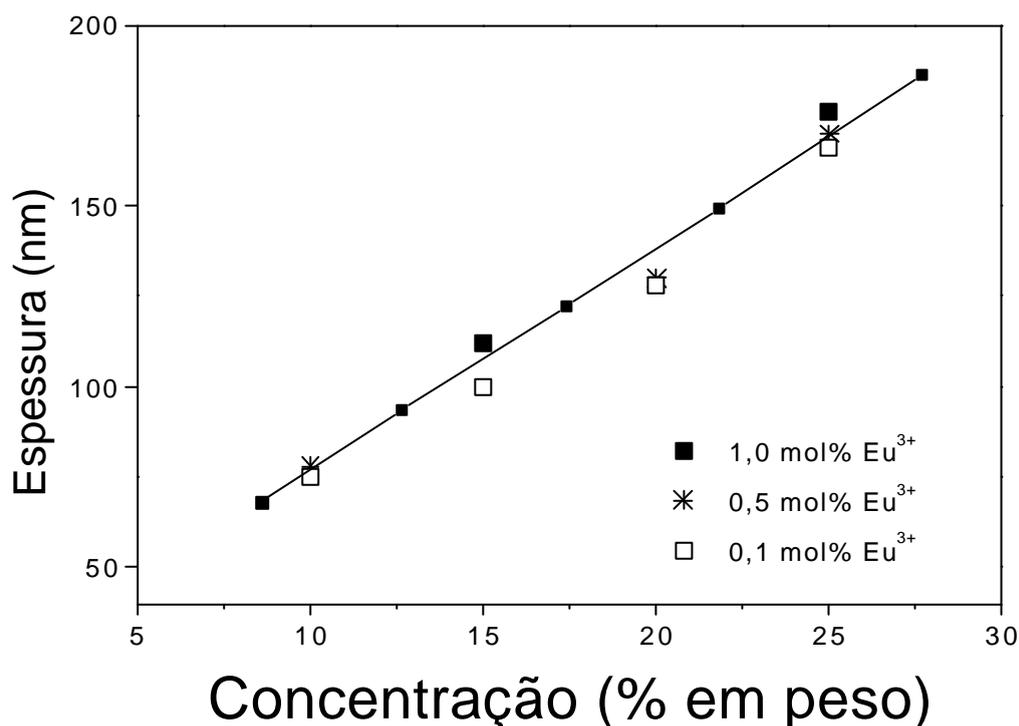


Figura 5.3.27. Espessura dos filmes finos em função da concentração (% em peso) de nanopartículas de SnO_2 dopadas com Eu^{3+} .

Os filmes apresentaram-se transparentes, homogêneos em toda a extensão. Medidas de espessura e análise da rugosidade da superfície foram

realizadas através de perfilometria. Nenhuma variação significativa na espessura foi observada em decorrência das diferentes concentrações de dopante utilizadas.

Um aumento linear é também observado para processos multicamadas. A figura 5.3.28 mostra que filmes com espessura típica em torno de 0,5 micrôn ou mais podem ser preparados a partir das suspensões coloidais depositando várias camadas com tratamento térmico intermediário entre os mesmos. Os filmes apresentaram boas qualidades ópticas, que serão descritas posteriormente.

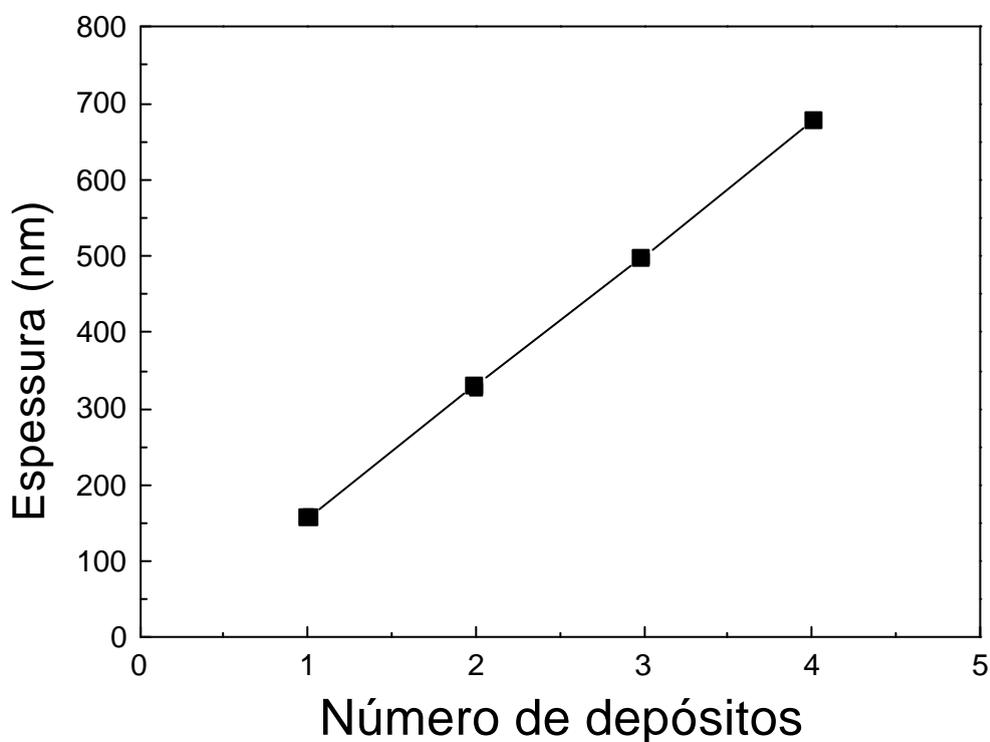


Figura 5.3.28. Espessura dos filmes de SnO₂ dopados com 1mol% Eu³⁺ em função do número de depósitos.

Estrutura Cristalina

Tanto a difração de raios X como a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução indicam a presença de nanocristalitos bem definidos de estrutura cassiterita. A figura 5.3.29 demonstra um difratograma de raios X típico para os filmes de SnO₂ dopados com 1% em mol de íons Eu³⁺, com posterior tratamento térmico a 500°C. A largura dos picos de difração já nos é indicativo do tamanho pequeno dos cristais. Um tamanho de cristalito de 8,2 nm foi calculado usando a fórmula de Scherrer para o pico (111).

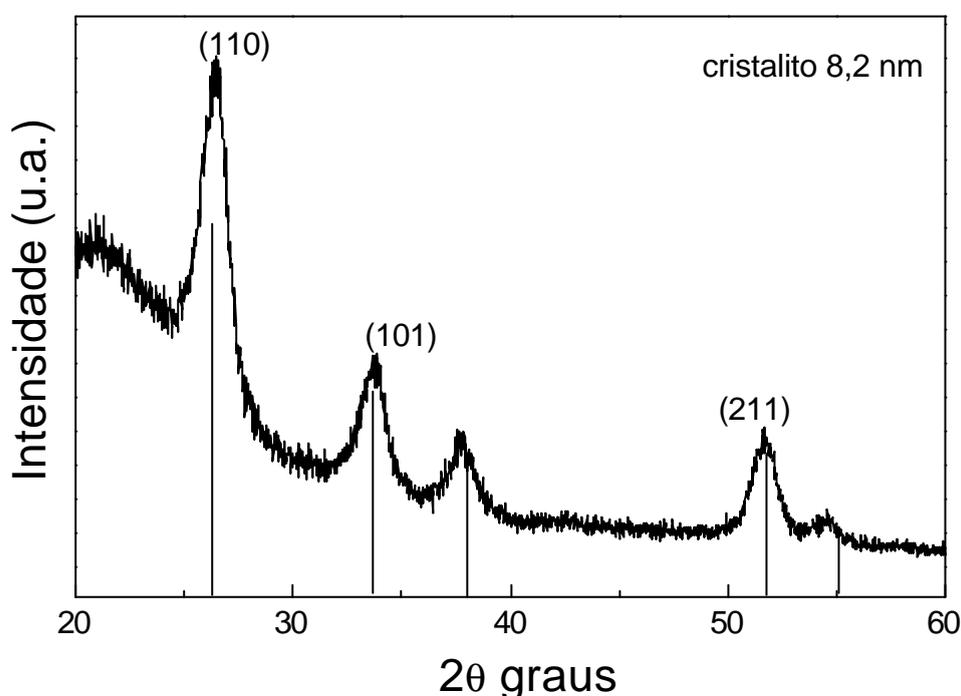


Figura 5.3.29. Difratograma de raios X do filme de SnO₂ dopado com 1 mol% Eu³⁺ tratado a 500°C.

Através da análise realizada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução observa-se a homogeneidade dos filmes, bem como a adesão ao substrato, porosidade e ainda tamanho e estrutura dos cristalitos.

Na figura 5.3.30 pode ser visto a homogeneidade do filme SnO₂ dopado com 1 mol% Eu³⁺ tratado a 500°C. Nota-se a presença de poros em toda a extensão e uma ótima adesão ao substrato vítreo.

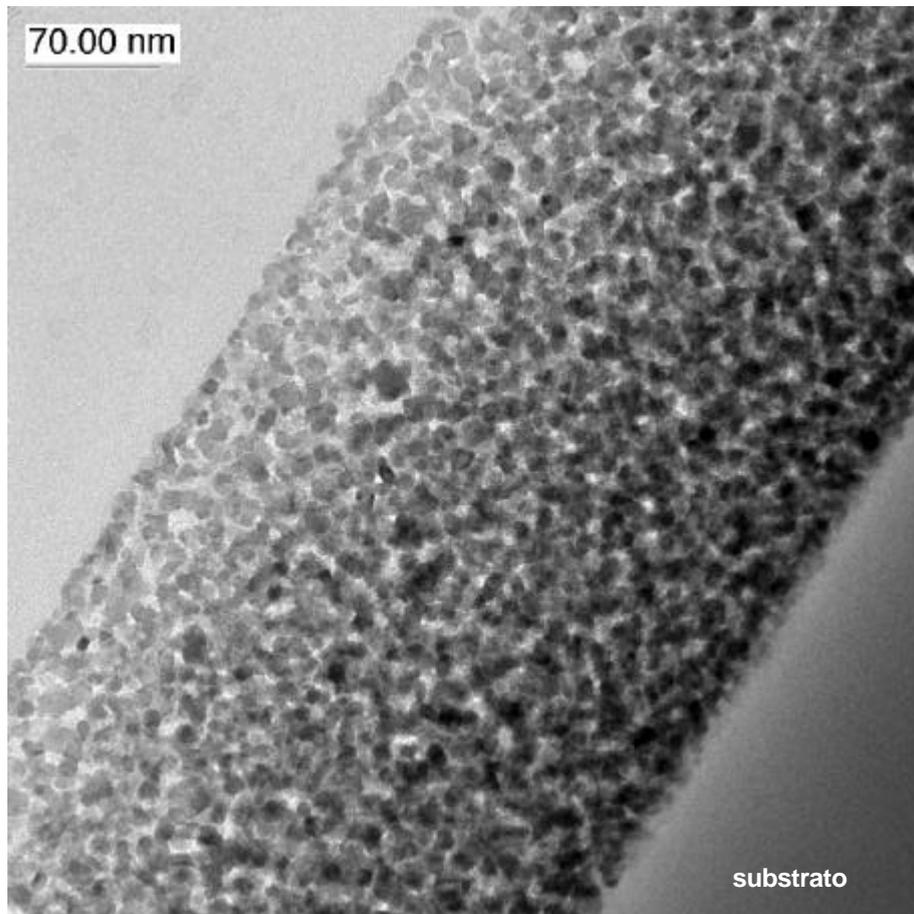
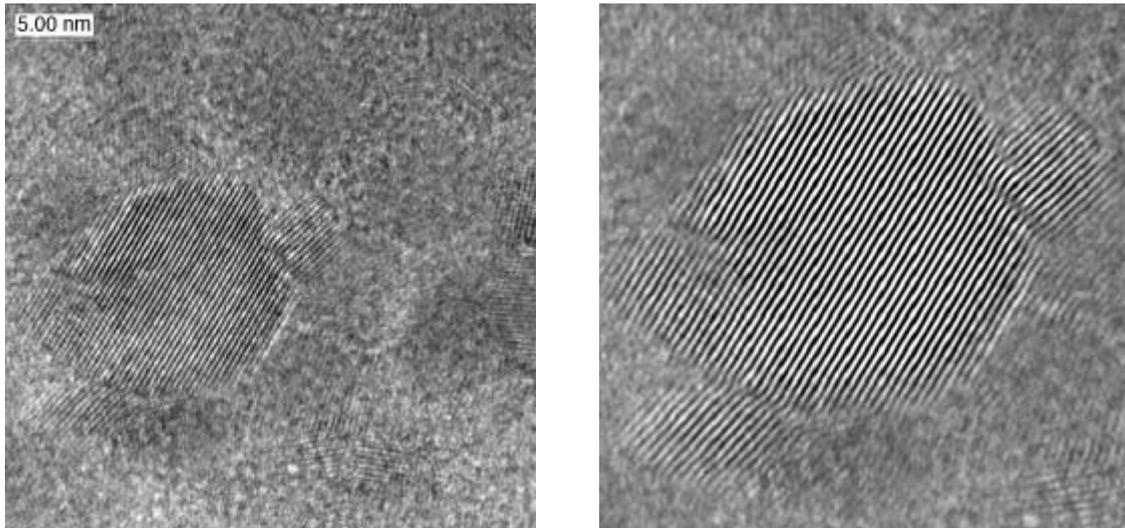


Figura 5.3.30 Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do filme de SnO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

As figuras que seguem, figura 5.3.31 e figura 5.3.32, apresentam micrografias da região de nanocristais de 5 a 10 nm. As distâncias interplanares medidas indicam que os planos observados se referem ao (110), espaçados por 3,45Å, estrutura cassiterita.



(A)

(B)

Figura 5.3.31. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do filme de SnO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

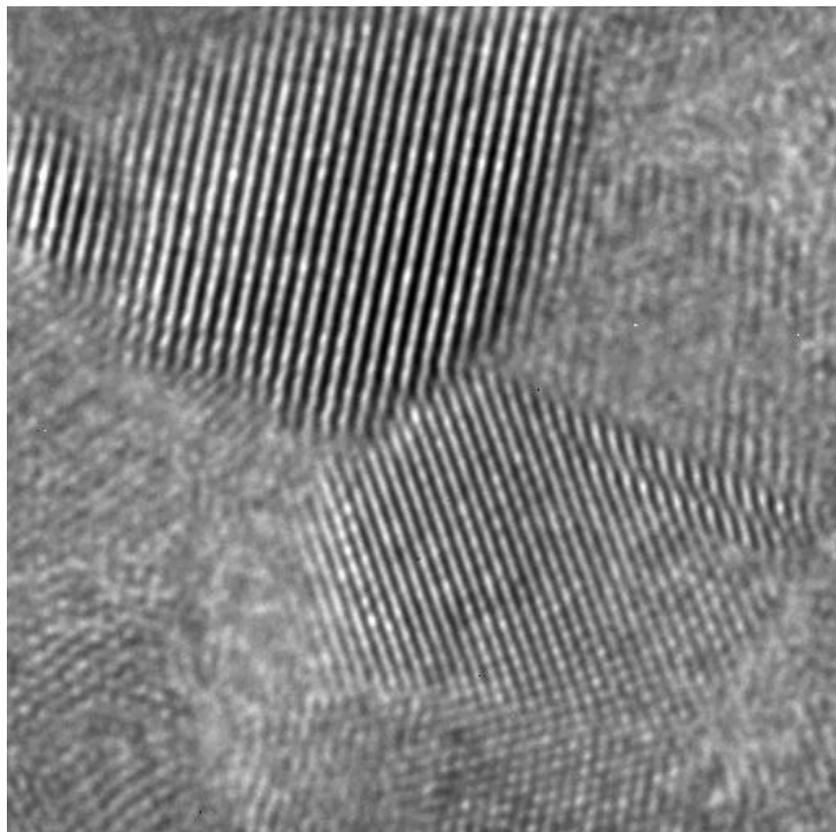


Figura 5.3.32. Micrografia eletrônica de transmissão de alta resolução do filme de SnO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺ tratados a 500°C.

Fotoluminescência

A Figura 5.3.33 apresenta espectros de emissão de Eu^{3+} dos filmes de SnO_2 dopado com íons Eu^{3+} , depositados sobre quartzo e submetidos a tratamento térmico em 500°C . Nota-se que diferentes espectros de emissão de Eu^{3+} podem ser obtidos pela variação do comprimento de onda de excitação. Quando a excitação é fixada em 320nm o que corresponde aproximadamente à energia da transição entre a banda valência e de condução do composto SnO_2 (355nm, ou 3,5 eV), observa-se o espectro de Eu^{3+} substituindo Sn^{4+} na rede cristalina. Quando a excitação é fixada em 395nm, correspondendo à transição para o nível $^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , nota-se um espectro diferente do primeiro sendo e que pode ser atribuído ao íon na superfície da partícula.

Os espectros são similares àqueles para os compostos sólidos tratados a mais alta temperatura 600°C . O espectro representativo da presença de Eu^{3+} em estrutura cassiterita (D_{2h} ou C_{2h}) é aquele onde a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta-se desdobrada em 3 níveis Stark bem definidos e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ desaparece quase que totalmente, uma vez que todas as transições (exceto $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) são proibidas por simetria para este sítio (Figura 5.3.33(A)).

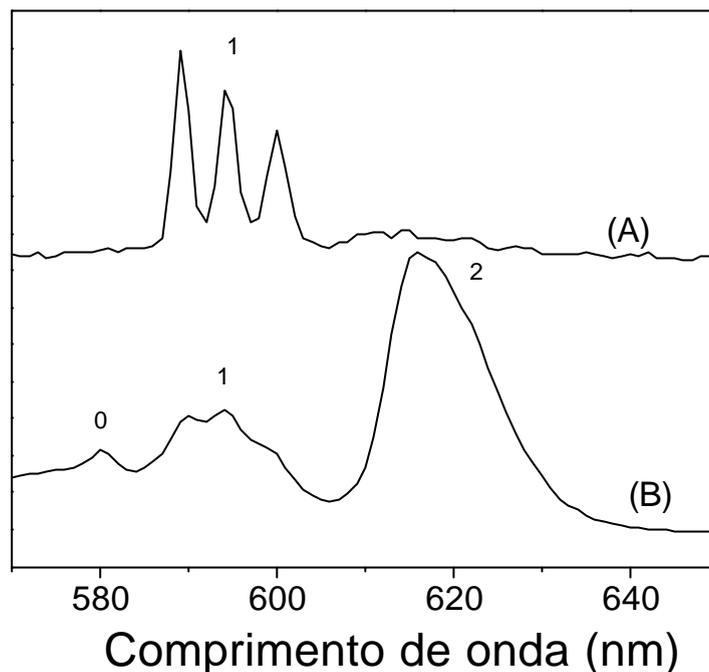


Figura 5.3.33. Espectro de emissão Eu^{3+} do filme de SnO_2 dopado com 1 mol% Eu^{3+} submetido a tratamento térmico a 500°C (A) excitando em 300 nm e (B) excitando em 395 nm. Transições atribuídas a: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, onde J está representado na figura como 0, 1 e 2.

Portanto os espectros de emissão de Eu^{3+} evidenciam a presença de dois sítios distintos de íons Eu^{3+} . A atribuição desses dois sítios, como no caso da suspensão coloidal e dos compostos isolados (descrito anteriormente) tem sido baseado na literatura, onde temos: (1) Eu^{3+} presente na matriz de SnO_2 e (2) Eu^{3+} na superfície da partícula, uma vez que a solubilidade do íon Eu^{3+} nesta matriz apresenta-se extremamente baixa.

Propriedades Ópticas

A figura 5.3.34 apresenta a curva de dispersão do índice de refração do filme SnO_2 dopado com 1 mol% Eu^{3+} submetido a tratamento térmico a 500°C , resultante do tratamento de parâmetros obtidos por elipsometria. Através de medida elipsométrica foram então obtidos os parâmetros A e B para este sistema. A lei de Sellmeier (tipo2) foi utilizada como modelo para

obtenção da curva de índice de refração em função do comprimento de onda (região analisada de 0,3 a 0,9micra).

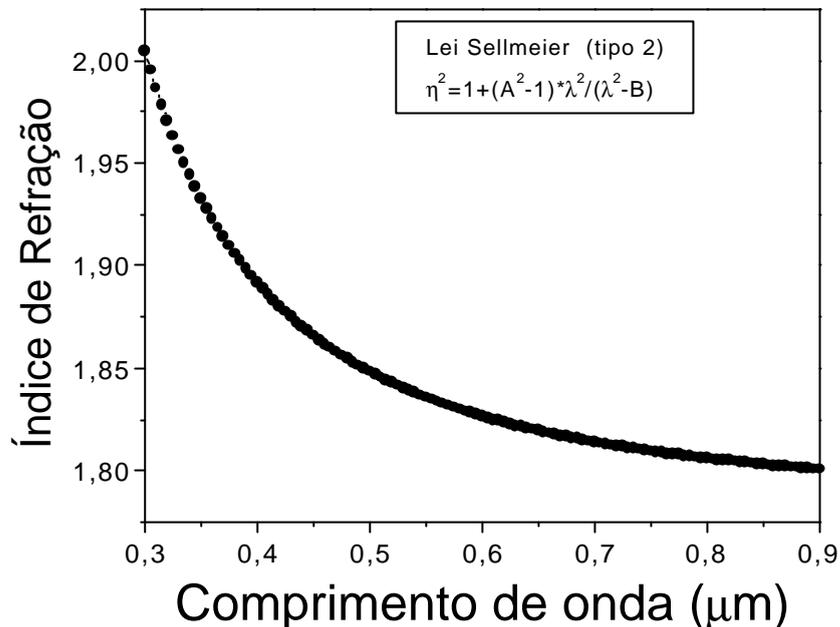


Figura 5.3.34. Curva de dispersão de índice de refração de mono camada de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ tratado a 500⁰C.

Através do valor do índice de refração medido por elipsometria podemos calcular a porosidade do material fazendo uso da seguinte equação:

$$P = 1 - \frac{(h_p^2 - 1)}{(h_m^2 - 1)} \quad (1)$$

onde P, é a porosidade; η_p é o índice de refração do material não poroso e η_m é o índice de refração do material medido.

Calculamos, então, para monocamadas de SnO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺, submetido a tratamento térmico em 500⁰C, uma porosidade de 20,8%.

Esses filmes apresentam-se transparentes na região do visível e infravermelho próximo, onde as regiões de alta absorção são relativas ao próprio substrato (no caso borossilicato). Na figura 5.3.35 observa-se uma

banda de corte abaixo de 350nm atribuída a absorção intrínseca do substrato borossilicato

A figura 5.3.35 apresenta espectros de transmissão e reflectância dos filmes com espessuras diferentes. Os espectros foram obtidos sem correção para reflexão. Os espectros de reflectância mostram as franjas de interferência, onde as posições espectrais e o número dos máximos e mínimos variam com a espessura do material.

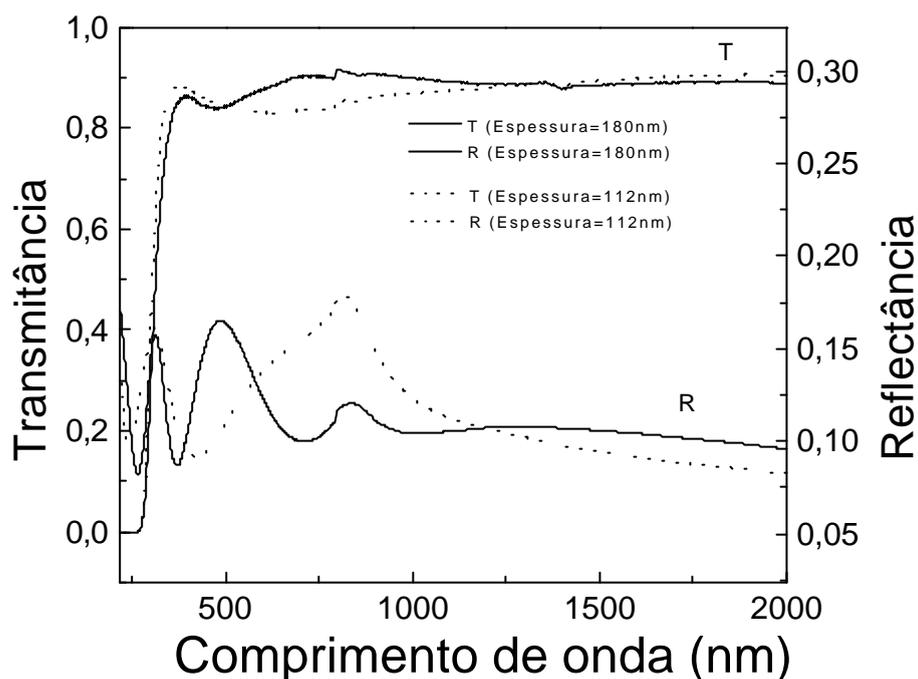


Figura 5.3.35 Espectros de transmitância e reflectância de filmes de SnO₂ dopados com Eu³⁺ de diferentes espessuras.

A caracterização dos filmes como guias de onda foi realizada através da técnica de acoplamento de prisma, espectroscopia m-line (apêndice I).

Esta análise nos fornece o número de modos guiados, espessura e índice de refração dos filmes, índice de refração eficaz e ângulo de propagação de cada modo, índice de refração do substrato.

Filmes contendo duas camadas depositadas foram caracterizados sendo guias de onda monomodais. A figura 5.3.36 mostra um espectro de m-line representativo destes materiais, sendo este do filme contendo 2 camadas de SnO₂ dopados com Eu³⁺, tratado a 500°C. Pode-se observar os modos em TE e TM quando utilizado laser em 543,5nm.

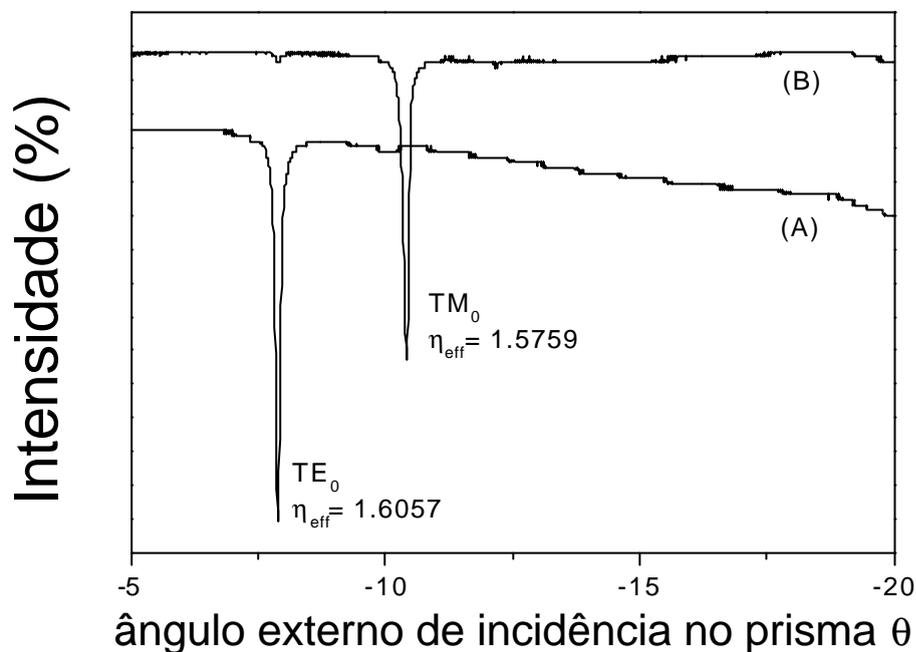


Figura 5.3.36 Espectro de m-line filme de SnO₂ dopados com Eu³⁺ submetido a tratamento térmico de 500°C (duas camadas).

O índice de refração do substrato utilizado em 543,5 é de 1,4728. O cálculo do índice de refração do filme foi realizado usando (1) valor fixo para espessura, 0,3 μm (medida por perfilometria) e (2) valores das posições de TE e TM.

No primeiro caso, conhecendo o comprimento de onda usado, o índice de refração do substrato, o índice de refração efetivo (capítulo 2 e apêndice I) do modo guiado e espessura, pode se calcular o índice de refração do filme.

No segundo caso, temos dois valores de índice de refração efetivo, TE e TM, então, teremos 2 equações com 2 incógnitas: espessura e índice de refração do filme.

Foi observado um valor de 1,7058 para o índice de refração do filme e 0,312 μm a espessura.

Os resultados foram obtidos usando comprimentos de onda de 543nm e 632 nm, sendo observado apenas um modo guiado em ambos

comprimentos de onda. Como a amostra não apresenta birefringência, os resultados apresentados na tabela 5.3.2 referem-se às análises em TE. A tabela 5.3.2 mostra os resultados obtidos por espectroscopia m-line para o SnO₂ dopado com 1% em mol Eu³⁺ submetido a tratamento térmico a 500°C, depositado sobre borosilicato.

Tabela 5.3.2. Propriedades ópticas, índice de refração do filme e substrato, índice de refração efetivo de cada modo, coeficiente de atenuação observados através de espectroscopia m-line para o filme de SnO₂ dopados com Eu³⁺

Propriedades	632.8nm	543.5nm
Índice de refração do substrato η_s	1.4703	1.4728
Índice de refração do filme η_f	1.6906	1.7058
Índice de refração eficaz de cada modo η_{eff}	TE ₀ 1.5790	TE ₀ 1.6057
Espessura (μm)	0.3	0.3
Coeficiente de atenuação (dB/cm)	3.49	-

Como descrito na tabela 5.3.2, um coeficiente de atenuação de 3,49dB/cm em TE₀ foi medido. A figura 5.3.37 mostra a curva da intensidade da luz espalhada em função do comprimento de propagação. Um tratamento adequado com uma função exponencial simples permite a obtenção do coeficiente de atenuação, assumindo aqui que a energia luz espalhada é proporcional a luz confinada (energia confinada). Podem ser observados ainda alguns pontos de alta intensidade na curva referente a pontos de espalhamento devido a alguma imperfeição no filme, cristalito de dimensão suficiente a propiciar tal espalhamento, uma vez que há uma forte dependência do espalhamento de luz em função do comprimento da mesma e tamanho de partículas.

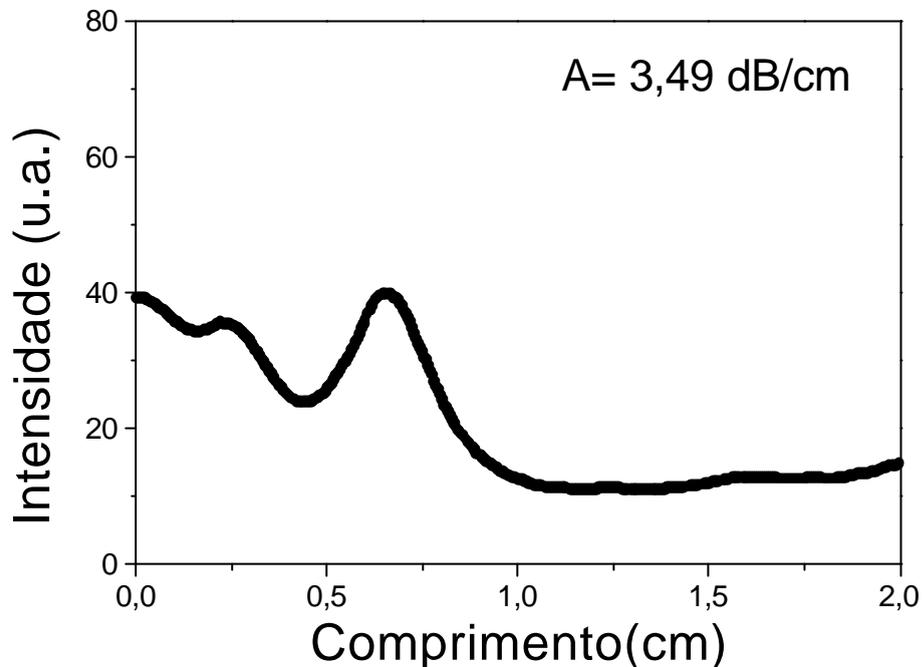


Figura 5.3.37 Curva de atenuação através de medida da intensidade da luz espalhada fora do plano do filme de SnO₂ dopados com Eu³⁺ guia de onda em função do comprimento de propagação. Excitação no modo TE₀, usando laser He-Ne (632,8nm).

A porosidade do sistema contendo 2 camadas foi calculada usando o valor do índice de refração medido através de m line. Uma porosidade de 36% foi encontrada. Embora a porosidade seja relativamente grande, observamos o guiamento da luz nestes filmes de SnO₂. Na literatura encontramos sistemas guias de onda similarmente porosos, como é o caso do TiO₂ preparado via sol-gel, apresentando porosidade da mesma ordem de grandeza[36].

5.4-Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o desenvolvimento de materiais à base de SnO₂ como pós redispersáveis, suspensões coloidais e filmes finos.

Com relação às suspensões coloidais de SnO₂ dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺ se observou a formação de nanocristalitos, estrutura cassiterita, à baixa temperatura. Utilizando-se a técnica baseada em precipitação não convencional, os pós contendo até 2% em mol do íon dopante se apresentaram totalmente redispersáveis em meio aquoso (pH>8)

O diâmetro médio de nanocristalitos de SnO₂ puro foi de 6nm foi observado. As análises realizadas por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica revelaram ainda que ocorre uma diminuição neste valor de diâmetro médio das nanopartículas do sistema dopado com íons lantanídeos, passando a apresentar diâmetro médio de 2 a 3 nm. Amostras contendo quantidades maiores de dopante, como 5 e 10 % em mol, não se mostraram redispersáveis, e agregados da ordem de 200nm foram observados por microscopia eletrônica.

A partir dos dados de espectroscopia eletrônica de emissão de Eu³⁺ pode-se observar que no SnO₂, o íon Eu³⁺ ocupa diferentes sítios de simetria. Um referente ao íon Eu³⁺ na rede cristalina de SnO₂, substituindo átomos de Sn⁴⁺, sítio de alta simetria (D_{2h} ou C_{2h}). O espectro de emissão neste caso é obtido excitando se na banda relativa a transição entre a banda de valência e condução do SnO₂, apresentando praticamente somente a transição ⁵D₀ → ⁷F₁, evidenciando três claros componentes Stark, uma vez que as outras transições são proibidas por simetria. O outro sítio corresponde ao Eu³⁺ adsorvido na superfície da partícula e o espectro de emissão é decorrente da excitação diretamente no nível excitado do íon Eu³⁺, ⁵L₆. Medidas cinéticas de decaimento de emissão desse material mostraram diferentes tempos de vida do nível excitado ⁵D₀. Tempo de vida longo, de 6ms, foi observado para o Eu³⁺ presente na rede cristalina e tempo de vida de 0,3ms representativo de Eu³⁺ na superfície da nanopartícula.

A proteção da superfície da partícula com beta dicetona (BFA e TTA) agindo como ligantes originou suspensões coloidais altamente luminescentes

quando excitadas sob UV, mesmo em meio aquoso. Além disso, deve-se ressaltar aqui que, a emissão de Eu^{3+} não sofre a conhecida supressão devido à presença de osciladores OH do solvente, resultando em um material muito interessante com promissor potencial para aplicação em dispositivos com alta emissão e dispositivos para amplificação óptica.

Filmes finos de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} (0,05 a 2% em mol) apresentaram interessantes propriedades ópticas: como guias de onda e materiais luminescentes.

Os filmes foram obtidos através de spin coating com espessura máxima de 200nm para monocamadas a partir das suspensões coloidais contendo até 40% em peso de material. Análise através de transmitância e reflectância dos filmes mostraram que estes são transparentes no VIS-IV próximo. O tamanho de cristalito de aproximadamente 10 nm, foi determinado por difração de raios X e microscopia eletrônica.

Observou-se que a espessura aumenta linearmente com a concentração das suspensões coloidais, bem como, com o número de depósitos.

Curva de dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda revela um valor alto do índice desses materiais e uma porosidade de 26% foi calculada.

Guias monomodais na região do visível apresentaram ainda um coeficiente de atenuação menor que 3,4 dB/cm em 632,5nm.

Filmes dos compostos altamente luminescentes contendo complexo Eu-BFA e TTA na superfície das nanopartículas foram depositados em quartzo e papel. Além de apresentar alta fotoluminescência, ensaios qualitativos de eletroluminescência desses filmes revelaram uma forte emissão de luz vermelha.

5.5-Referências Bibliográficas

- [1] BRITO, G.E.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. *J Sol-Gel Sci. Tech.*, v.2, p.575, 1994.
- [2] BRITO, G.E.S.; SANTILLI, BRIOIS, V.; C.V.; PULCINELLI, S.H. *J Sol-Gel Sci. Tech.*, v.8, p.269, 1997.
- [3] BRITO, G.E.S. Evolução da textura durante a sinterização de xerogéis de SnO₂: contribuição a análise de tamanho de cristalito e distribuição de tamanho de microporos. Dissertação de Mestrado, UNESP, Araraquara, 1993.
- [4] BRITO, G.E.S. Evolução Estrutural e microestrutural durante a secagem e sinterização de géis a base de Óxido de Estanho. Tese de Doutorado, UNESP, Araraquara, 1997.
- [5] GOEBBERT, C.; AEGERTER, M.A; BRUGARD,D.; NASS, R.; SCHMIDT, H. *J. Mater. Chem.*, v.8, 1998.
- [6] SANTOS, L.B.; PULCINELLI; SANTILLI, C.V. *J Membr. Sci.*, v.127, p.77, 1997.
- [7] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 56135590, 1981,. Japan.
- [8] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 56016585, 1981,. Japan.
- [9] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 60003401, 1985, Japan.
- [10] Futaba Denshi Kogyo Co. Ltd. Patent, JP 56000876, 1981,.Japan.
- [11] Futaba Denshi Kogyo Co. Ltd. Patent, JP 600012384, 1985, Japan.
- [12] Nippon Electric Co. Ltd. Patent, JP 55165552, 1980, Japan.
- [13] Nippon Electric Co. Ltd. Patent, JP 55086875, 1980, Japan.
- [14] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 55089382, 1980, Japan.
- [15] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 60039312, 1985, Japan.
- [16] Nippon Electric Co. Ltd. Patent, JP 55086874, 1980, Japan
- [17] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 55086871, 1981, Japan.
- [18] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 57021545, 1982, Japan.
- [19] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 55066986, 1980, Japan.
- [20] Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. Patent, JP 58021946, 1983, Japan.
- [21] BRITO, G.E.S.; RIBEIRO, S.J.L.; BRIOIS, V.; DEXPERT-GHYS.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H.; J OF SOL-GEL SCI. TECH., **8** (1997) 261.

- [22] RIBEIRO, S.J.L.; HIRATSUKA, R.S.; MASSABNI, AM.G.; DAVOLOS, M.R.; SANTILLI, C.V. AND PULCINELLI, S.H. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.147&148, p.162, 1992.
- [23] RIBEIRO, S.J.L.; SANTILLI, C.V. AND PULCINELLI, S.H.; FORTES, F.J.P.; OLIVEIRA, L.F.C. *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.*, v.2, p.263, 1994.
- [24] BURGARD, D.; KROPF, C.; NASS, R.; SCHMIDT, H. Better Ceramics through chemistry. In: CHEETAN, A.K., BRINKER, C.J., MCCARTNEY, M.L., SANCHEZ, C. *Mater. Res. Soc. Proc.*, v.346, p.101, 1994.
- [25] BURGARD, D.; NASS, R.; SCHMIDT, H. *Mater. Res. Soc.*, v.432, p.113, 1997.
- [26] BURGARD, D. Jahresbericht, Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken, 1997, p.45.
- [27] GOEBBERT, C.; NONNINGER, R.; AEGERTER, SCHMIDT, H. *Thin Solid Films*, v.351, p.79, 1999.
- [28] HIRTZEL, C.S.; RAJAGOPALAN, R. Colloidal Phenomena-Advanced Topics. New Jersey: Noyes Publications.
- [29] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S., GONÇALVES E SILVA F.R. *J. Lumin.*, v.75, n.3, p.255, 1997.
- [30] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S., GONÇALVES E SILVA F.R., DONEGA, C.M., ALVES, S. *Chem. Phys. Lett.*, v.282, n.3/4, p.233, 1998.
- [31] BRITO, H.F.; MALTA, O.L; CARVALHO, AA; MENEZES, J.F.S., SOUZA, L.R.; FERRAZ, R. *J. Alloys and Comp.*, v.254, p.275, 1998.
- [32] Batista, H.J.; Andrade, AV.M.de, longo, R.L.; Simas, AM., As, G.F.de, Thompson, L.C. *J of Lum.*, v.159, p.72, 1997.
- [33] BRITO, H.F.; MALTA, O.L; SOUZA, L.R., MENEZES, J.F.S, CARVALHO, A. A. *J of .Non-Cryst. Solids*, v.247, p.129, 1999.
- [34] ZHANG, R.J., LIU, H.G., YANG, K.Z., ZHU, G.Y., ZHANG, H.W. *Thin Solid Films*, v.295, n.1-2, p.228, 1995.
- [35] HORROCKS, W.; DE, W. AND SUDNICK, D.R. *Acc. Chem. Res.*, v.14, p.384, 1981.
- [36] BAHTAT, A. Elaboration et etude spectroscopique de couches minces de TiO₂ optiquement guidantes: role du dopage par les ions Eu³⁺ e Er³⁺ . These de Doctorat, 1996.

Capítulo 6

Materiais à base de HfO₂

Nanopartículas, Suspensões coloidais, Filmes cerâmicos fotoluminescentes

Capítulo 6

Materiais à base de HfO₂

Nanopartículas, Suspensões coloidais, Filmes cerâmicos fotoluminescentes

6.1-Apresentação

Propriedades e aplicações

Dióxido de Háfênio, HfO₂, é um material que possui alto índice de refração e baixa absorção na região do ultravioleta próximo (acima de 300nm) ao infravermelho (aproximadamente 10 micra). Filmes de óxido de háfênio que se apresentam completamente oxidados são totalmente transparentes na região espectral UV-VIS-IR [1,3,4]. Assim, camadas transparentes apresentando alta densidade e dureza foram depositadas por vários métodos físicos, como, evaporação, “sputtering” e deposição de camada atômica (ALD) [1-3]. Alguns problemas decorrentes do método de evaporação têm sido relatados, onde grande perda de oxigênio durante o processo tem sido observada. A evaporação em atmosfera controlada, contendo certa pressão parcial de oxigênio durante a evaporação tem suprimido as perdas durante o processo. A importância destes problemas se reflete diretamente nas propriedades ópticas dos filmes onde temos a dependência do índice de refração do material com o grau de oxidação e a densidade [1]. Os filmes de óxido depositados por métodos físicos apresentam alta adesão a substratos vítreos e outros óxidos, como os de alumínio e prata. Geralmente são filmes cristalinos, apresentado estrutura monoclinica [1,3] e estudos das propriedades estruturais e ópticas durante a deposição por processos físicos foram relatados por alguns autores [3].

As propriedades estruturais (estrutura local) e eletrônicas dos filmes de óxidos são muito importantes, principalmente para aplicações em áreas como: catálise, óptica, microeletrônica e processos de corrosão [5]. Devido a sua dureza e boa transparência na região do visível e ultravioleta, o óxido de háfênio tem sido freqüentemente usado em filmes para óptica [2,3].

O óxido de Háfio é ainda um isolante, possuindo $E_g=5,5$ eV [6,7] podendo ser usado como filme protetor contra corrosão em capacitores. A utilização deste material como isolante em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos exige a deposição de camadas extremamente finas, onde encontramos descritos métodos físicos na literatura [3] para tal finalidade, como a deposição de camada atômica (ALD).

Podemos citar ainda aplicações segundo as propriedades ópticas dos materiais como: laser no UV próximo, espelhos dielétricos e anti-refletores. A Hafnia pode ser usada em combinação com camada de SiO₂ para formar estruturas multicamadas com alto contraste de índice de refração.

Os modos vibracionais do óxido de Háfio apresentam energia relativamente baixa ($<700\text{cm}^{-1}$) [9,10], sendo, portanto promissora a utilização deste material como matriz para dopagem de íons lantanídeos visando a propriedade de emissão de luz do dopante, uma vez que os modos vibracionais são os responsáveis pela desativação não-radiativa dos estados excitados destes íons.

As propriedades químicas e estruturais de Háfio e Zircônio são similares. De fato devido a contração lantanídica os íons Hf⁴⁺ e Zr⁴⁺ apresentam praticamente o mesmo raio iônico (0,83 e 0,84Å respectivamente para 8 átomos de oxigênio vizinhos).

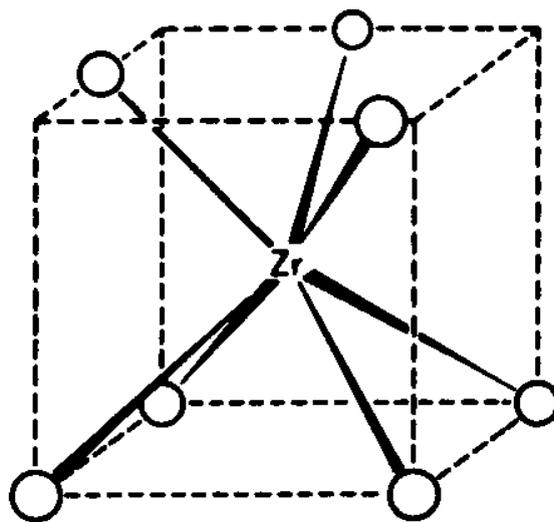


Figura 5.1.1. Representação da coordenação heptaédrica dos átomos de Zr⁴⁺ na estrutura monoclinica da badeleita (ZrO₂)

A presença de íons Zr⁴⁺ em meio aquoso forma o tetrâmero, cuja estrutura encontra-se esquematizada abaixo.

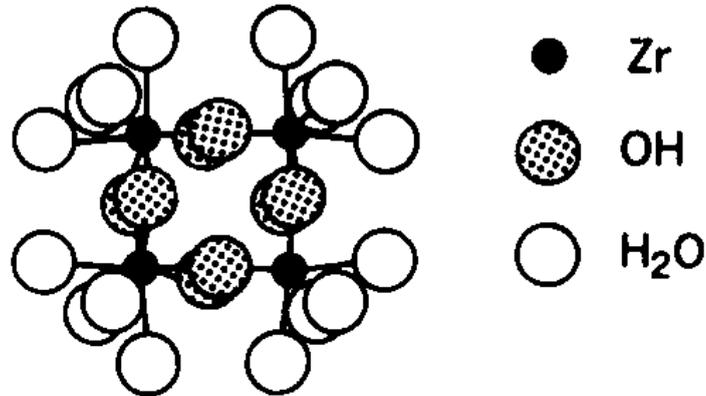


Figura 5.1.2 Representação esquemática do íon [Zr₄(OH₈(H₂O)₁₆]⁸⁺.

Propriedades Gerais e aplicações

Assim como para o óxido de zircônio, para o óxido de háfnio à pressão normal 3 fases são estáveis em diferentes domínios de temperatura. Para o óxido de zircônio a fase monoclinica é estável a temperaturas abaixo de 1200°C. A fase tetragonal (ou quadrática) é estável na faixa de temperaturas entre 1200 e 2372°C, e a fase cúbica (tipo fluorita) é estável entre 2372°C e o ponto de fusão de 2700°C. A pressões acima de 23 Kbar aparece ainda uma fase ortorrômbica.



A segunda transformação é particularmente indesejável porque é acompanhada de variações importantes no volume (cerca de 9%) o que impede a utilização da zircônia pura por exemplo como material refratário.

As fases cúbica e quadrática podem ser estabilizadas a temperatura ambiente pela adição de óxidos de metais de valência inferior à do zircônio

como CeO₂, CaO, MgO, Y₂O₃ ou ainda óxidos de lantanídeos. Estas "zircônias estabilizadas" são, portanto utilizadas em aplicações onde é necessária a estabilidade dimensional e estabilidade térmica. A zircônia estabilizada por Y₂O₃ é ainda transparente no infravermelho podendo ser utilizada como janelas nesta região do espectro eletromagnético.

Deve-se citar ainda a aplicação como material resistente a choques de temperatura que utiliza as "zircônias parcialmente estabilizadas". Estes materiais apresentam micropartículas de ZrO₂ quadrático precipitadas numa matriz de ZrO₂ cúbico. O fenômeno da transformação martensítica que as partículas de ZrO₂ quadrático apresentam ao se transformar no ZrO₂ monoclinico impede a formação de fissuras pela absorção de energia e pela criação de uma zona de compressão ao redor das partículas.

Estudando o sistema ZrO₂-Y₂O₃-Eu³⁺ (0,5-1%) J.Dexpert-Ghys estabelece o diagrama de fases. Suas condições de preparação envolvem a mistura dos óxidos de lantanídeos e o oxiclreto de zircônio, e tratamentos térmicos prolongados (em torno de 20 horas) em temperaturas entre 1750-1800°C. Partindo do ZrO₂ puro até 98ZrO₂/2LnO_{1,5} só se observou a fase monoclinica. Desta composição até 95/5 observa-se a mistura de duas fases: a monoclinica e a tetragonal. De 95/5 até 90/10 aparece a fase tetragonal. De 90/10 até 43/57 a fase cúbica aparece isolada. Desta composição até 18/82 uma mistura de fases cúbicas sendo a segunda correspondente a uma fase do tipo C-Ln₂O₃. Acima desta composição até o óxido de ítrio puro (+0,5-1% Eu³⁺) observa-se esta fase C-Ln₂O₃.

6.2-Experimental

No estudo dos sistemas contendo óxido de háfnio, inicialmente foi preparada uma suspensão coloidal deste material. Este sol foi então utilizado para a preparação dos filmes de HfO₂ e posteriormente foi incorporado em matrizes de sílica ou sílica modificada (capítulo 7 e 8)

6.2.1-Preparação de nanopartículas de HfO₂

A suspensão coloidal contendo íons lantanídeos (Eu/Er) foi preparada partindo-se de misturas de suspensão em etanol de HfOCl₂.8H₂O e soluções etanólicas dos cloretos de lantanídeos, em concentrações molares entre 0,1 e 0,4M. A suspensão foi mantida sob aquecimento e refluxo durante 60 minutos resultando numa suspensão coloidal transparente. Partículas coloidais de aproximadamente 5 nm de diâmetro (medidas por espectroscopia de correlação de fótons) puderam ser identificadas.

6.2.2-Characterização

Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) com o objetivo de medir a distribuição de tamanho das partículas, usando um instrumento Brookhaven, laser em 543,5nm.

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias eletrônica de transmissão de alta resolução em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

Difração de raios X :

Foram obtidos difratogramas de raios X dos compostos, pelo método do pó, no intervalo de 5 a 70° usando radiação $K\alpha$ do cobre usando um aparelho Siemens D-500.

Espectroscopia eletrônica de emissão:

Espectros de emissão e excitação de todos os compostos (pós, suspensões coloidais e filmes) foram obtidos em Espectrômetro de fluorescência HITACHI, F-3010, usando como fonte de excitação uma lâmpada de Xe de 150W e monocromador simples (excitação e emissão) e fotomultiplicadora como detector, no Institut für Neue Materialien e Fluorimetro

SPEX, Fluorolog F212I lâmpada de Xe de 450W e monocromador duplo modelo 1680, fotomultiplicadora R928 Hamamatsu e detector de Germânio para uso no infravermelho. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

5.2.3-Preparação de Filmes

Os filmes de HfO₂ puro e contendo os íons lantanídios foram obtidos por "dip-coating" e "spin-coating" segundo o esquema apresentado na figura 6.2.1. Para o spin-coating foi utilizada a velocidade de rotação do substrato de 2000rpm por 15 s. Para o "dip-coating" utilizou-se velocidade de deposição de 10mm/s.

Após cada deposição os filmes foram levados a tratamento térmico durante 30 minutos e mono ou multicamadas foram assim depositadas.

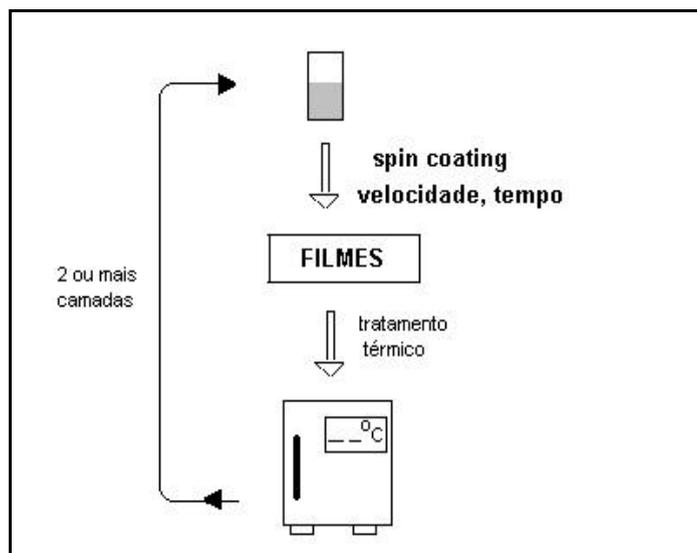


Figura 6.2.1 Esquema de preparação do filmes

6.2.4-Characterização:

Perfilometria: a espessura dos filmes foi medida por um perfilômetro de superfície Tencor P10.

Espectroscopia de transmissão e reflectância: na região de 200 a 3000nm, usando um espectrofotômetro Cary 5 – UV-VIS-NIR,

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias eletrônica de transmissão de alta resolução em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

Difração de raios X: Foram obtidos difratogramas de raios X dos compostos, pelo método do pó, no intervalo de 5 a 70° usando radiação $K\alpha$ do cobre usando um aparelho Siemens D-500.

Espectroscopia eletrônica de emissão: Os espectros de emissão de Eu^{3+} foram obtidos utilizando-se como fonte de excitação a linha em 457 nm de laser de Argônio, linha 457nm.

Os espectros de emissão de Er^{3+} foram obtidos utilizando-se a linha de 514,5nm do laser de Argônio.

6.3-Resultados e Discussão

Suspensões coloidais, sólidos e filmes de Óxido de Háfênio

Suspensões Coloidais

A suspensão de oxicloreto de háfênio hidratado em etanol, após refluxo controlado, promove a formação de uma suspensão coloidal totalmente transparente, contendo espécies formadas de dimensão nanométrica.

Como mostrado no apêndice II a espectroscopia de correlação de fótons foi utilizada aqui para a avaliação do tamanho destas espécies e as Figuras 6.3.1 e 6.3.2 apresentam alguns resultados obtidos.

Tabela 6.3.1. Diâmetro médio das nano partículas das suspensões coloidais de óxido de háfênio puro e dopado com diferentes concentrações de Eu³⁺ e Er³⁺.

Material	Dopante	Dopagem (% mol)	*Diâmetro médio (nm)
HfO ₂	Eu ³⁺	-	6,3
HfO ₂	Eu ³⁺	1	5,5
HfO ₂	Eu ³⁺	5	8,0
HfO ₂	Eu ³⁺	7	7,8
HfO ₂	Eu ³⁺	10	4,7
HfO ₂	Eu ³⁺	20	9,0
HfO ₂	Eu ³⁺	25	6,7
HfO ₂	Er ³⁺	1	6,0
HfO ₂	Er ³⁺	10	6,0

*Diâmetro médio observado das medidas de espectroscopia de correlação de fótons

As figuras mostram a distribuição de tamanhos de partículas para HfO₂ dopados com 1% em mol de íons Eu³⁺ e Er³⁺ respectivamente, onde uma distribuição de diâmetros relativamente variando de 3 a 7 e 1 a 10 nm (valor médio 5,5 e 6nm) é observada.

Foram realizadas medidas para toda a série (puro e dopados com até 25% em mol de Eu³⁺, Er³⁺ e Nd³⁺) não sendo observado diferença significativa no tamanho das nano espécies formadas em função da concentração de Eu³⁺ ou Er³⁺.

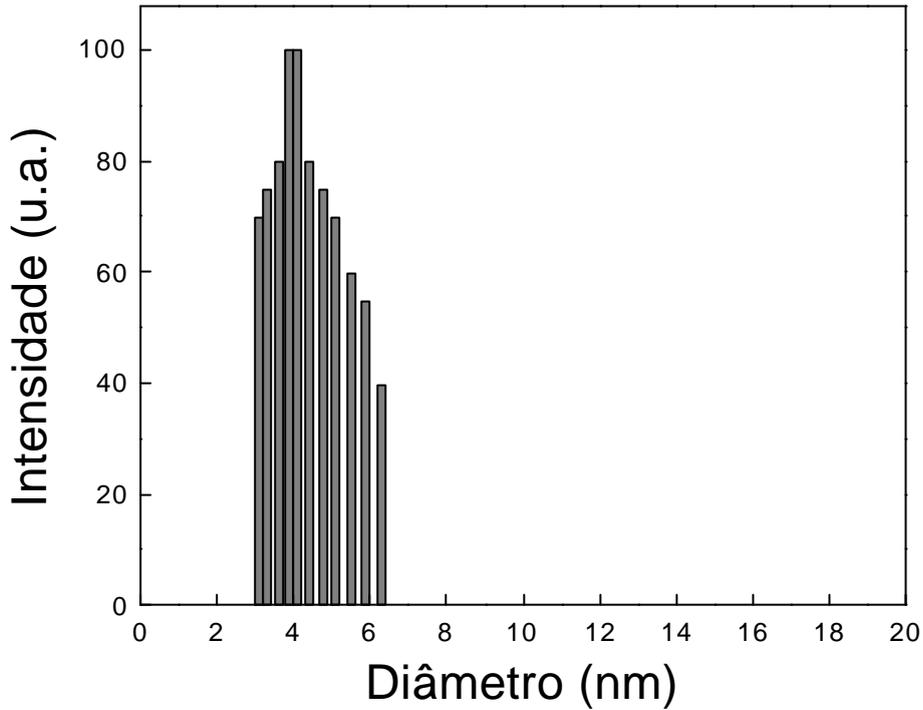


Figura 6.3.1. Distribuição de tamanho de partícula de HfO₂ dopado com 1% em mol de íons Eu³⁺.

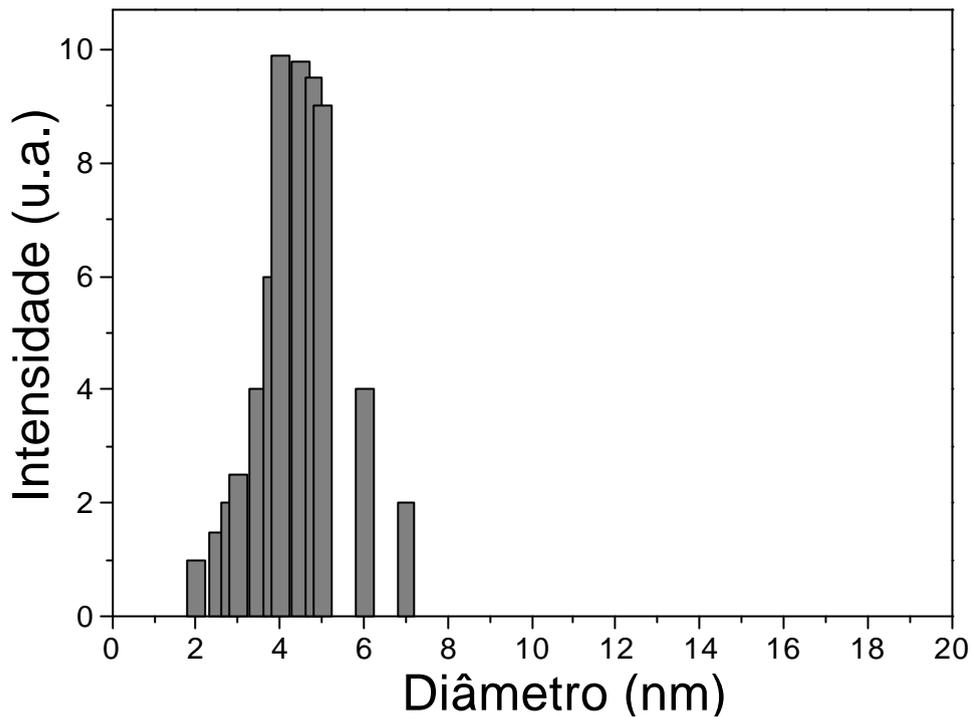


Figura 6.3.2. Distribuição de tamanho de partícula de HfO₂ dopado com 1% em mol de íons Er³⁺.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 6.3.3 mostra uma imagem obtida do sólido resultante da evaporação de suspensão coloidal depositada sobre a grade de cobre que serve como suporte.

Nanopartículas de HfO₂ com tamanho variado de 5 a 10 nm podem ser facilmente identificadas com espaçamentos interplanares de 3,17 Å (hkl=111 para óxido de háfnio estrutura monoclinica, arquivo JCPDF 34-0104). Observa-se ainda uma fase amorfa em conjunto com as partículas cristalinas. De uma maneira geral não se observam agregados.

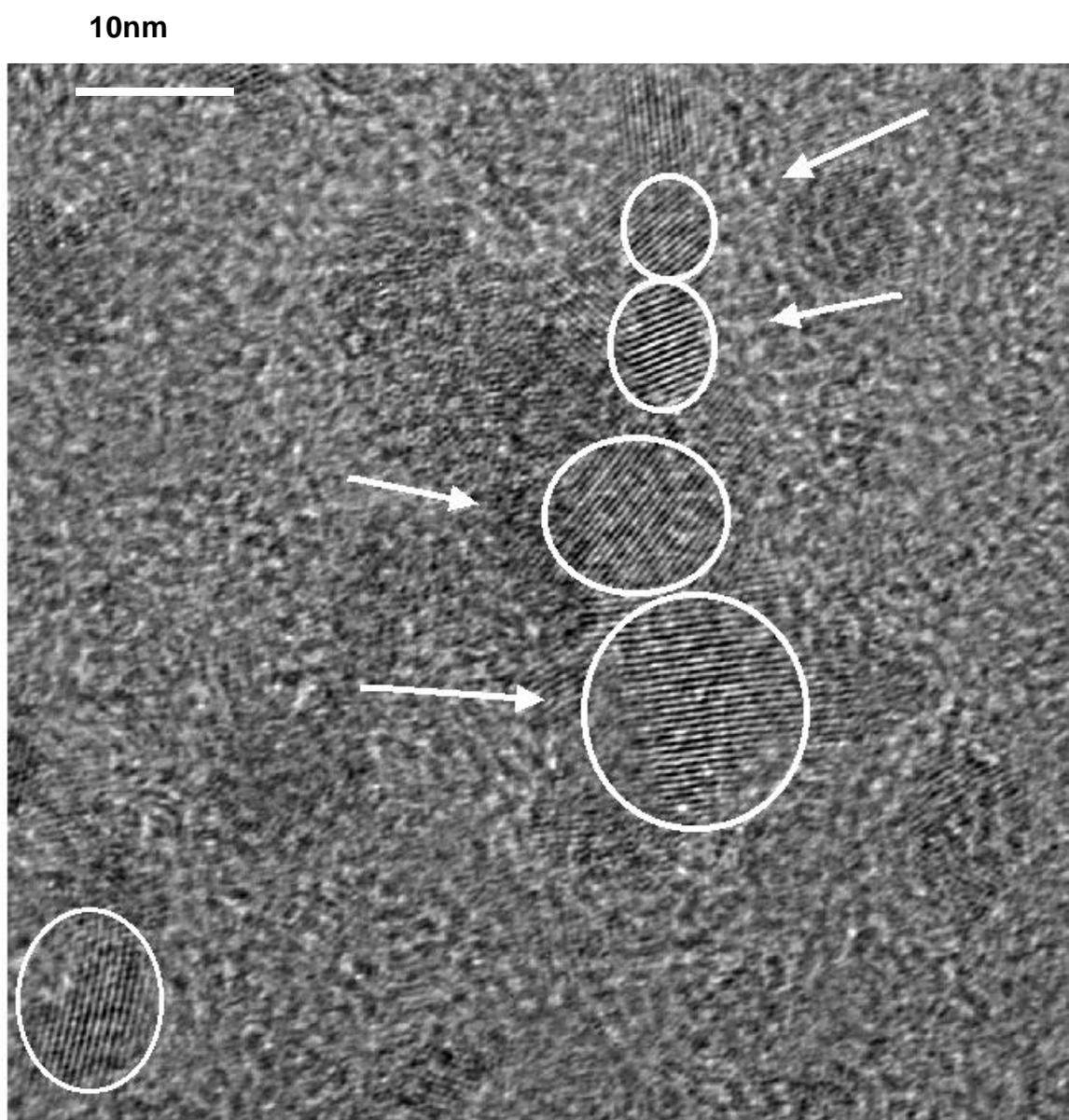


Figura 6.3.3.(A) Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO₂ dopado com íons Eu³⁺.

Compostos sólidos

Como descrito na seção experimental, os compostos sólidos foram obtidos através de hidrólise e posterior tratamento térmico a temperaturas maiores que 700°C.

Para a caracterização estrutural utilizou-se a difratometria de raios X e espectroscopia eletrônica de emissão de Eu³⁺.

A figura 6.3.4. mostra difratogramas de raios X obtidos para os compostos de HfO₂ puro e dopados com 1 e 10% em mol de Eu³⁺.

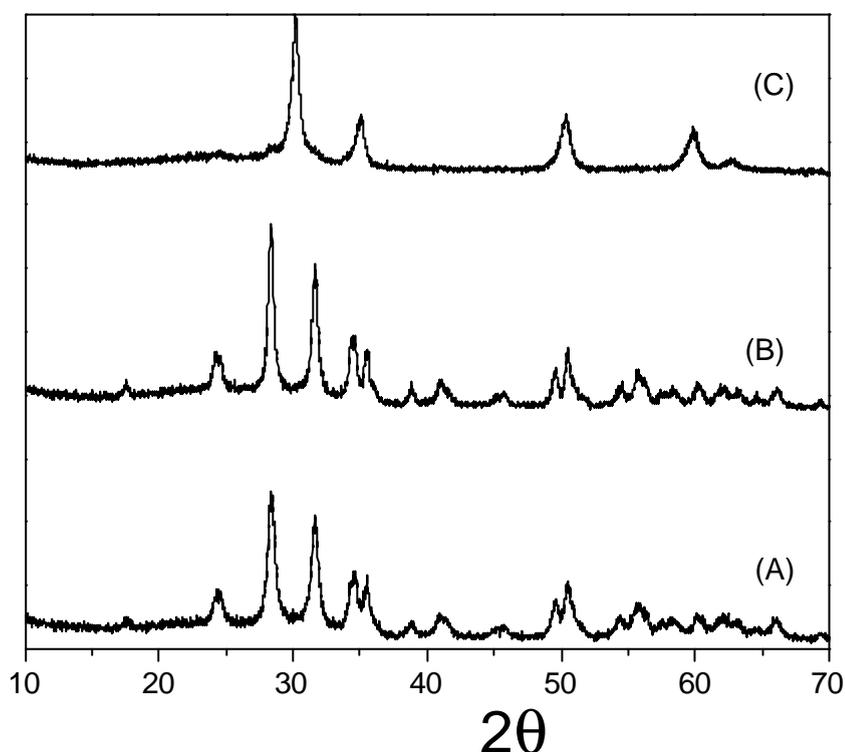


Figura 6.3.4. Difratogramas de raios X dos compostos: (A)HfO₂, (B)HfO₂ dopado com 1% em mol de Eu³⁺ e (C)HfO₂ dopado com 10% em mol de Eu³⁺.

O composto de óxido de háfnio puro apresenta estrutura monoclinica JCPDF 34-0104. A mesma estrutura é obtida quando os compostos são dopados com baixa concentração de Eu³⁺, como é o caso demonstrado na figura 6.3.4. (B), para o composto dopado com 1% em mol de Eu³⁺.

Na estrutura monoclinica os íons Hf⁴⁺ apresentam sete átomos de oxigênio como vizinhos, na primeira esfera de coordenação. A figura 6.3.5 apresenta a estrutura local do Zr⁴⁺ na estrutura monoclinica.

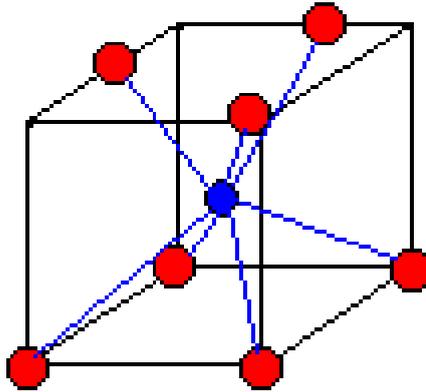


Figura 6.3.5. Esfera de coordenação do Zircônio na estrutura monoclinica do ZrO₂. O átomo menor é o de Zircônio e os demais são os átomos de oxigênio.

A adição de 10-25% em mol de íons Eu³⁺ resulta na estabilização de fase cúbica. Como mencionado anteriormente a fase cúbica é estável em altas temperaturas e pode ser estabilizada em baixas temperaturas pela adição de outros óxidos. A figura 6.3.6 mostra o difratograma obtido para o composto de HfO₂ contendo elevada concentração de Eu³⁺ (10% em mol), comprovando que em maiores concentrações de Eu³⁺, ocorre a estabilização da estrutura cúbica, comportamento análogo a compostos a base de ZrO₂, conhecido na literatura[8].

De maneira análoga temos os compostos dopados com íons Er³⁺, e a figura 6.3.6. mostra os difratogramas de raios X obtidos.

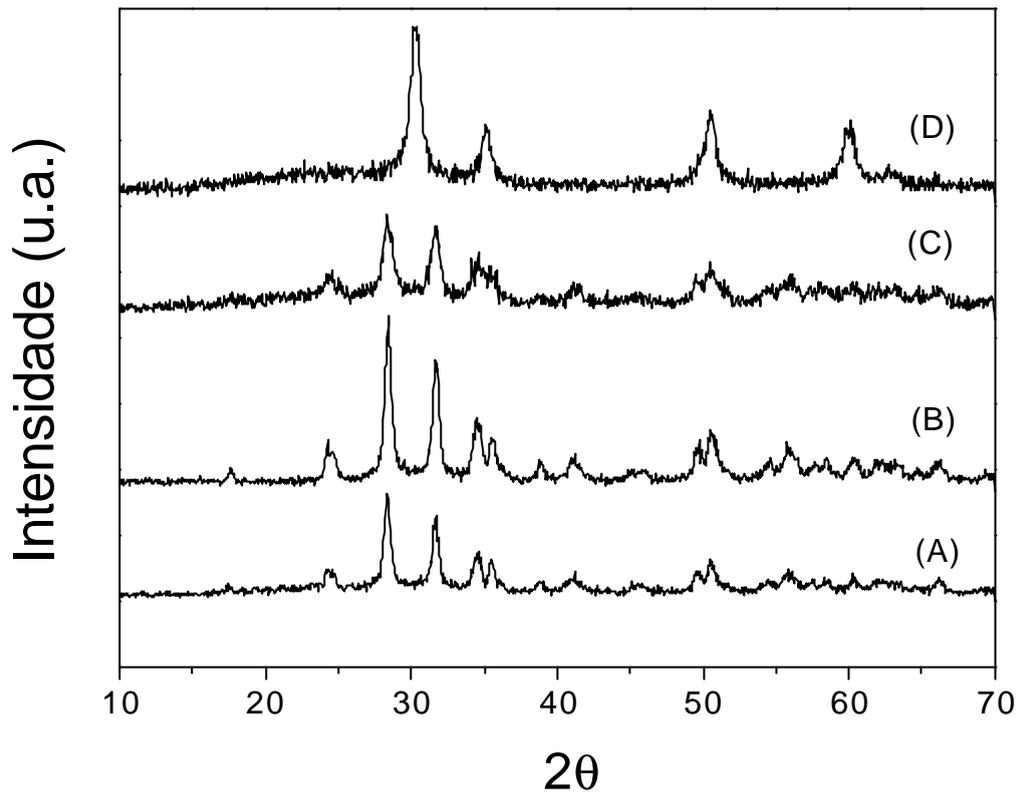


Figura 6.3.6. Difratogramas de raios X dos compostos: (A)HfO₂, (B)HfO₂ dopado com 0,1% em mol de Er³⁺, (C) HfO₂ dopado com 1% em mol de Er³⁺e (D)HfO₂ dopado com 10% em mol de Er³⁺.

Emissão de Eu³⁺

A espectroscopia de emissão do íon Eu³⁺ permite a exploração da estrutura local onde se encontra o íon lantanídeo nas distintas estruturas estabilizadas do óxido de háfnio.

A figura 6.3.7. mostra os espectros de emissão de Eu³⁺ dos compostos sólidos de HfO₂ dopados com (A) 1% em mol de Eu³⁺ e (B) 10% em mol de Eu³⁺, os compostos foram tratados a 700^oC. As transições intraconfiguracionais 4f⁶ do íon Eu³⁺ observadas são atribuídas à emissão proveniente do nível excitado ⁵D₀ para o estado fundamental ⁷F_J, onde J varia de 0 a 6. São registrados somente J=0,1,2,3 e 4 na região do visível.

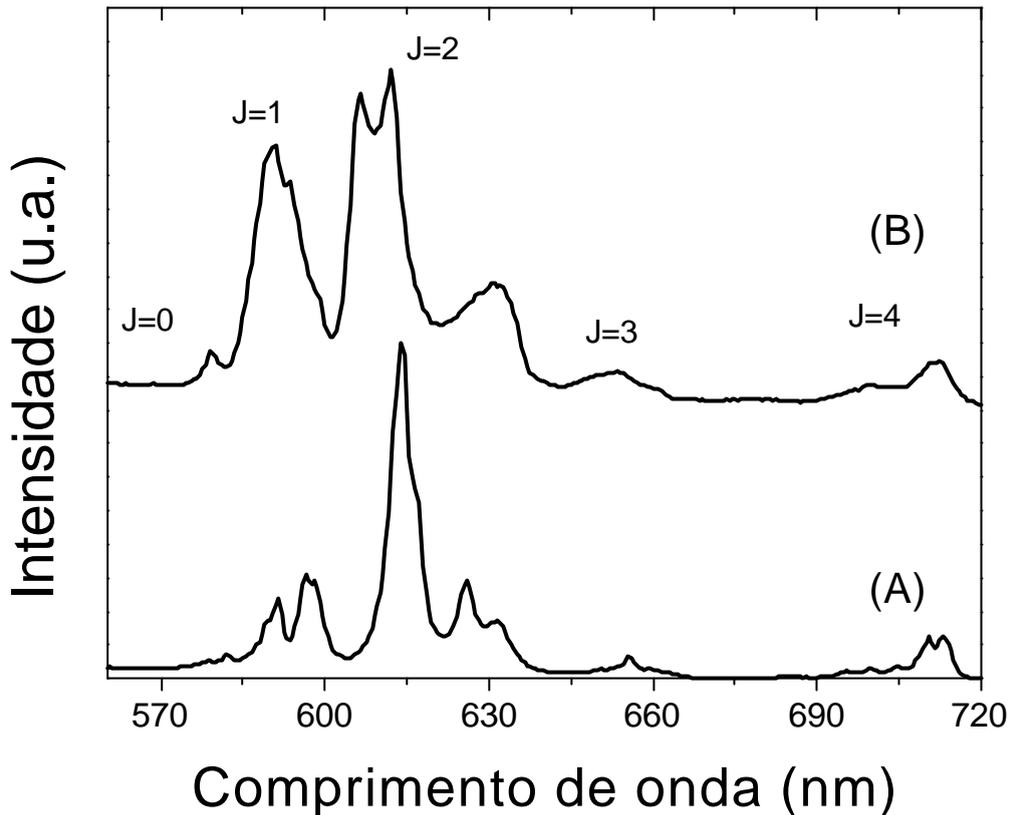


Figura 6.3.7. Espectros de emissão de Eu^{3+} dos compostos sólidos de HfO_2 dopados com (A) 1% em mol de Eu^{3+} e (B) 10% em mol de Eu^{3+} , os compostos foram tratados a 700°C . As transições são atribuídas à transição do nível $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$.

Pode-se observar que o número de componentes stark das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, bem como a intensidade relativa dessas transições varia em função da mudança estrutural, da posição (ângulo, distância e número) de átomos vizinhos. Dois diferentes espectros são então obtidos sendo representativo de cada um dos sistemas, já caracterizados por difração de raios X: (1) Eu^{3+} presente na estrutura monoclinica, quando dopados com 1% em mol do lantanídeo e (2) Eu^{3+} presente na estrutura cúbica estabilizada, quando dopados com 10% em mol do lantanídeo.

Como característica geral as linhas são alargadas em relação àquelas comumente observadas para cristais de Eu^{3+} . O estudo espectroscópico de Eu^{3+} nas diferentes fases da zirconia foi efetuado por J. Dexpert-Ghys. [8] e suas observações principais podem ser utilizadas aqui para o sistema HfO_2 .

A estrutura cristalina da forma estável a baixa temperatura do ZrO₂ é monoclinica (Grupo espacial P2_{1/C}-C_{2h}⁵). Só há um sítio pontual para o Zr⁴⁺ de simetria C₁ e sete vizinhos oxigênio. A figura 6.3.5. mostra a representação da estrutura local do Zr⁴⁺ nesta estrutura.

A estrutura da forma tetragonal (fluorita deformada) foi determinada por G.Teufer [9]. O íon Zr⁴⁺ apresenta coordenação 8 e a simetria pontual do cátion apresenta simetria D_{2d}. Supõe-se que a estrutura da zircônia tetragonal estabilizada pela adição de um segundo cátion seja a mesma que na fase de alta temperatura do composto puro. As distâncias Zr-O são de 2,455 e 2,065 Å (a=5,148Å e c=5,27Å)

A estrutura da zircônia estabilizada é cúbica, do tipo fluorita, até aproximadamente a composição 30ZrO₂/70YO_{1,5}. Os resultados de difração de raios x indicam que estas fases são consideradas como desordenadas, ou seja, com as posições catiônicas sendo ocupadas indistintamente por Zr⁴⁺ ou por Y³⁺. As lacunas de oxigênio, formadas para compensação de carga quando 2 Zr⁴⁺ são substituído por 2 Y³⁺, são distribuídas aleatoriamente na sub-réde aniônica.

O espectro apresentado na figura 6.3.7. (A) concorda razoavelmente com o espectro apresentado por Dexpert-Ghys. Na simetria pontual C₁ a degenerescência dos níveis J é levantada completamente e o traço na figura representa as posições das linhas observadas pela autora. A distancia media Zr-O na fase monoclinica é de 2,17 angstrom sendo que uma das distancias é bastante curta (2,05). A acomodação do íon Eu³⁺, maior que o Zr⁴⁺ deve promover uma distorção considerável do sitio cristalográfico. De fato aumentando a concentração de Eu³⁺, Dexpert-Ghys é capaz de identificar uma distribuição de sítios na estrutura porem todas apresentando espectros bem semelhantes aquele da figura (A).

O espectro apresentado na figura 6.3.7. (B) também concorda de uma maneira geral com aquele apresentado na tese de Dexpert-Ghys para a fase cúbica. O que deve ser notado aqui é a largura pronunciada de linhas, lembrando aquelas normalmente observadas para o íon Eu³⁺ em vidros, por exemplo.

O espectro não concorda com aquele que seria esperado para o íon Eu³⁺ no sítio pontual (O_h) do Zr⁴⁺ na estrutura fluorita. Para a fase tetragonal os átomos de Zr⁴⁺ apresentam sítios pontuais com simetria D_{2d}. Para O_h esperaria-se 0,1 e 0 linhas para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ respectivamente, enquanto para D_{2d} seria observado 0,2 e 2 linhas.

Para a hafnia ou zirconia estabilizadas as lacunas devem provocar o deslocamento da posição dos átomos em relação a estrutura fluorita levando a deformação dos sítios pontuais. A presença de lacunas define na verdade uma quantidade enorme de diferentes sítios pontuais com número de coordenação 6, 7 e 8, e, a contribuição deste conjunto de sítios é responsável pelo alargamento das linhas espectrais, um comportamento que pode ser classificado como intermediário entre aquele observado para os cristais perfeitos e aquele observado para os vidros.

No ThO₂, por exemplo, que apresenta estrutura fluorita, o espectro obtido para o íons Eu³⁺ (5% em mol) é totalmente diferente apresentando somente uma linha intensa referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, como previsto pela Teoria de Grupos. A figura 6.3.8. reproduzida de Dexpert-Ghys. mostra o espectro para o ThO₂:Eu³⁺. As varias linhas de menor intensidade que aparecem são atribuídas a sítios pontuais criados pela compensação de cargas. Se a concentração relativa de íons lantanídeos aumenta, as linhas são alargadas e se assemelham aquela observadas na figura.

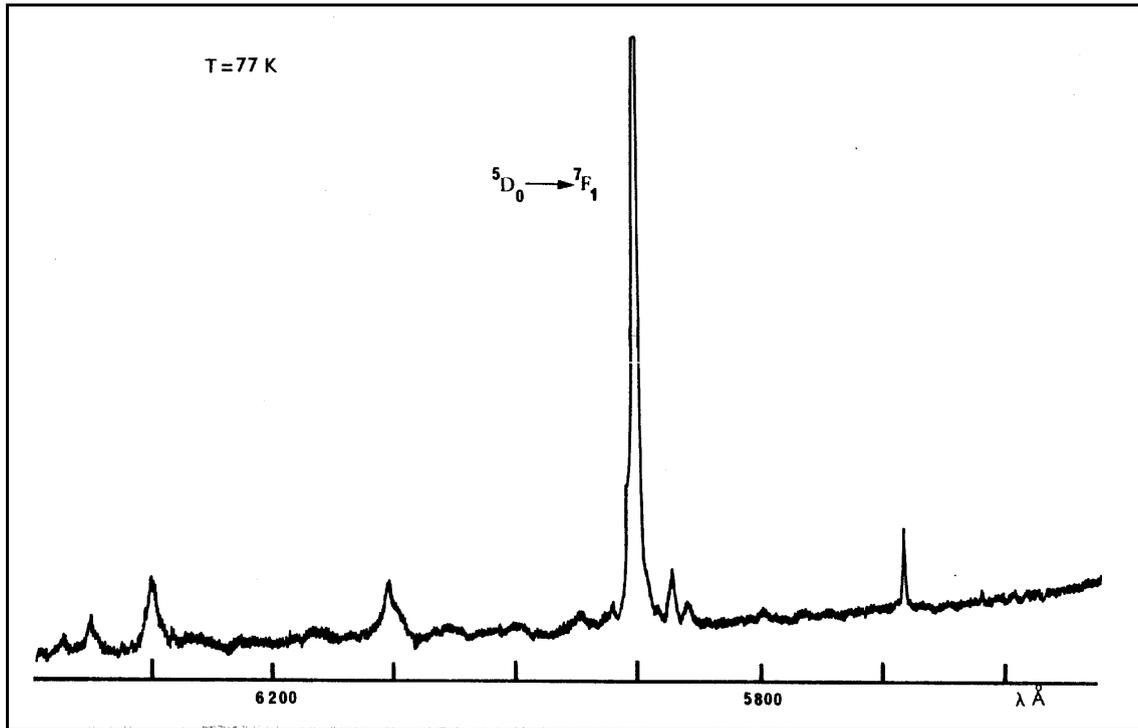


Figura 6.3.8. Espectro de emissão de Eu³⁺ do composto ThO₂ contendo 5% em mol de Eu³⁺.

Emissão de Er³⁺- Infravermelho

Como foi mencionado anteriormente, a emissão de Er³⁺ na região espectral do infravermelho, precisamente em 1550nm, apresenta extrema importância na atualidade, principalmente visando sua aplicação em telecomunicações. Amplificadores ópticos à base de sílica dopada com íons Er³⁺ já estão em pleno funcionamento. Desta maneira, apresentamos aqui o comportamento da emissão de Er³⁺ na região de interesse, mostrando os diferentes espectros de Er³⁺ presente em sítios de simetria distintos.

A figura 6.5 (capítulo 4), apresenta o diagrama de níveis de energia para o íon Er³⁺ a partir do qual são feitas as atribuições das bandas observadas experimentalmente.

Os espectros de emissão são mostrados na figura 6.3.9. Espectros diferentes são observados para as diferentes estruturas identificadas pela difratometria de raios X (DRX). Quando os óxidos são dopados com 0,1 e 1% em mol, o íon ocupa os sítios de simetria referentes à estrutura monoclinica,

apresentando os principais componentes em 1524, 1538, 1556nm, e ainda um outro componente em 1472nm.

Quando os óxidos são dopados com 10% em mol os íons Er³⁺ podem ocupar os inúmeros diferentes sítios disponíveis na estrutura cúbica como já mostrado no caso de Eu³⁺. O espectro é portanto alargado e os principais componentes são observados em 1448, 1504, 1526 e 1571 nm.

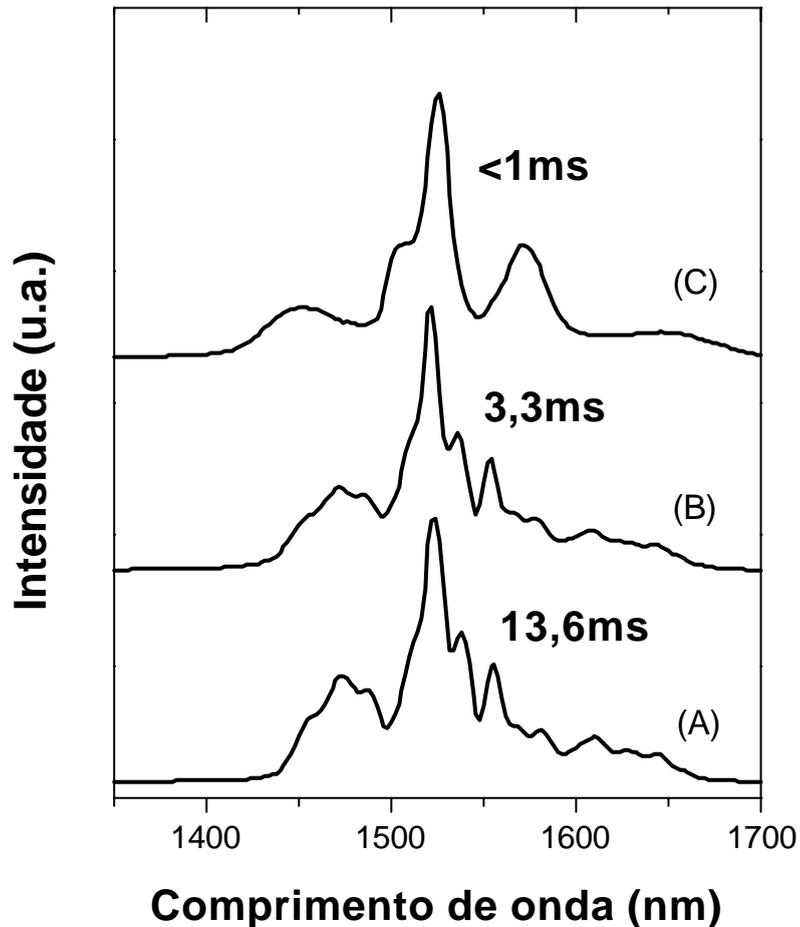


Figura 6.3.9. Espectros de emissão de Er³⁺ na região de infravermelho dos compostos de HfO₂ dopados com 0,1, 1 e 10% em mol do íon lantanideo.

Os valores medidos do tempo de vida referentes ao nível emissor ⁴I_{13/2} também são apresentados na figura 6.3.9. Pode se observar que há uma diminuição drástica do tempo de vida de emissão à medida que aumentamos a concentração de Er³⁺. A supressão da emissão pelo aumento na concentração é bem conhecida para compostos contendo Er³⁺. A migração da energia de um

estado excitado de um lantanídeo a outro átomo vizinho leva a perda não radiativa da energia de excitação por defeitos na rede cristalina.

O longo tempo de vida encontrado para a amostra dopada com 0,1%Er³⁺ sugere o elevado rendimento quântico para o processo de emissão sugerindo futuras aplicações para este material.

Filmes Finos

Filmes estáveis e homogêneos foram obtidos em depósitos usando quartzo e borossilicato como substratos. Filmes monocamadas com espessura de 70nm foram obtidos sem trincas apresentando transparência na região visível e infravermelho próximo. Com o aumento no número de depósitos filmes com espessura de até 400nm foram obtidos.

A figura 6.3.10 mostra espectros de transmitância e reflectância para um filme de um único depósito sobre um substrato de quartzo. A partir do tratamento das curvas obtêm-se a curva de dispersão do índice de refração e a espessura do filme. O resultado de 70nm. foi confirmado por medidas de perfilometria.

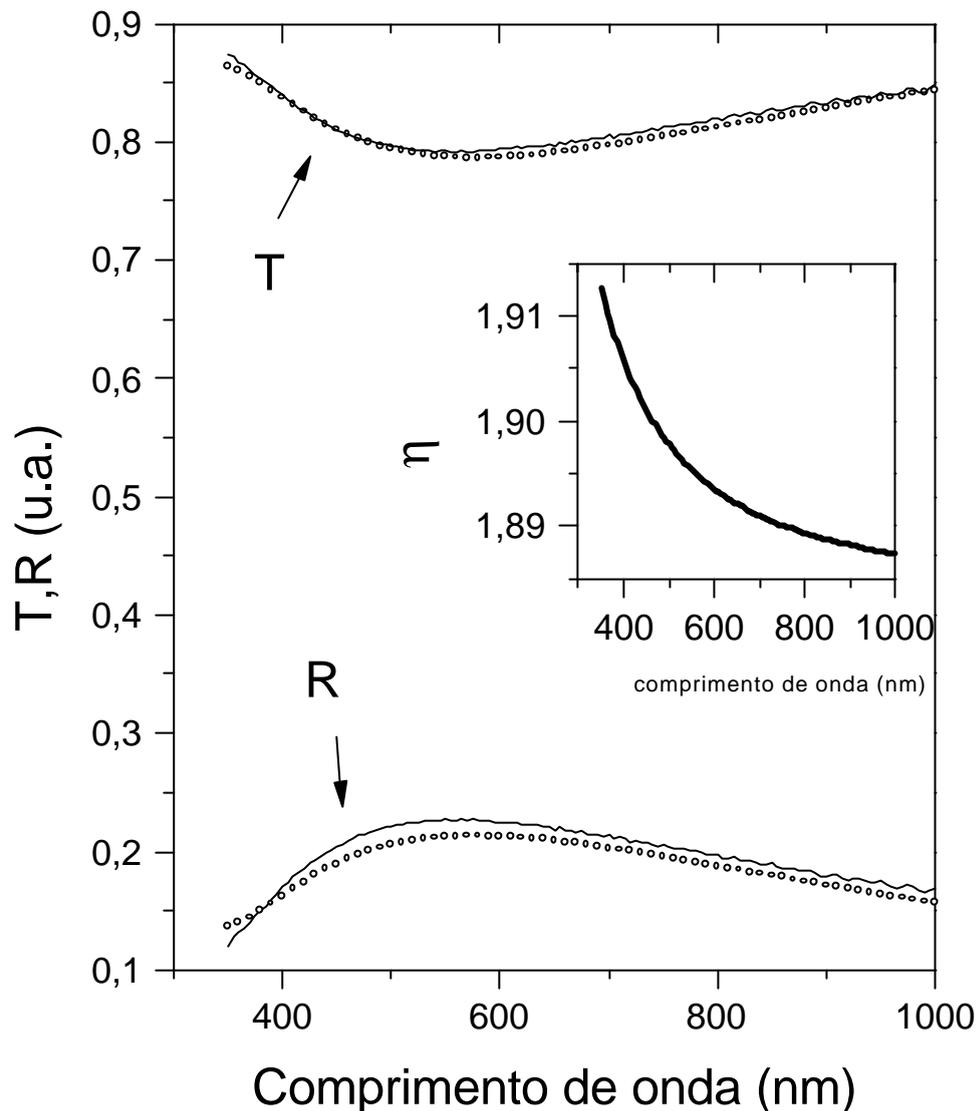


Figura 6.3.10. Espectros de transmissão e reflectância para um filme de HfO₂ contendo monocamada sobre um substrato de quartzo de 2mm.

Os filmes foram tratados a várias temperaturas diferentes sendo identificadas diferentes fases cristalinas com a concentração de Eu³⁺ e Er³⁺.

Difratogramas de raios X mostram que com 0,1 e 1% Ln³⁺, a partir de 600°C a estrutura monoclinica já pode ser observada. Para concentração maiores de lantanídeos se observa a formação da solução sólida de estrutura cúbica, analogamente ao comportamento dos sólidos analisados. A figura 6.3.11 mostra difratogramas para ambas estruturas observadas nos filmes.

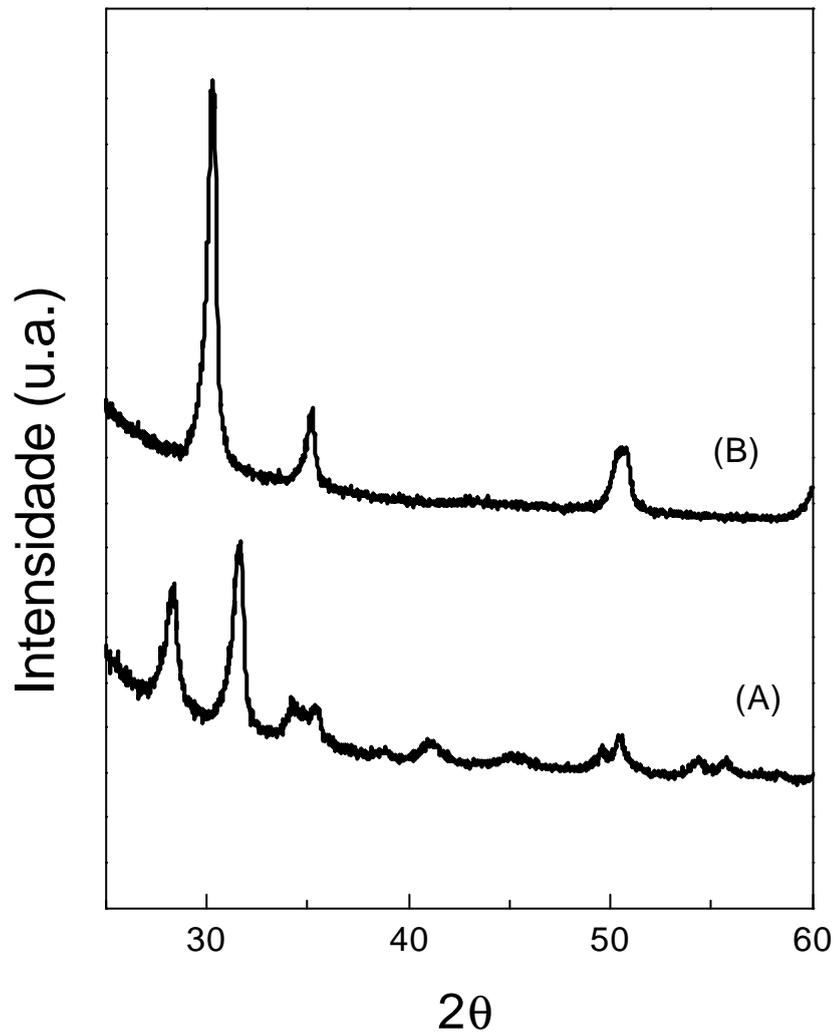


Figura 6.3.11. Difratogramas de raio X para os filmes de HfO₂ tratados a 700°C dopados com 1 mol% (A) e 10 mol% (B) de Eu³⁺.

Emissão de Eu³⁺ e Er³⁺

Em concordância com os resultados estruturais observados através de difratometria de raios X, temos os espectros de luminescência dos filmes contendo diferentes concentrações em mol% de Eu³⁺ e Er³⁺. A figura 6.3.12 mostra espectros de emissão de Eu³⁺ dos filmes de HfO₂ dopados com 1 e 10% em mol de Eu³⁺, depositados por spin coating sobre quartzo (filmes contendo 10 camadas). Os espectros de emissão foram obtidos a partir da excitação em 457nm usando um laser de Ar.

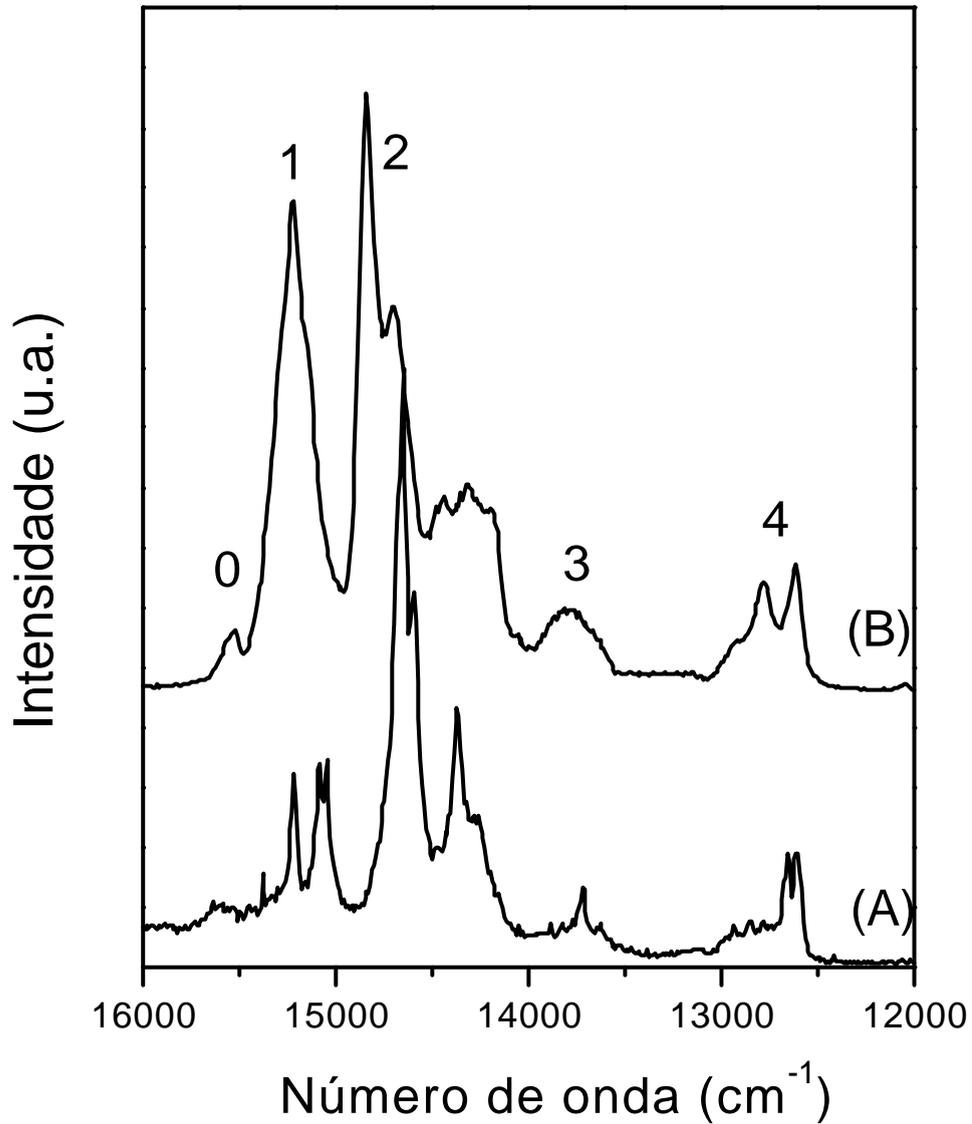


Figura 6.3.12. Espectros de emissão de Eu³⁺ dos filmes de HfO₂ dopados com (A) 1 % Eu³⁺ e (B) 10 % Eu³⁺. Excitação a laser.

A figura 6.3.13 apresenta de maneira simples os níveis de energia para o íon Er³⁺, evidenciando as emissões que ocorrem na região espectral do visível.

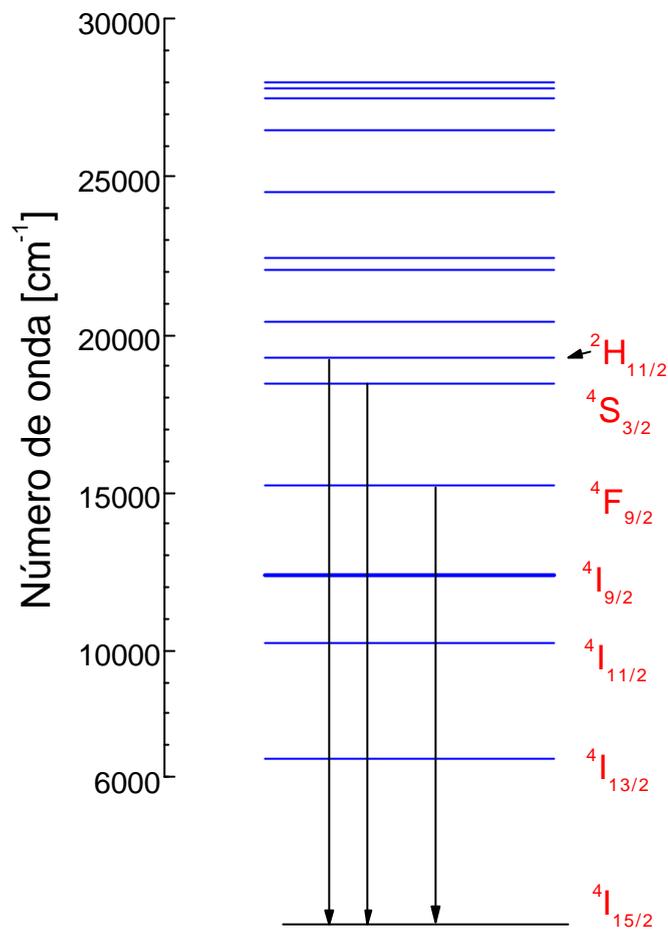


Figura 6.3.13. Níveis de energia do íon Er³⁺. As setas representam as transições observadas na região do visível.

A Figura 6.3.14 mostra espectros de emissão de Er³⁺ e atribuições das transições que ocorrem no visível. De maneira análoga ao íon Eu³⁺, observa-se dois espectros completamente distintos de material cristalino.

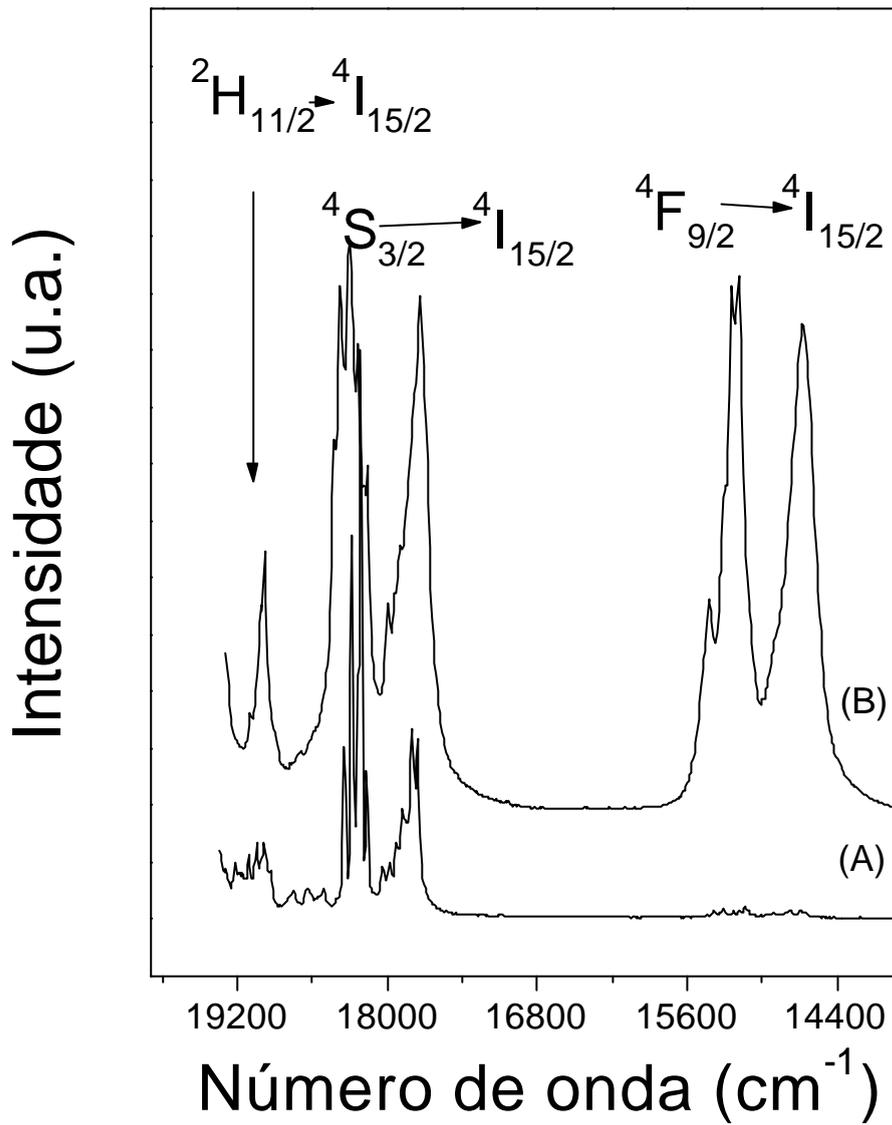


Figura 6.3.14. Espectros de emissão de Er³⁺ no visível dos filmes de HfO₂ dopados com (A) 1% em mol de Er³⁺ e (B) 10% em mol de Er³⁺.

6.4-Conclusões

Sóis estáveis contendo nanopartículas de HfO₂ dopadas com íons Eu³⁺ e Er³⁺ foram preparadas em meio etanólico, apresentando tamanho médio de nanocristalitos de 4-6nm, verificado por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica. A estrutura monoclinica do HfO₂ foi observada nos nanocristalitos analisados através de microscopia eletrônica.

A dopagem do óxido com diferentes concentrações de íons lantanídeos, não gera influência no diâmetro médio observado, e suspensões coloidais contendo HfO₂ dopado com até 25% em mol foram preparadas.

Os difratogramas de raios X dos compostos sólidos tratados a 600^oC, indicaram a presença de duas fases cristalinas conforme a dopagem. Assim, estrutura monoclinica foi observada para o composto dopado com 1% em mol de lantanídeo, e estrutura cúbica foi estabilizada a baixa temperatura quando dopados com 10% em mol de lantanídeo.

A análise estrutural foi acompanhada através de luminescência onde espectros diferentes para as diferentes estruturas foram observados.: (1) Para concentrações de 1% mol de Eu³⁺ (estrutura monoclinica), (2) Para concentrações de 10% mol de Eu³⁺ (estrutura cúbica). O espectro de Eu³⁺ presente na estrutura cúbica estabilizada apresenta linhas alargadas decorrente da presença de inúmeros sítios ocupados pelo íon Eu³⁺. Há, portanto, evidência da formação de microdeformações na rede cristalina do HfO₂ cúbico, originando uma série de sítios de simetria distintos.

Da mesma maneira que para o espectro do íon Eu³⁺, pode ser observado que os espectros de Er³⁺ na região do infravermelho (em 1550nm) apresentam espectros diferentes para as diferentes estruturas identificadas pela difratometria de raios X (DRX). Quando os óxidos são dopados com 0,1 e 1% em mol, o íon ocupa os sítios de simetria referentes à estrutura monoclinica, apresentando os principais componentes em 1524, 1538, 1556nm, e ainda um outro componente em 1472nm e quando dopados com 10% em mol os íons Er³⁺ podem ocupar os inúmeros diferentes sítios disponíveis na estrutura como já mostrado no caso de Eu³⁺, apresentando os principais componentes em 1504, 1526 e 1571 nm, e ainda um outro componente em 1448 nm.

Pode se observar que há uma diminuição drástica do tempo de vida de emissão do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} à medida que aumentamos a concentração de Er^{3+} . Temos então para os compostos contendo 0,1% em mol de Er^{3+} um tempo de vida longo de 13,6 ms e à medida que dopamos com 1 e 10% temos respectivamente 3,3 e <1ms. O aumento da concentração implica na presença de íons Er^{3+} a uma distância suficientemente curta, promovendo a supressão por concentração.

O longo tempo de vida encontrado para a amostra dopada com 0,1% Er^{3+} faz com que apresente propriedades satisfatórias e promissoras para futuras aplicações em óptica.

Filmes finos estáveis e homogêneos de HfO_2 dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} foram depositados sobre quartzo e borossilicato usando a técnica de spin-coating. Filmes monocamadas com espessura de 70nm foram obtidos sem trincas apresentando alta transparência na região UV-visível e infravermelho próximo. Espessura de até 400nm foram obtidas para filme constituído por 10 camadas.

Curvas de índice de refração em função do comprimento de onda mostram valores alto dos índices, 1,895 em 600nm, característico deste material. Os filmes não apresentaram propagação da luz, devido a elevadas perdas por espalhamento.

As propriedades luminescentes do íon Eu e Er, ambos na região do visível, foram similares àquelas observadas para os sólidos, bem como as análises de difração de raios X.

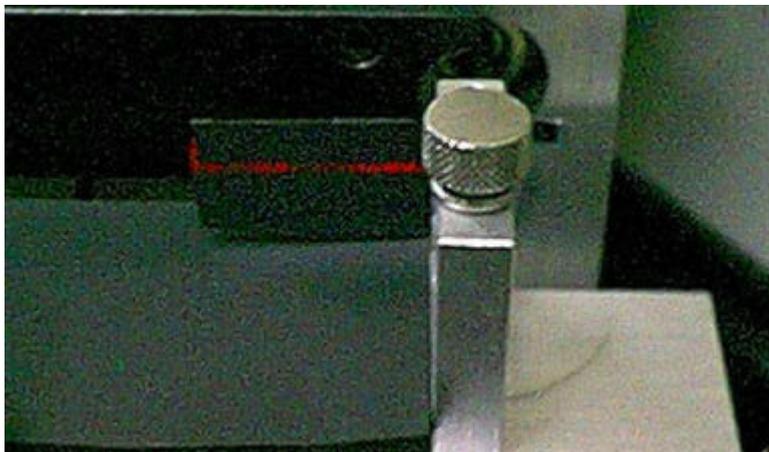
6.5- Referências Bibliográficas

- [1] BAUMEITER, P. AND ARNON, O. *App. Opt.*, v.16, n.2, p.439, 1997.
- [2] AARIK, J.; AIDLA, A.; KIISLER, A.-A.; UUSTARE, T.; SAMMELSELG, V. *Thin Solid Films*, v.340, p.110, 1999.
- [3] ALVISI, M.; SCAGLIONE, S.; MARTELLI, S.; RIZZO, A.; VASANELLI, L.; *Thin Solid Films*, v.354, p.19, 1999.
- [4] Mehrtens, A. Jahresbericht, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Deutschland, 1997.
- [5] ESPLANDIU, M.J.; AVALLE, L.B. AND MACAGNO, V.A. *Electrochim. Acta*, v.40, n.16, p.2587, 1995.
- [6] BARTELS, CHR.; SCHULTZE, W.J.; STIMMING, U. AND HABIB, M.A. *Electrochim. Acta*, v.27, p.129, 1989.
- [7] SUKAMTO, J.P.H.; MCMILLAN, C.S. AND SMYRL, W. *Electrochim. Acta*, v.38, p.15, 1993.
- [8] DEXPERT-GHYS., J. Tese de Doutorado, Université du Paris-Sud, Orsay, France, 1979.
- [9] TEUFER, G. *Acta Cryst.*, v.15, p.1187, 1962.

Capítulo 7

Matrizes Híbridas contendo HfO₂

Suspensões coloidais, Guias de onda planares



Capítulo 7

Matrizes híbridas contendo HfO₂

Suspensões coloidais, guias de onda planares

7.1-Apresentação

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos à base de 3-(glicidoxipropil) trimetoxisilano, representado nesta tese por GPTS, apresentam diversas aplicações importantes, como por exemplo como filmes anti-abrasivos [1], materiais base de lentes de contato [2,16], camadas passivadoras para microeletrônica[3], camadas multifuncionais[4], dispositivos ópticos[5-7] entre outros.

Encontram-se ainda aplicações industriais de materiais híbridos contendo pigmentos, CdS e CdSe, produzidos via metodologia sol-gel, na área de decoração de vidros[10]. Fabricação de microlentes por *ink-jet* tem sido realizada utilizando materiais híbridos a partir de precursores alcóxidos contendo grupo funcional polimerizável[11-12]. Schmidt e colaboradores [13] vem desenvolvendo filmes fotocromicos sobre plásticos transparentes e vidros através da incorporação de oxazinas e piranos (moléculas orgânicas fotocromicas) onde pigmentos azul, verde, amarelo vermelho e violeta são incorporados em filmes híbridos. Testes realizados indicam a possibilidade de aplicação oftálmica dos filmes contendo Blue A.

Schmidt e colaboradores [14] desenvolveram também filmes multicamadas refletoras na região do infravermelho próximo depositados sobre substratos plásticos transparentes, usando sois nanoparticulados de TiO₂ e híbridos fotopolimerizáveis à base de epoxisilanos. Filmes de interferência e anti-refletores também são preparados a partir de matrizes híbridas [15].

GPTS e Titânia são freqüentemente empregados na preparação de polímeros heterometálicos híbridos, que são usados como filmes anti abrasivos sobre polímeros orgânicos e materiais com variação no índice de refração para produção de lentes de contato[16,17]. Alguns trabalhos relatam a utilização da metodologia sol gel a partir de precursores alcóxidos (Ti ou Zr)

e GPTS com o objetivo central de obter produtos com índice de refração variado, sem separação de fase [18,19].

O precursor GPTS apresenta um anel epóxido no final da cadeia orgânica de um dos radicais, possibilitando a produção de cadeias poliméricas de poli(oxi)etileno através de foto e termopolimerização após abertura deste anel epóxido. Estudos realizados através de RMN de ²⁹Si e ¹⁷O por alguns autores descrevem a heterocondensação Si-O-Ti [20,21] dos materiais produzidos a partir de GPTS e alcóxido de Titânio e abertura do anel epóxido em função da presença do alcóxido metálico de Titânio ou Zircônio [21,32-35]. A abertura do anel epóxido do GPTS vem sendo estudada por alguns autores [22] através do emprego de um derivado de trifluoreto de Boro (em particular o BF₃Oet₂), ácido de Lewis usado como catalizador de reações de polimerização de epóxido

As reações que ocorrem durante o processo sol-gel do GPTS são os objetivos de alguns estudos envolvendo várias técnicas de caracterização como: ressonância magnética nuclear [20-22,24-28,36], espectroscopia Raman [29,30] e cromatografia [31].

Os alcóxidos modificados de silício que apresentam um grupo funcional, como o GPTS, podem apresentar várias estruturas de condensação, as quais serão discutidas com detalhes nos resultados deste capítulo. A Figura 7.1.1. abaixo representa esquematicamente as possíveis formas de condensação T^x, onde x é o número de ligações do tipo Si-O- nos compostos hidrolisados e condensados.

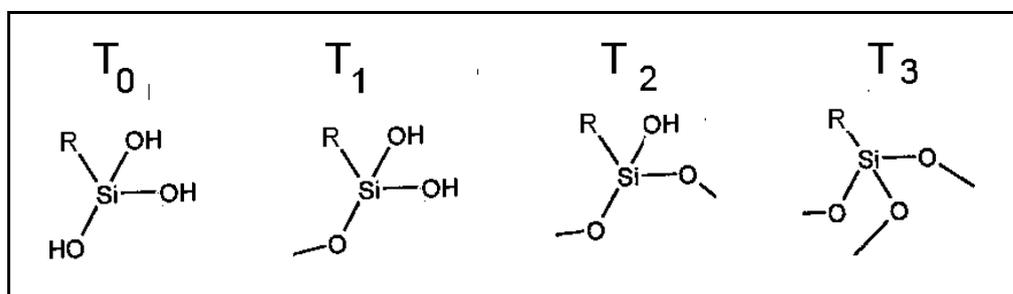


Figura 7.1.1 Estruturas T¹, T² e T³ dos compostos hidrolisados à base de derivados siloxano.

A Figura 7.1.2 representa uma molécula de GPTS.

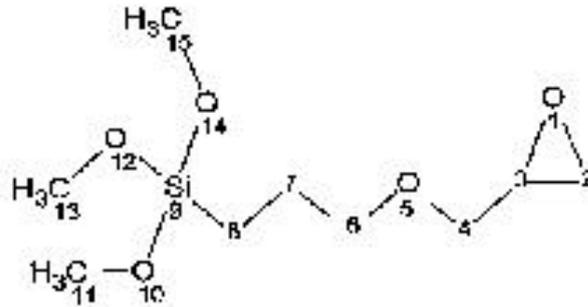


Figura 7.1.2. Esquema estrutural da molécula de GPTS (3-glicidoxipropiltrimetoxissilano)

As reações que ocorrem durante o processo sol-gel envolve: hidrólise e condensação. De uma forma geral podemos escrever as reações de hidrólise e condensação como segue:

Hidrólise



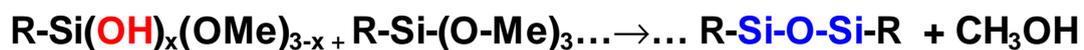
Me= CH₃

R=glicidoxipropil

Condensação

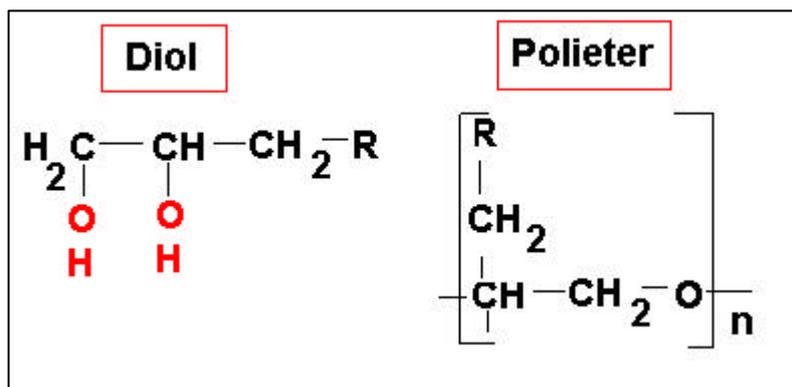
Pode ocorrer tanto homocondensação (quando espécies condensadas são constituídas por apenas um tipo de átomo metálico) como também heterocondensação (quando presente um segundo átomo metálico).

A homocondensação ocorre formando espécies Si-O-Si.



Abertura do anel epóxido

A abertura do grupo epóxido ocorre na presença de fotoiniciadores (comercialmente temos o Ciracure) e de metais (Ti, Zr, Ta entre outros[21]) com a formação de diol e polimerização formando poliéter:



Nosso objetivo concentrou-se na preparação de nanopartículas de óxido de metais pesados e posterior dispersão em matrizes híbridas, com a finalidade de variar o índice de refração, porém objetivando a obtenção de separação de fase, para então explorar a propriedade da nanopartícula isolada, que deveria apresentar propriedades de sólido. Para tal, a dopagem dessas nanopartículas com íons lantanídeos foi realizada e no capítulo anterior pode-se ressaltar as propriedades luminescentes do Eu³⁺ e Er³⁺ nas matrizes de óxido.

7.2-Experimental

HfO₂ puros ou dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺ em matrizes híbridas

7.2.1-Preparação do sol (sol1)

O fluxograma apresentado na figura 7.2.1. demonstra esquematicamente a preparação dos sóis híbridos contendo nanopartículas de háfnia.

Ao precursor alcóxido de silício, glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), em butanol foi adicionado HCl 0,1M (catálise ácida), onde a razão molar H₂O:Si foi de 1,5:1, de maneira a realizar uma pré-hidrólise. Ao sol pré-hidrolisado adicionou-se a suspensão coloidal de HfO₂ preparada previamente (capítulo 6). Razões molares variando de 90:10, 80:20, 70:30 e 50:50 de Si:Hf foram preparadas.

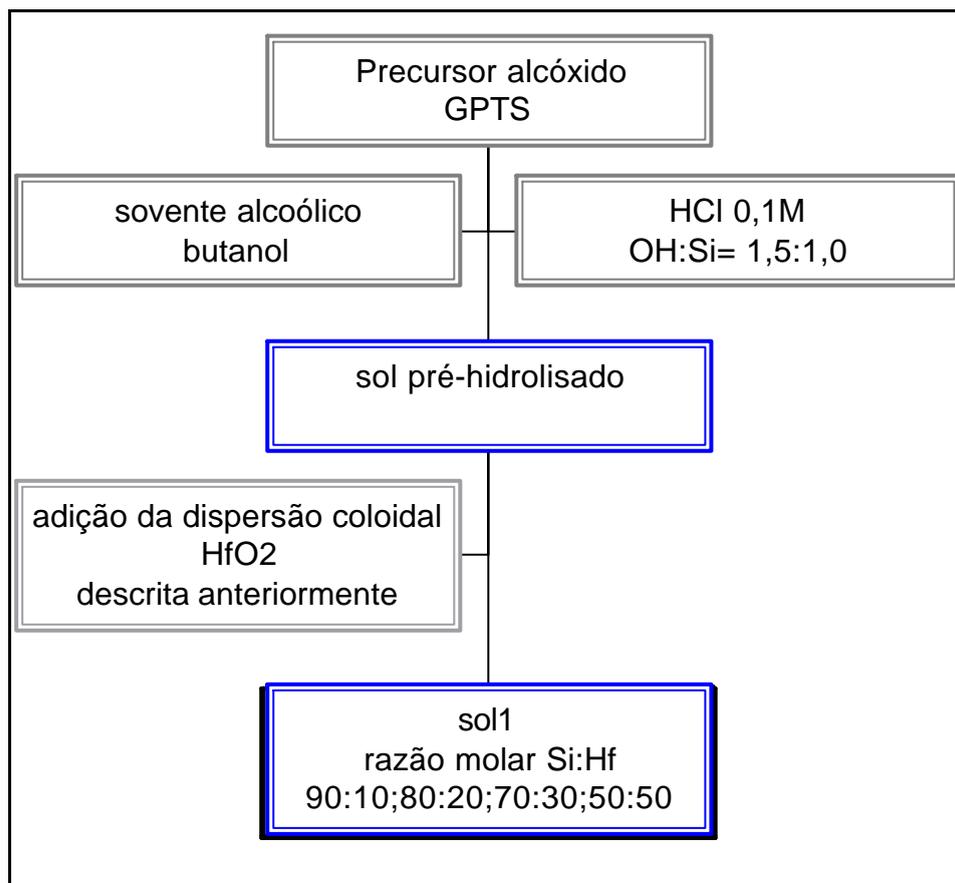


Figura 7.2.1. Fluxograma da preparação dos sóis fotopolimerizáveis (sistema orgânico-inorgânico)

7.2.2-Filmes

A preparação dos filmes foi realizada como descrito na figura 7.2.2. Os filmes foram depositados utilizando spin coating (2000 rpm durante 30 segundos). Após a deposição realizou-se exposição à radiação UV seguida de tratamento térmico a 120°C para eliminação do solvente (esquema da figura 7.2.2). Foi utilizado um equipamento Beltron contendo duas lâmpadas UV emitindo na região de 280 a 320 nm. Os substratos utilizados foram: borosilicato, quartzo.

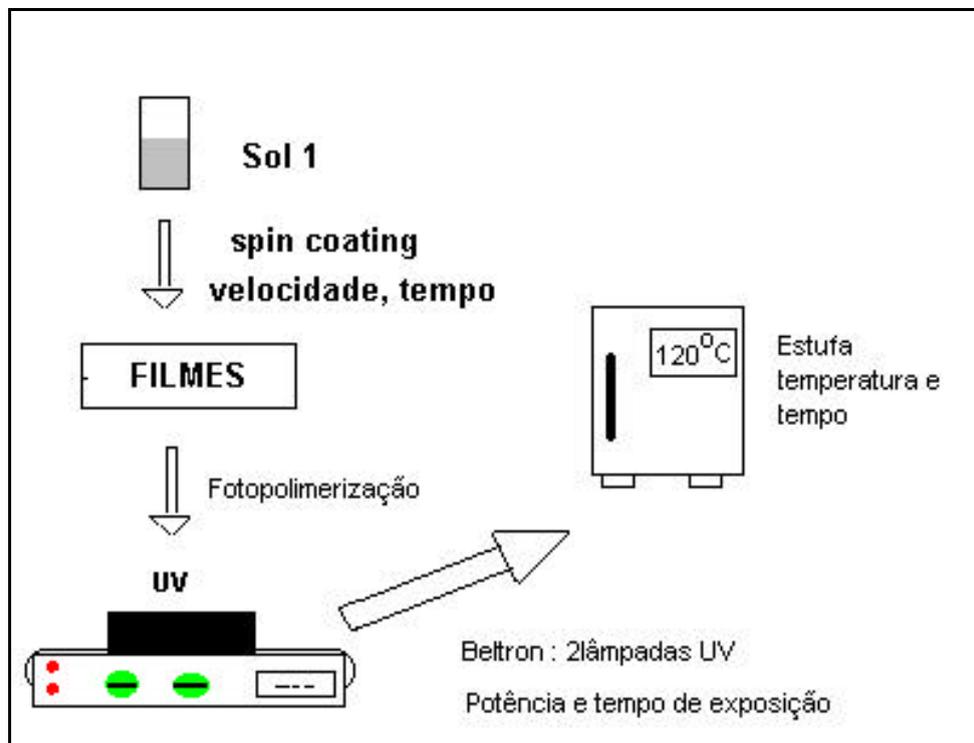


Figura 7.2.2. Deposição e tratamento dos filmes

A relação Si/Hf estudada para o sol1 foi: 90/10, 80/20, 70/30, 50/50.

7.2.3-Characterização

Sol e Gel

Espectroscopia de correlação de fótons: com o objetivo de medir a distribuição de tamanho das partículas, usando um instrumento Brookhaven, laser em 543,5nm.

Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias eletrônica de transmissão de alta resolução em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Foi utilizado a técnica ATR (attenuated total reflection) para obtenção dos espectros na região de 4000 a 600 cm⁻¹ das amostras em estado líquido, utilizando acessório especial contendo material com alto índice de refração, ZnSe, para obtenção da reflexão total da luz.

Ressonância magnética nuclear

Foram obtidos espectros de RMN de líquidos (¹H, ¹³C e ²⁹Si) e sólido (¹³C e ²⁹Si) usando o equipamento Bruker, 300MHz. No caso dos espectros de líquidos, foi realizado DEPT (¹³C) e espectros bidimensionais: HETCOR, correlação de diferentes núcleos (¹H, ¹³C) e COSY (¹H, ¹H), ver apêndice. Foi utilizado metanol deuterado. Os espectros de ²⁹Si usaram como padrão interno TMS.

Filmes

Perfilometria: a espessura dos filmes foi medida por um perfilômetro de superfície Tencor P10, gráficos em 2D e 3D.

Espectroscopia de transmissão e reflectância na região de 200 a 3000nm, usando um espectrofotômetro Cary 5 – UV-VIS-NIR,

Espectroscopia m-line

Foram realizadas medidas em três comprimentos de onda 543,5nm, 632,8 (lasers de He-Ne) e 1550nm (laser de diodo), usando equipamento da Metricon, modelo 2010, com polarizações TE e TM. Prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho foi equipado com detectores de Si e Ge para coletar luz na região do visível e infravermelho próximo respectivamente. A resolução na determinação dos ângulos foi de 0,0075°. O equipamento contém ainda fibra óptica para medir atenuação. Maiores detalhes do método encontram-se no apêndice.

Atenuação

Foi realizada medida através de dois métodos: usando uma câmera de vídeo e fibra óptica, detalhes são encontrados no apêndice I.

7.3-Resultados e Discussão

Dispersão e controle de tamanho de partícula

A distribuição das nanopartículas de óxido de háfnio na matriz híbrida fotopolimerizável foi realizada como descrito anteriormente (parte experimental).

A presença das nanopartículas no meio híbrido foi confirmada pela espectroscopia de correlação fótons. A figura 7.3.1 mostra os resultados observados para o diâmetro médio de nanopartículas em função da concentração de háfnio na matriz híbrida, relação calculada Si/Hf (90/10, 80/20, 70/30, 50/50).

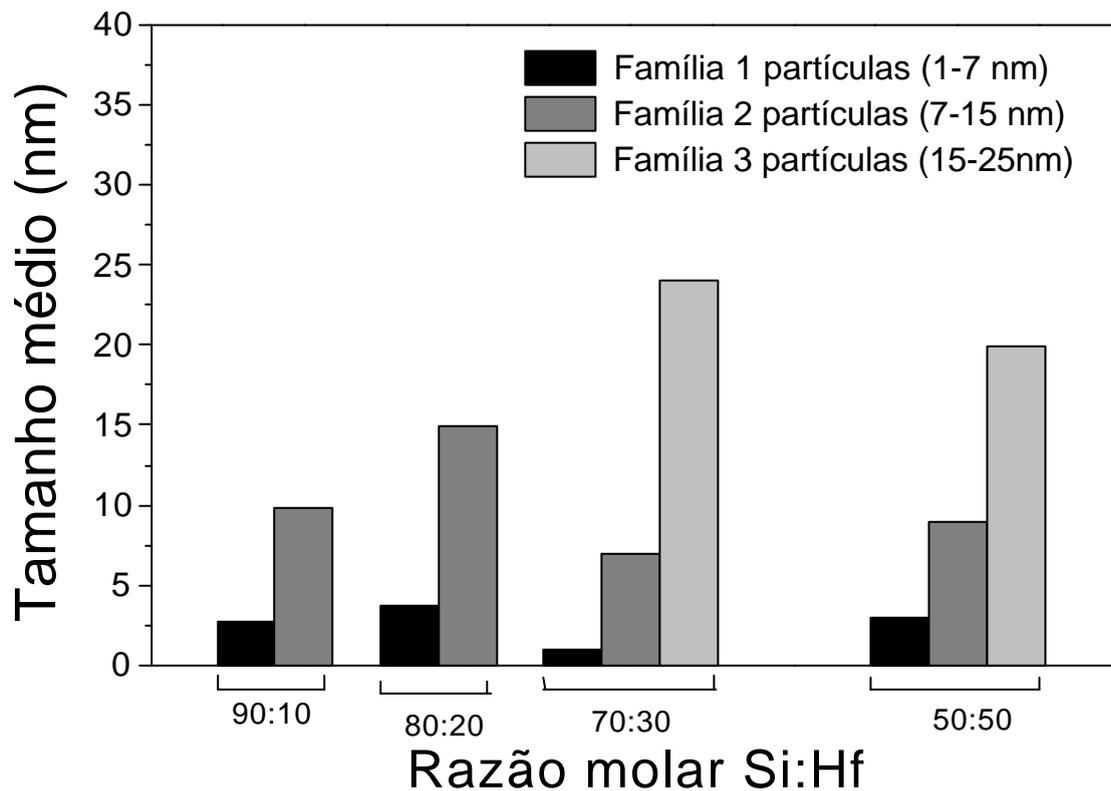


Figura 7.3.1. Diâmetro médio de nanopartículas nos sóis em função da concentração relativa de HfO₂, razão molar Si:Hf.

Nota-se que à medida que aumentamos a concentração de háfnio agregados maiores são formados. A figura indica a formação de clusters de até 25 nm quando a razão molar Hf/Si de 1 (50/50).

Pela análise realizada através da técnica de microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução, há evidência de nanopartículas cristalinas distribuídas na matriz amorfa, observando-se ainda clusters maiores que podem ser relacionados às observações obtidas através das medidas de espalhamento dinâmico de luz. A Figura 7.3.2. e Figura 7.3.3 são representativas dos sistemas estudados.

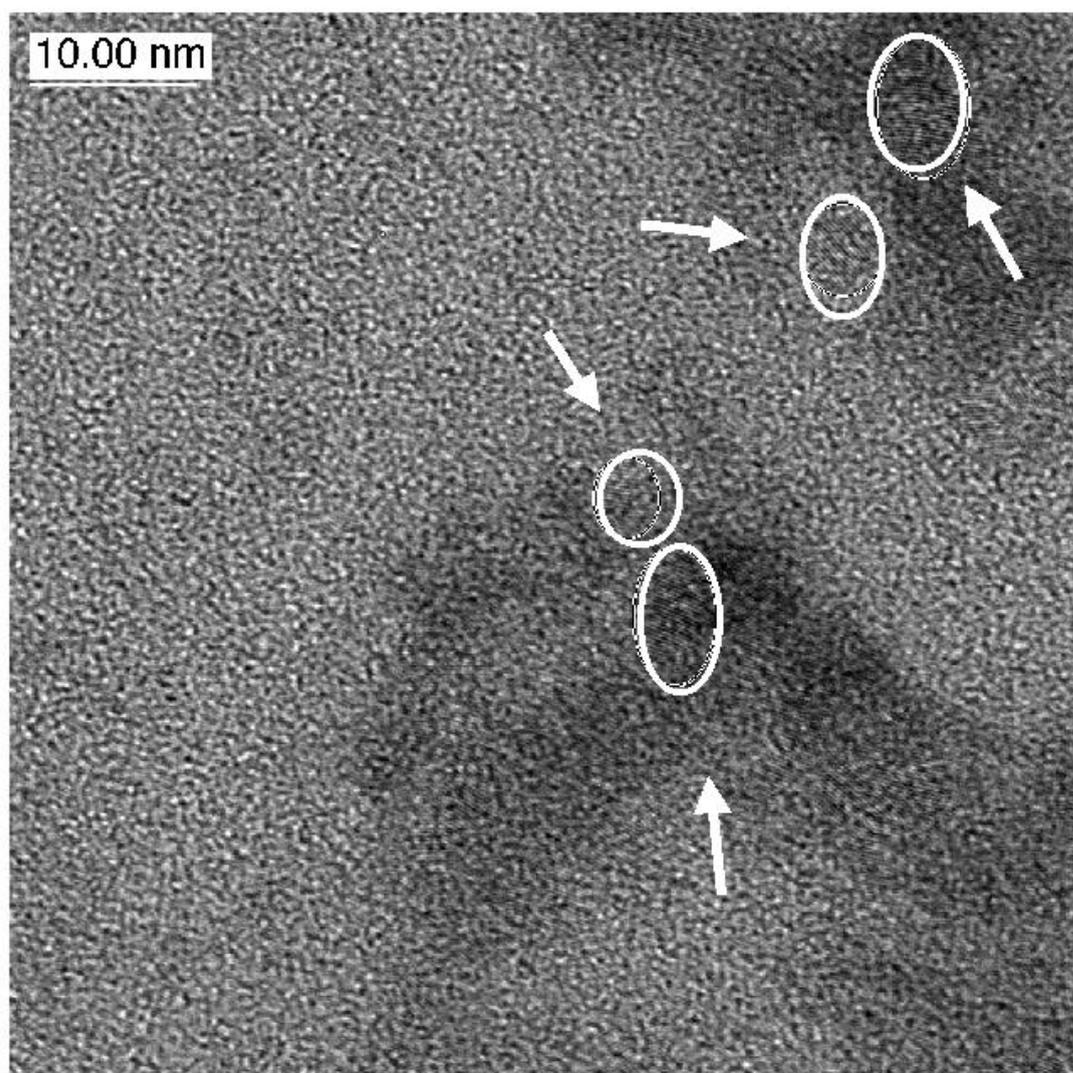


Figura 7.3.2. Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO₂ dopado com íons Eu³⁺ dispersas na matriz híbrida-GPTS.

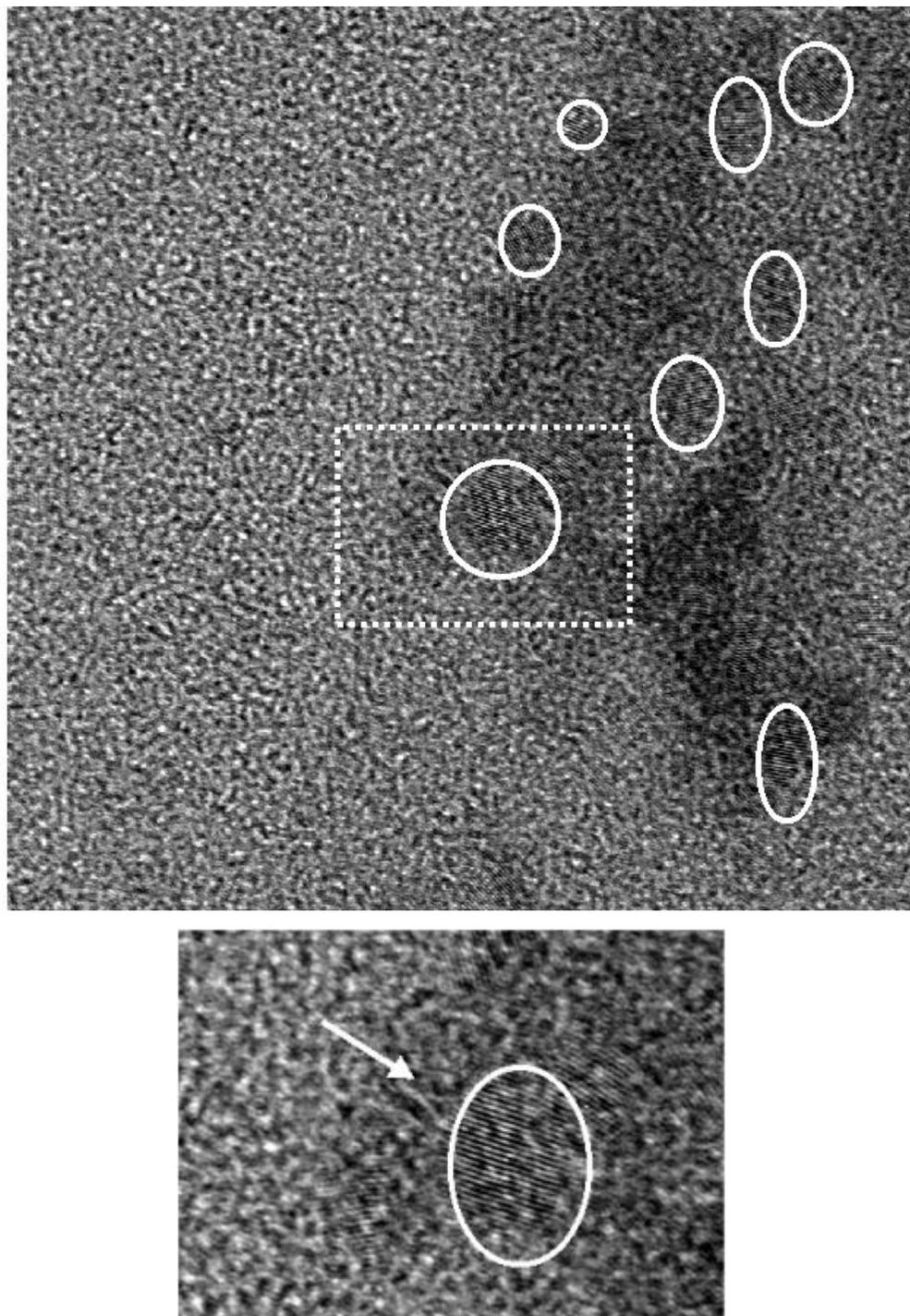


Figura 7.3.3. Micrografia (HRTEM) da suspensão coloidal de HfO₂ dopado com íons Eu³⁺ dispersas na matriz híbrida-GPTS.

Processo sol gel e Polimerização

Hidrólise, condensação e abertura do anel epóxido

Um estudo sistemático da hidrólise do gpts foi realizado por espectroscopia de absorção no infravermelho usando o acessório para obtenção de espectros de infravermelho de líquidos – ATR- attenuated total reflection.

A Figura 7.3.4 representa o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do precursor alcóxido GPTS. A banda fraca (ombro) que aparece em 3053 cm⁻¹ é atribuída ao modo vibracional da ligação C-H do grupo epóxido, ν_{C-H} [22], que, apresenta ainda outros modos de vibração na região de 800 a 910cm⁻¹. Assim, a banda em 907 cm⁻¹ está associada ao modo vibracional de estiramento assimétrico do anel epóxido[22] sendo também a banda na região de 821 cm⁻¹ característico deste grupo (epóxido).

Em 2946 cm⁻¹ aparece uma banda intensa referente ao modo vibracional da ligação C-H_{alifático}. Em 1896 cm⁻¹ nota-se uma banda fraca relativa ao modo vibracional da ligação C-O.

Em 1189 e 1092 cm⁻¹ aparecem duas bandas intensas referente a modos vibracionais da ligação Si-O-C, aparecendo na mesma região dos modos vibracionais do tetraedro de SiO₄ ao longo da ligação Si-O-Si [38-40].

Tabela 7.3.1. Posição de bandas de absorção no IV e atribuição tentativa para o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS).

Posição (cm ⁻¹)	Ligação
3053	C-H (epóxido)
2946	C-H alifático
2838	CH ₃
1896	C-O
1189	Si-O-C
1092	Si-O-C
907	C-H epóxido
821	C-H epóxido

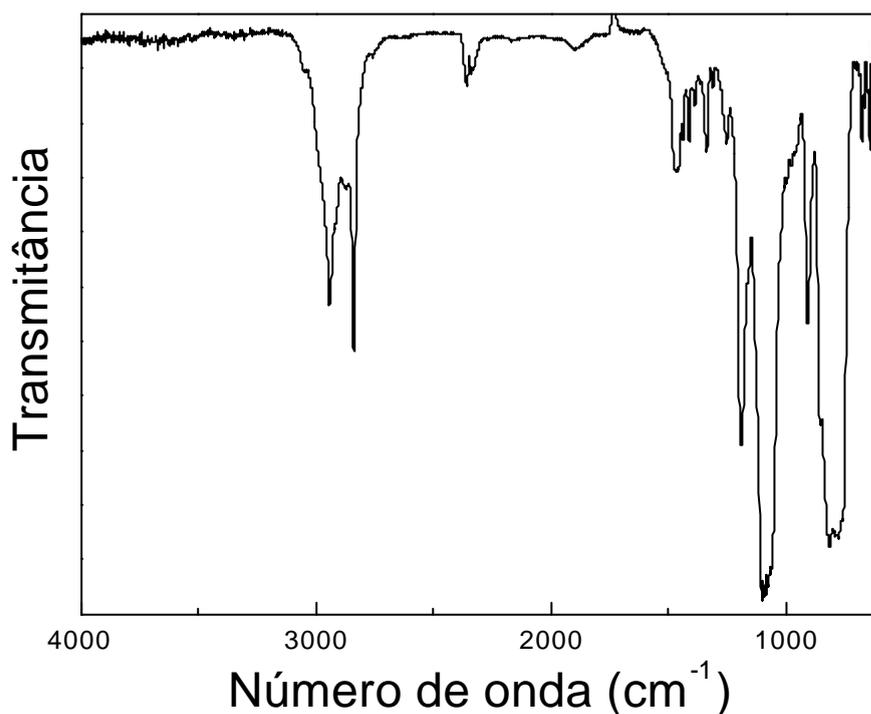


Figura 7.3.4. Espectro vibracional na região do infravermelho do 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, na região de 4000 a 600 cm⁻¹.

Na figura 7.3.5. temos a evolução da reação de hidrólise com as seguintes razões molares de GPTS:H₂O : 1:1,5, 1:2, 1:2,5 e 1:3.

Nota-se o aparecimento de uma banda larga em 3300 cm⁻¹, que aumenta em intensidade com o aumento da concentração de água. Modos

vibracionais da ligação OH (ν_{OH}) referente às moléculas de água adicionada bem como de grupos hidroxila ligados à espécie Si-OH devem contribuir para o aparecimento desta banda.

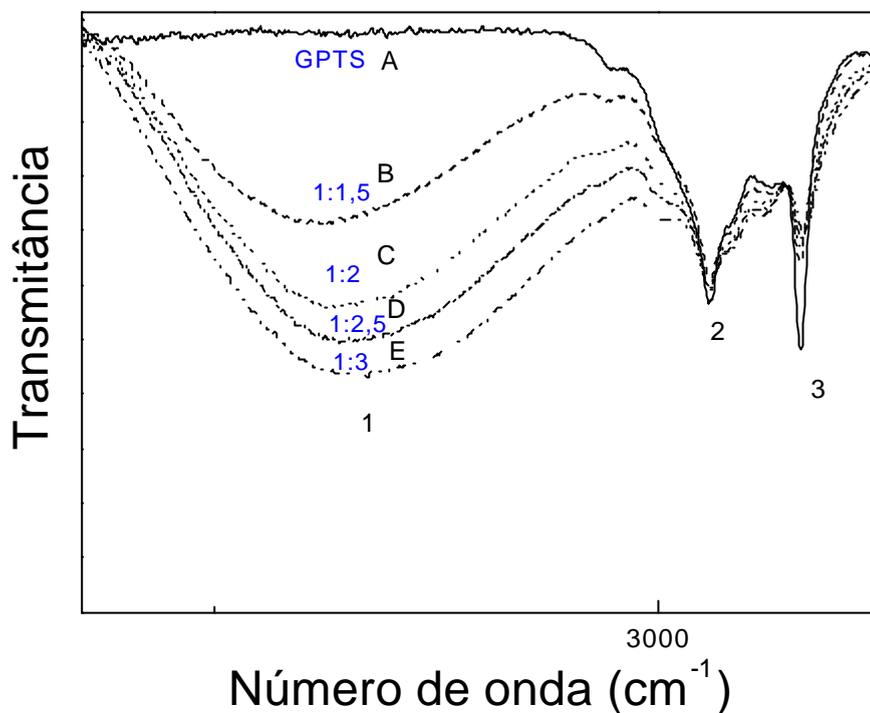


Figura 7.3.5. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS:H₂O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:2,5 e (E)1:3.

Simultaneamente observa-se a redução de intensidade da banda 3, posicionada em 2838cm^{-1} , atribuída ao modo vibracional de estiramento da ligação C-H, referente ao grupo metóxido coordenado ao átomo de Si, $\text{CH}_3\text{-O-Si}$. Na figura 7.3.6 pode-se observar que ocorre um deslocamento da banda em 2838cm^{-1} com a hidrólise, se assemelhando ao espectro do metanol nesta região.

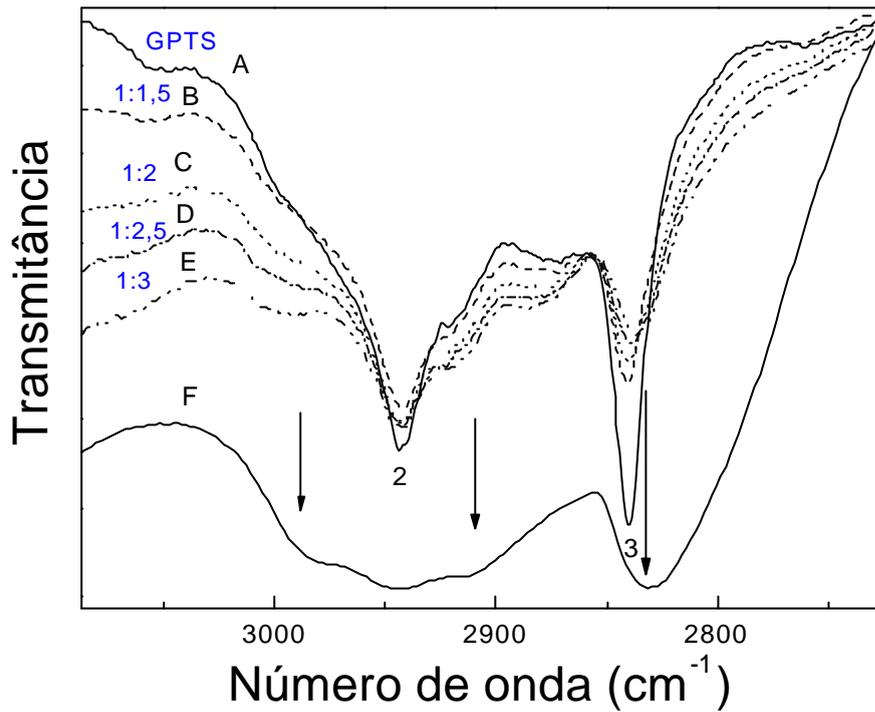


Figura 7.3.6 Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS:H₂O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:2,5 e (E)1:3 e (F)metanol.

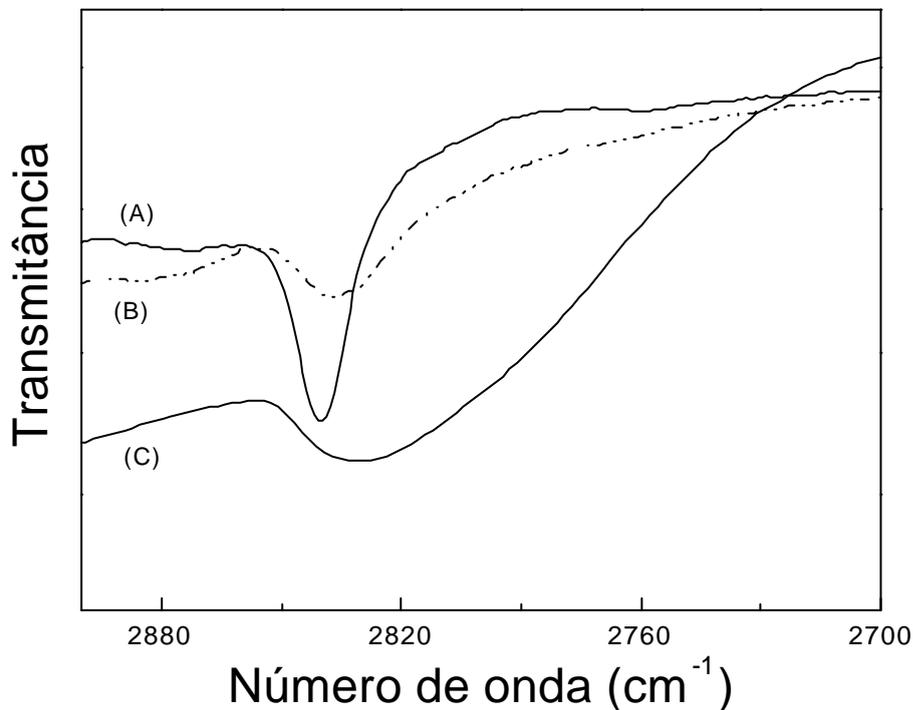


Figura 7.3.8. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) expandido na banda em 2838cm^{-1} do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS:H₂O foi de (B)1:3 e (C)metanol.

A figura 7.3.9. mostra um detalhe dos espectros vibracionais na região de 1250 a 900 cm⁻¹, onde pode-se notar a redução drástica da banda número 1 posicionada em 1190 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de ligação Si-O-C. A banda larga 2, posicionada em 1079 cm⁻¹ referente ao modo vibracional de estiramento ao longo da ligação Si-O-C sofre mudanças onde após a hidrólise notamos a presença de bandas em 1107 e 1033cm⁻¹ atribuídas aos modos de vibração ao longo da ligação Si-O-Si, produto da reação de hidrólise seguida de condensação[38]. Esses modos são atribuídos ao estiramento assimétrico ao longo da ligação Si-O-Si (componente TO e LO respectivamente).

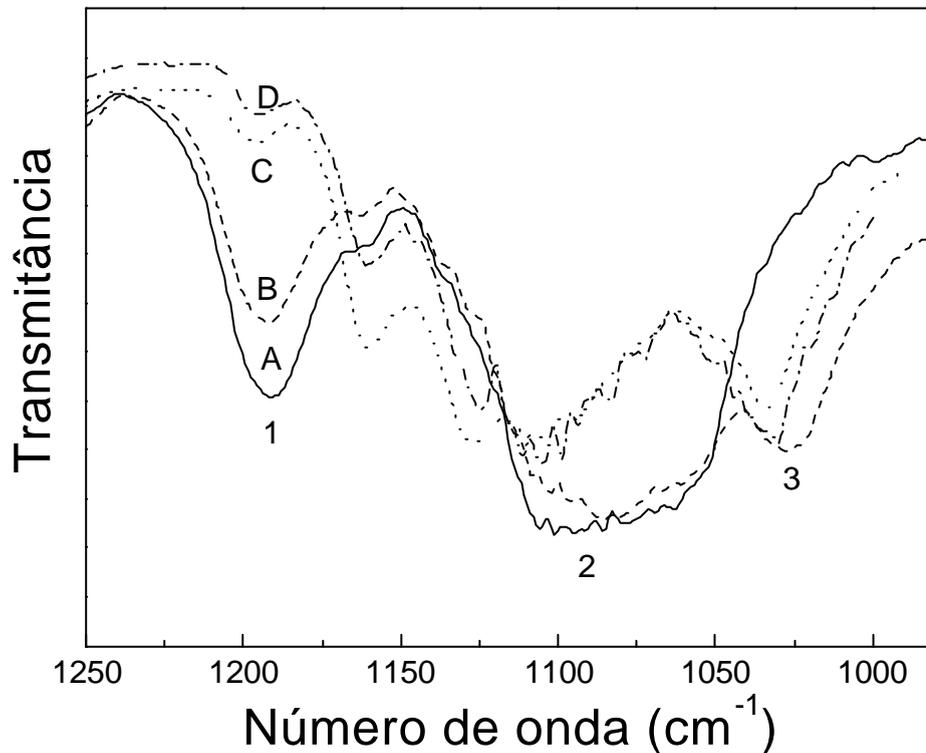


Figura 7.3.9. Espectros de absorção na região do infravermelho (ATR) do (A)GPTS e após a hidrólise ácida onde a razão molar GPTS:H₂O foi de (B)1:1,5, (C) 1:2, (D)1:3.

Os espectros foram obtidos também após a adição da suspensão coloidal de óxido de háfnio aos sóis pré-hidrolisados. A figura 7.3.10 mostra alguns destes espectros na região de 1000 a 800 cm⁻¹.

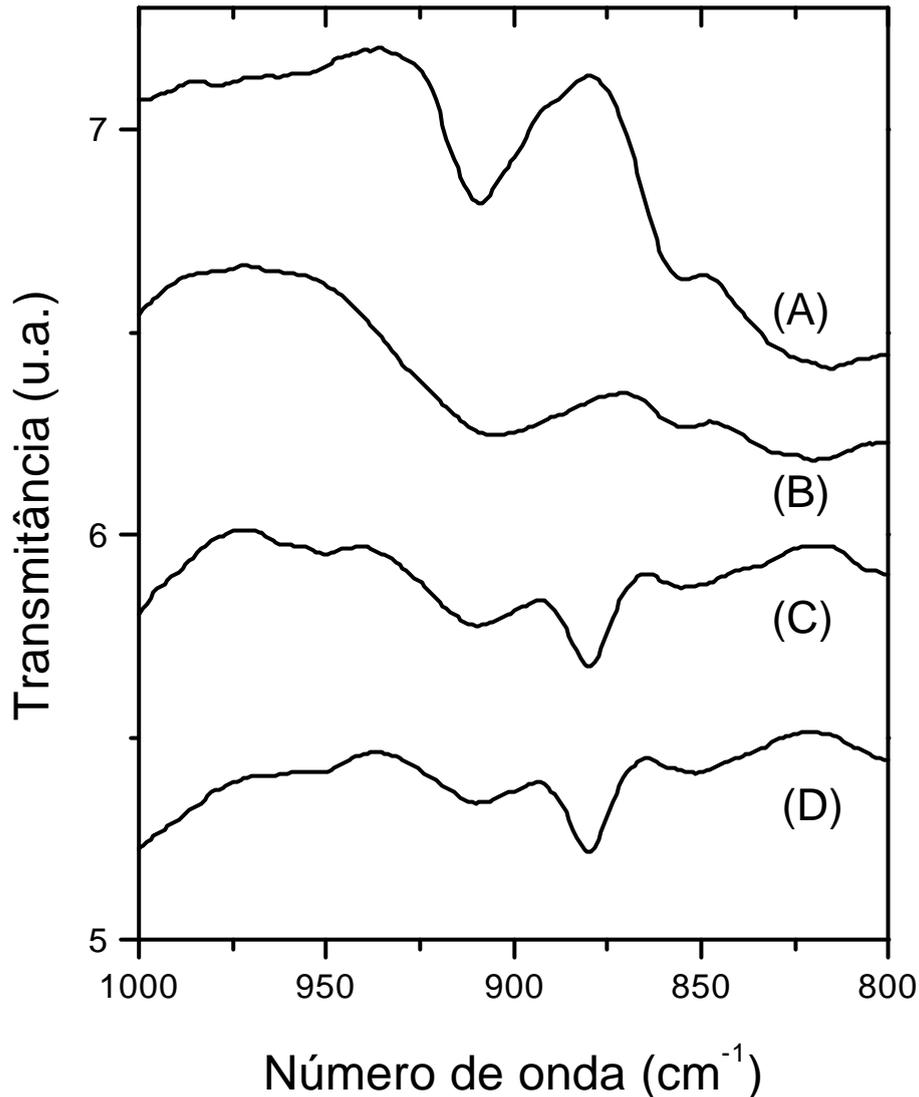


Figura 7.3.10 Espectros de absorção na região do infravermelho para os sóis preparados: (A)GPTS, (B)GPTS pré hidrolisado, (C) sol híbrido contendo nanopartículas de hafnia (Si:Hf = 90:10), (D) sol híbrido contendo nanopartículas de hafnia (Si:Hf = 70:30).

Na figura 7.3.10(A) nota-se as bandas características do grupo epóxido em 909 e 856 cm^{-1} . Com a hidrólise os espectros ainda apresentam ainda estas bandas características (fig.7.3.10(B)). Quando se adiciona a suspensão coloidal de óxido de háfnio observa-se a diminuição de intensidade das bandas em 907 e 821 cm^{-1} o que evidencia a abertura do anel epóxido. Esta observação apresenta-se em acordo com os resultados obtido através de RMN dos sóis que serão descritos logo a seguir.

RMN de ¹H, ¹³C e ²⁹Si no estado líquido e no estado sólido

As reações que ocorrem durante o processo sol-gel e seus produtos têm sido estudados através de espectros de RMN de ¹H, ¹³C e ²⁹Si. Reações de hidrólise e condensação envolvendo um determinado tipo de núcleo (Homocondensação) ou núcleos distintos (Heterocondensação) são descritas na literatura, onde uma das ferramentas utilizadas com grande eficiência na análise conclusiva dos produtos tem sido a ressonância magnética nuclear das amostras líquidas e ainda das amostras sólidas [20-22].

Neste trabalho foram obtidos espectros de RMN de ¹H, ¹³C e ²⁹Si das amostras líquidas e sólidas onde o objetivo central foi o estudo da hidrólise e condensação do GPTS e abertura do anel epóxido seguido de polimerização.

RMN de amostras líquidas

A figura 7.3.11 apresenta espectro de ¹³C do precursor, GPTS, onde se apresenta também esquematizada a molécula de GPTS. A figura 7.3.12 que segue mostra o espectro DEPT do GPTS. A tabela contém os deslocamentos químicos e respectivas atribuições dos sinais observados. As atribuições foram feitas com base em dados similares descritos na literatura [22]. Os sinais referentes aos diferentes átomos de carbono puderam ser corretamente atribuídos observando os sinais no espectro DEPT.

Nós podemos observar sete átomos distintos de carbono referente ao precursor GPTS.

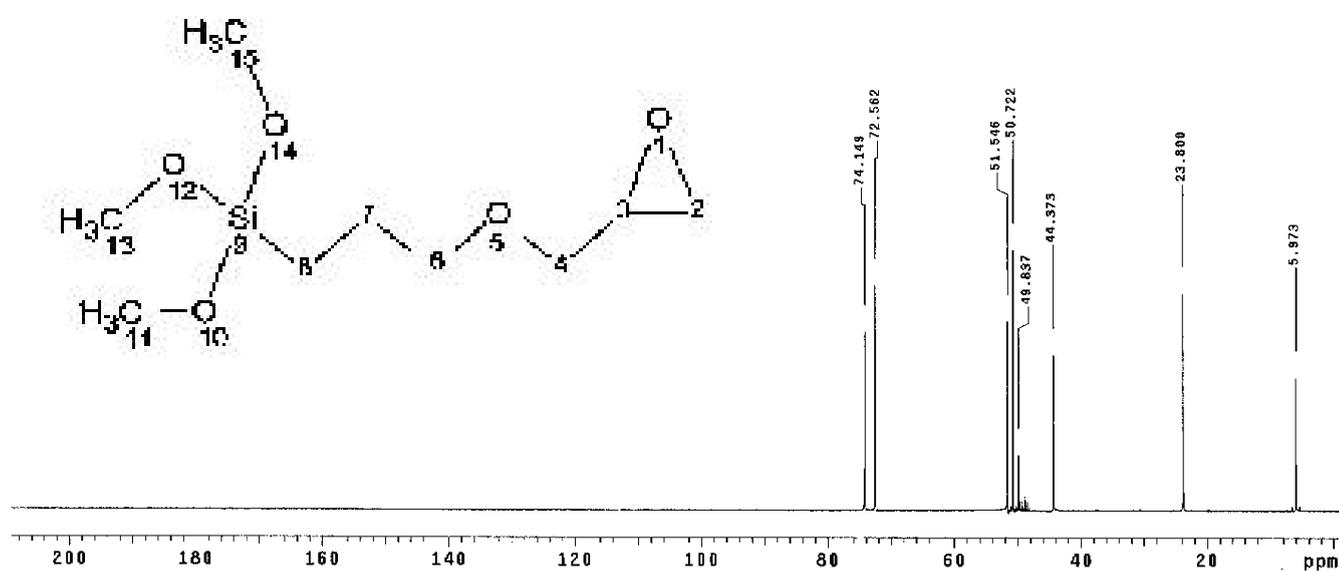


Figura 7.3.11. Espectro de RMN de ¹³C do precursor GPTS.

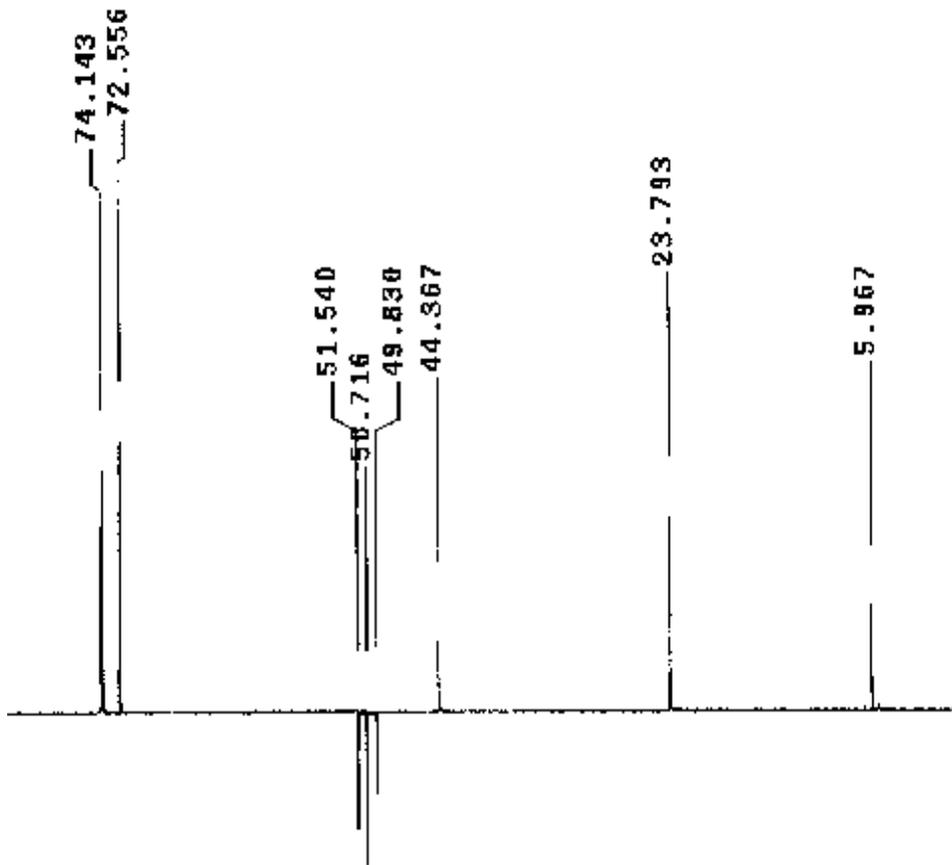


Figura 7.3.12. Espectro DEPT do GPTS expandido na região de 80 a 0 δ .

Os sinais em 51,5 e 44,3 δ correspondem aos átomos de carbono do anel epóxido CH e CH₂, número 3 e 2 no esquema da Figura 7.3.11.

Os átomos de carbono Si-CH₂-CH₂, número 8 e 7 respectivamente, aparecem em campo mais alto, onde os deslocamentos químicos são 5,9 e 23,7 δ . O sinal referente aos três átomos de carbonos equivalentes dos grupos metóxidos (O-CH₃) aparece em 50,7 δ , sendo que, a presença do sinal em região de campo baixo pode ser explicado devido à presença de átomo eletronegativo de oxigênio ligado diretamente ao núcleo de Carbono (O-C₃-Si).

Os sinais de átomos de carbono dos grupos CH₂ ligados diretamente ao átomo de oxigênio (carbonos número 4 e número 6) aparecem em região de campo baixo, onde os deslocamentos químicos são 72,5 e 74,1 δ respectivamente, claramente confirmado no espectro DEPT, Figura 7.3.12.

Tabela 7.3.2. Deslocamentos químicos observados no espectro de ¹³C do GPTS e respectivas atribuições.

Carbono	Deslocamento químico (ppm)	CH _n
2	44,3	CH ₂
3	51,5	CH
4	72,5	CH ₂
6	74,1	CH ₂
7	23,7	CH ₂
8	5,9	CH ₂
11	50,7	CH ₃
13	50,7	CH ₃
15	50,7	CH ₃

Espectros HETCOR bidimensionais (espectro de correlação de núcleos ¹H e ¹³C) foram obtidos para o GPTS, Figura 7.3.13., utilizados para confirmar a estrutura, sendo possível atribuir o número de átomos de Hidrogênio (através da integral relativa dos sinais no espectro de hidrogênio) ligados diretamente a cada átomo de carbono, além de saber exatamente os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono vizinhos (através da multiplicidade dos sinais no espectro de Hidrogênio) .

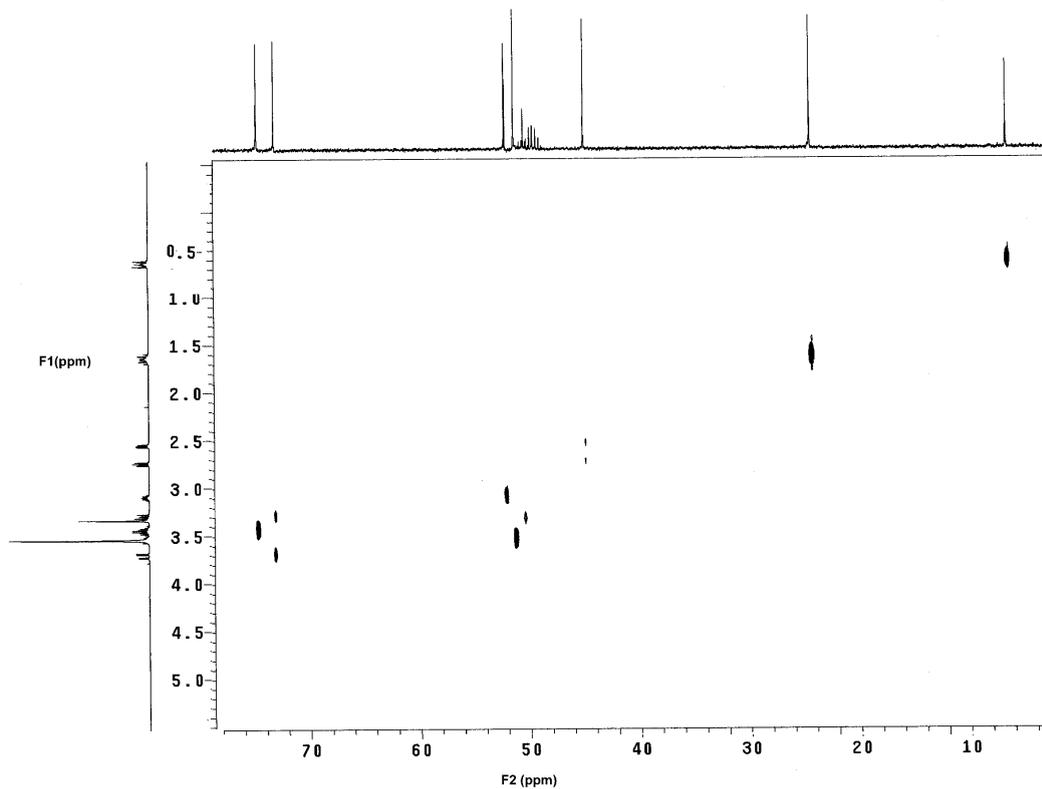


Figura 7.3.13. Espectro bidimensional HETCOR do GPTS (¹³C e ¹H)

A figura 7.3.13 apresenta os espectros de RMN de ¹H, ¹³C, representados por F1 e F2 respectivamente, onde as escalas mostram as diferentes regiões analisadas. O sinal em 5,9 δ (¹³C) referente ao carbono número 8, CH₂, que apresenta como átomo vizinho outro CH₂ (CH₂-CH₂), aparece correlacionado a um aparente tripleto (0,6δ no espectro de RMN de ¹H) em campo alto e a área relativa indica que corresponde a dois átomos de hidrogênio.

O sinal em 23,7δ (CH₂-CH₂-CH₂), átomo de carbono número 7, aparece correlacionado a um multipletto contendo 5 linhas finas, sendo coerente com a atribuição. Sua área refere-se a dois átomos de átomos de hidrogênio.

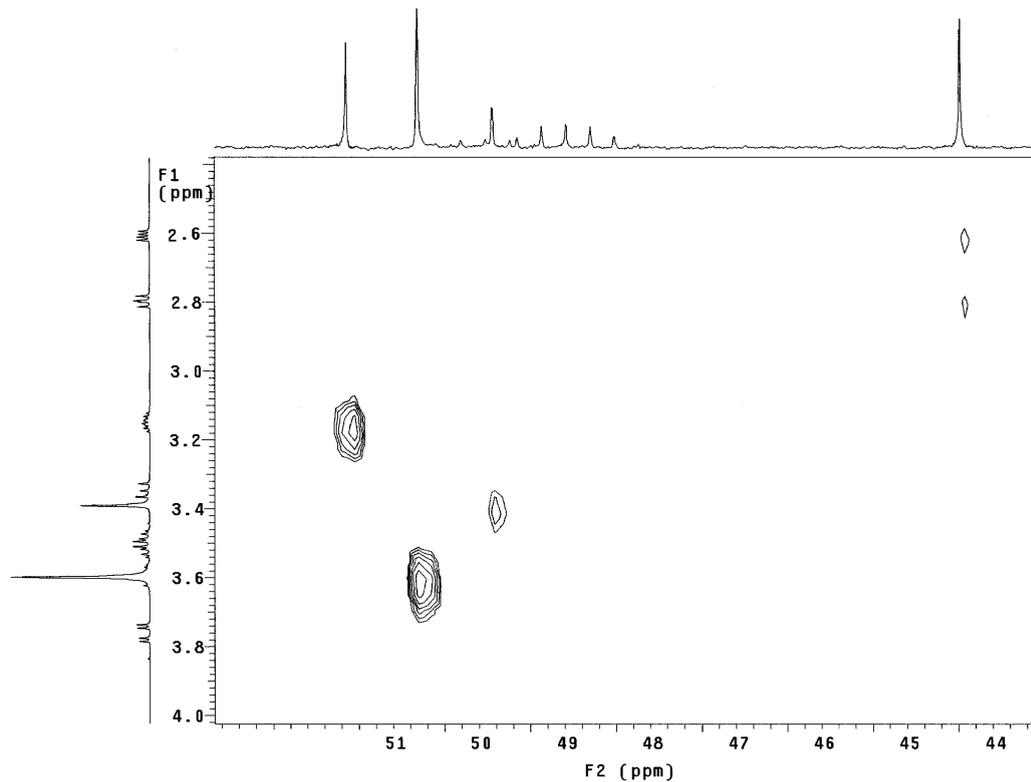


Figura 7.3.14. Expansão do HETCOR (¹³C e ¹H) do GPTS.

A figura 7.3.14 mostra que o sinal em 44,3δ (CH₂ do anel epóxico) está correlacionado ao sinal no espectro de RMN de ¹H localizado em 2,5 e 2,7δ, onde temos dois duplos duplete devido a não equivalência dos átomos de hidrogênio. Isto é confirmado na figura 7.3.16 que mostra a interação dos átomos de hidrogênio com os primeiros vizinhos (COSY ¹H).

Analisando o espectro COSY, Figura 6.3.16., podemos dizer que os átomos de hidrogênio do CH₂, carbono número 2, tem acoplamento entre si e também com o hidrogênio do carbono 3.

Em 50,7δ encontramos o sinal referente ao carbono dos três grupos metóxidos (O-CH₃-Si) que contém 9 átomos de hidrogênio visto na figura 6.3.14 correlacionado a um singlete posicionado em 3,5δ, onde a área relativa confirma o número de átomos de hidrogênio.

Um multipletto em 3,2δ (¹H) está associado ao hidrogênio do carbono número 3 (CH₂-**CH**-CH₂), o CH do anel epóxico, o qual apresenta um sinal

em 51,5 δ (¹³C). A área relativa confirma a presença de apenas um átomo de hidrogênio.

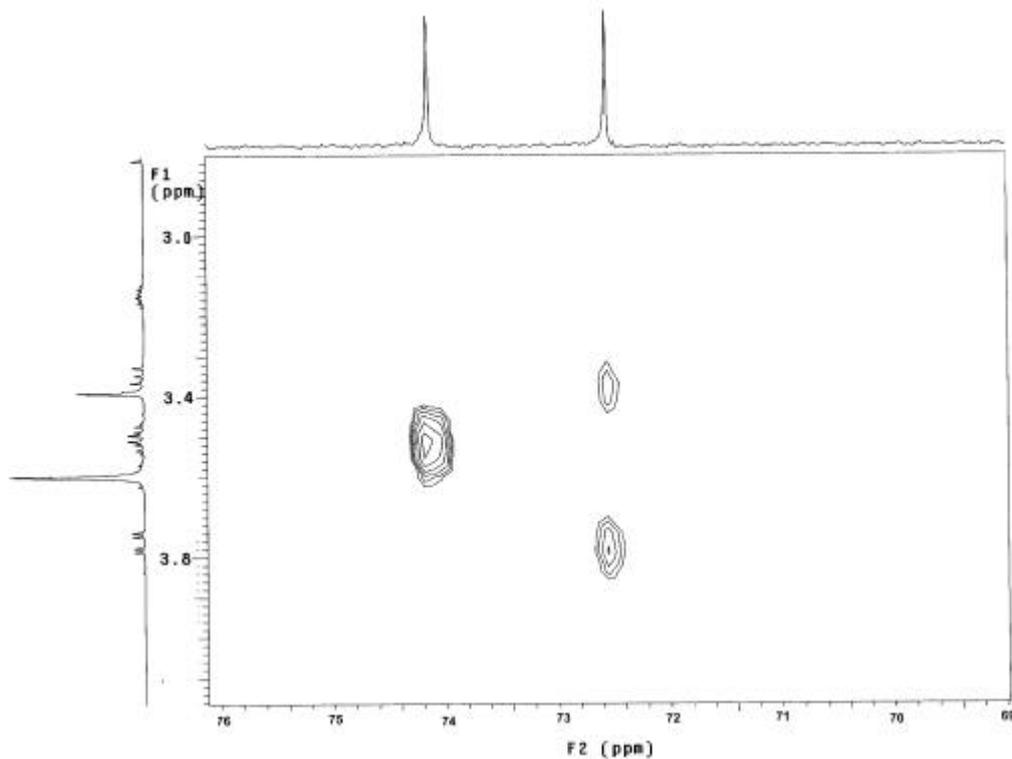


Figura 7.3.15. Expansão do HETCOR (¹³C e ¹H) do GPTS.

A não equivalência dos átomos de hidrogênio ligados ao átomo de carbono número 6, CH₂, origina um duplo tripleto em 3,6 δ , onde a ligação química direta do carbono número 6 com átomo eletronegativo de oxigênio explica o deslocamento do sinal para região de campo mais baixo em ambos espectros (¹³C e ¹H).

Analogamente temos uma outra não equivalência de átomos de hidrogênio, sendo estes ligados ao carbono número 4. O carbono número 4 apresenta deslocamento químico em 72,5 δ e aparece correlacionado a um duplo dubleto no espectro de ¹H posicionado em região de campo mais baixo em aproximadamente 3,8 δ , confirmando que os átomos de hidrogênio não são equivalentes. Além do duplo dubleto, encontramos um tripleto em 3,4 δ . Na figura 7.3.16 podemos ver melhor o acoplamento entre os átomos de

hidrogênio do carbono número 4 e destes com os átomos do carbono vizinho, número 3.

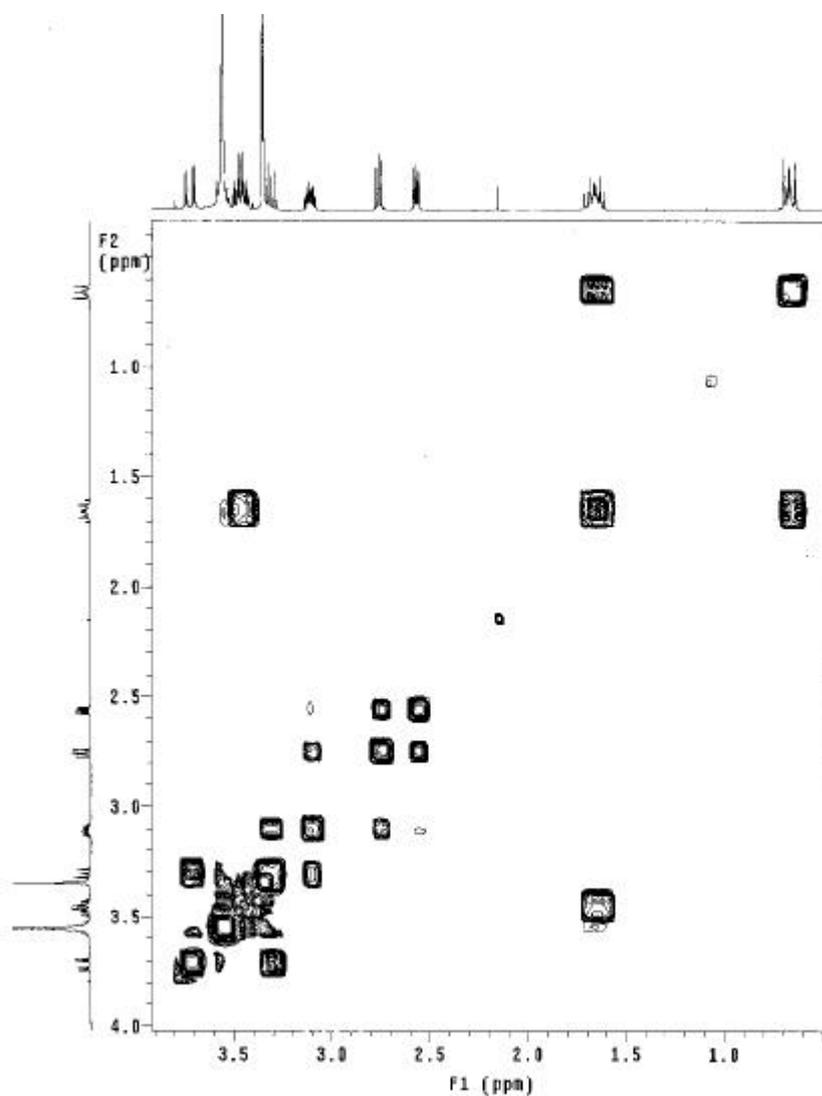


Figura 7.3.16. Espectro de COSY (Homocuclear de ¹H) do GPTS em metanol deuterado.

A hidrólise, condensação e abertura do anel epóxido foi acompanhada usando espectros de RMN de ¹³Ce DEPT. A figura 7.3.17 mostra os espectro de ¹³C e algumas modificações são observadas, principalmente com os sinais:

(a) desaparecimento do sinal em 50,7δ referente aos três átomos de carbono dos grupos metóxido presente no precursor. Com a hidrólise e

condensação ocorre a formação de R-Si-OH e R-Si-O-Si-R, produzindo metanol livre, caracterizado pelo aparecimento de sinal em 49,8 δ .

(b) a extinção dos sinais em 51,5 e 44,3 δ referentes aos átomos de carbono do anel epóxido (carbonos número 3 e 2 respectivamente). O desaparecimento desses sinais implica na quebra do anel epóxido ocorrendo a formação de uma cadeia polioxi-etilênica. Foi visto na introdução deste capítulo que um outro provável produto seria um diol, no entanto este seria caracterizado pelo aparecimento de sinal em 65,0 δ .

A polimerização é caracterizada ainda pelo aparecimento de sinais na região de campo baixo (70,1 a 75,0 δ) [22,41], referente aos grupos CH e CH₂ ligados à átomos de oxigênio, e um sinal em 47,5 δ , atribuído ao átomo de carbono número 2 após ruptura do anel.

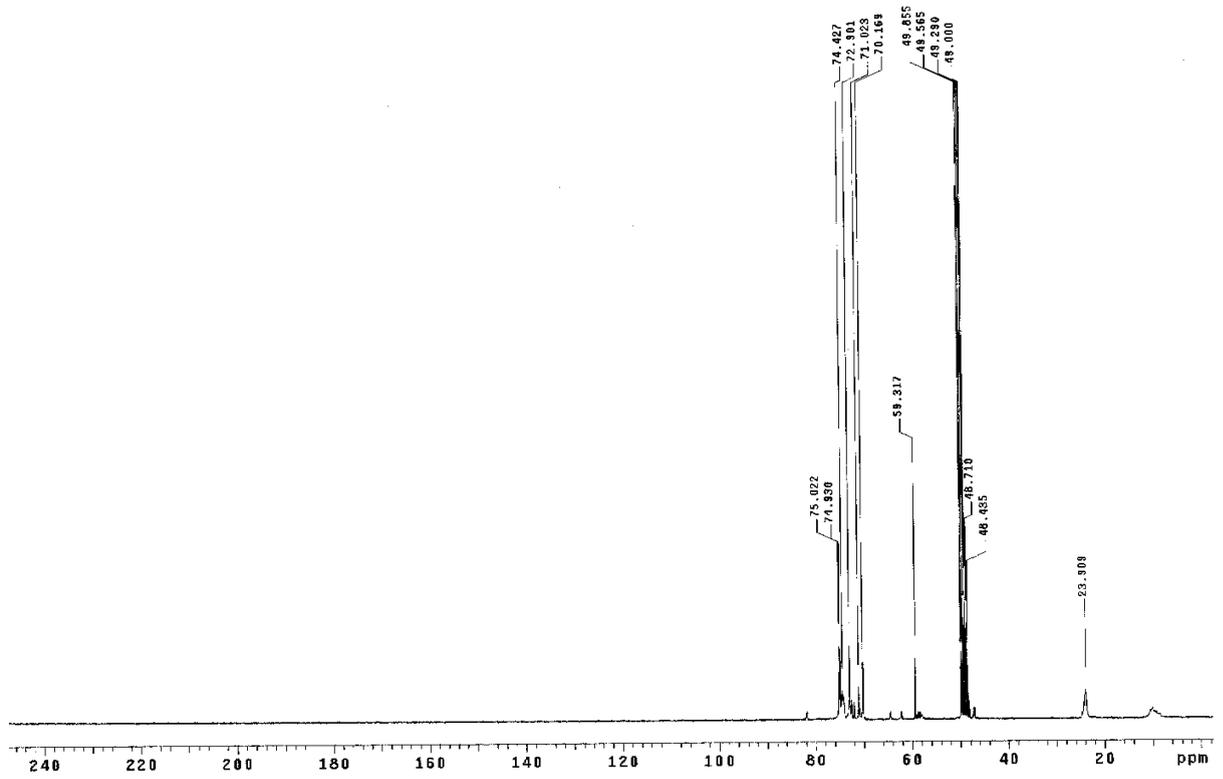


Figura 7.3.17. Espectro de RMN de ¹³C do sol GPTS-hafnia após três semanas.

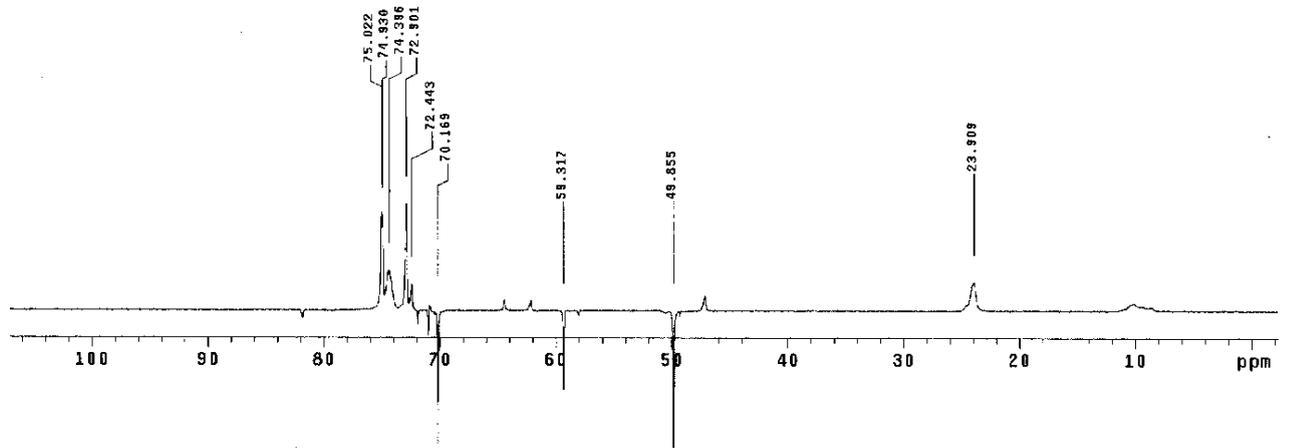


Figura 7.3.18. Espectro DEPT do sol GPTS-hafnia após três semanas

RMN de amostras sólidas

Os espectros de ressonância magnética nuclear em estado sólido foram obtidos visando a observação dos processos de condensação e a polimerização ocorrida no processo sol-gel desses materiais.

A tabela 7.3.3 mostra os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ¹³C do sistema contendo diferentes quantidades de háfnia.

Tabela 7.3.3. Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de ¹³C do sistema GPTS-hafnia e respectivas atribuições.

Razão molar Si:Hf , 90:10	Razão molar Si:Hf, 70:30	Razão molar Si:Hf, 50:50	Razão molar Si:Hf,50:50 (120 ^o C)
10,5	10,8	11,0	10,3
16,4	16,5	16,6	-
24,4	24,6	24,7	24,2
47,9	47,9	47,9	47,5
60,3	60,3	60,3	-
71,4	71,4	71,4	71,4
73,4	73,5	73,5	73,4

Não se observam os sinais em 51,5 e 44,3 δ , confirmando a abertura total dos anéis epóxido presentes no alcóxido precursor. Pode se observar ainda que sinal algum foi observado em 65,0 δ , eliminando a possibilidade da formação de diol, que poderia ser um sub produto formado e sugerindo a completa polimerização do material.

O sinal em 47,5 δ , atribuído ao átomo de carbono ligado ao oxigênio (carbono número 2 da figura 7.3.11) após ruptura do anel epóxido, é um produto da polimerização da matriz. A intensidade do sinal aumenta com a quantidade de hafnia, mostrando que a polimerização é dependente da

concentração de óxido metálico, confirmando o seu papel na ruptura do anel epóxido e polimerização da matriz. O deslocamento químico com um máximo em 71,4 δ aumenta com a concentração de hafnia no sistema. Com o tratamento térmico a 120°C ocorre a eliminação do solvente, desaparecendo totalmente o sinal em 60,3 e 16,5 δ .

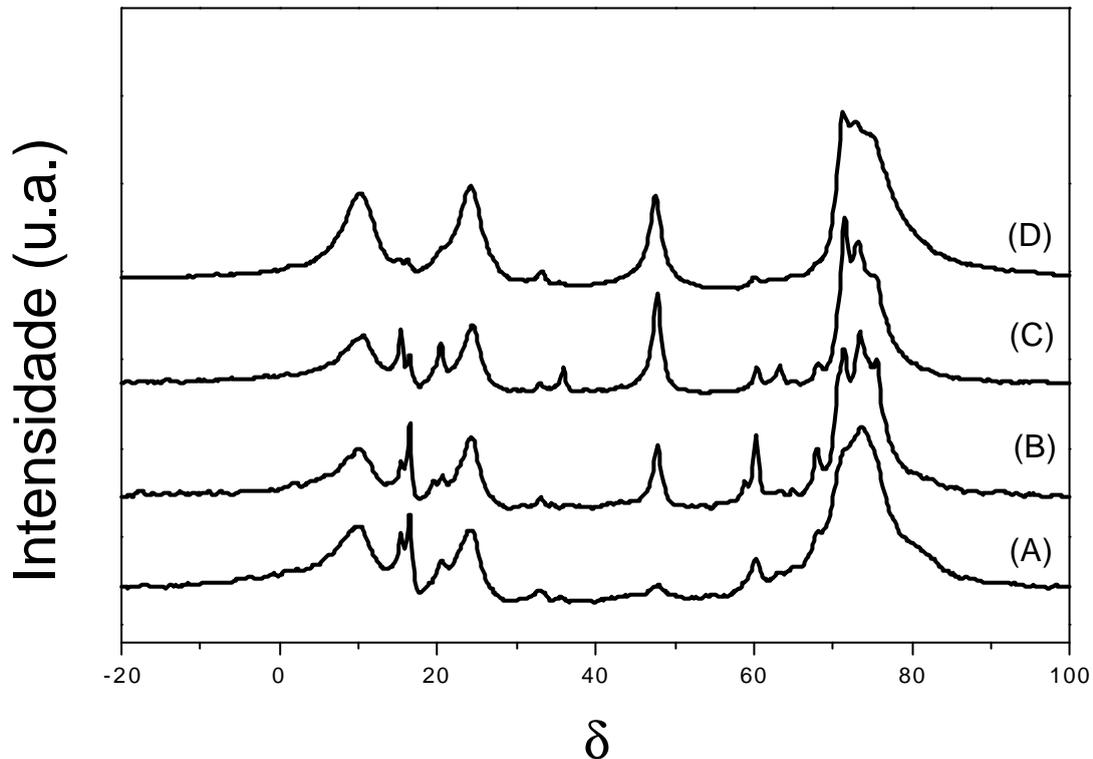


Figura 7.3.19. Espectros de RMN de ¹³C em estado sólido dos géis GPTS : Hafnia, onde a razão molar Si:Hf varia de (A)90:10, (B)70:30, (C)50:50 e (D)50:50 após tratamento térmico a 120°C.

A figura 7.3.20 mostra os espectros de RMN de ²⁹Si. São observados sinais em: -49,0, -58,0 -66,0 δ e a atribuição destes foi realizada com base em dados da literatura [20-22].

As atribuições dos deslocamentos químicos dos espectros de RMN de ²⁹Si divide-se em cinco espécies diferentes: (a) T⁰ de -41 a -43 δ , (b) T¹ de -49 a -52 δ , (c) T² de -58 a -61 δ , (d) T³ de -66 a -69 δ e (e) T^{2c} de -55 a -56 δ . O esquema apresentado na introdução deste capítulo mostra as diferentes unidades descritas acima. O T^{2c} é a unidade T² envolvida em um pequeno círculo.

A figura 7.3.20 mostra que as espécies condensadas T¹, T² e T³ estão presentes nos géis estudados. Com o aumento da concentração de hafnia não ocorre variação no deslocamento químico. No entanto, a área relativa a cada estrutura é alterada com o aumento da concentração de hafnia. Podemos notar que, à medida que aumentamos a concentração de hafnia, o sinal referente a espécie T³ aumenta em relação aos demais. Possuindo a espécie T³ três átomos de oxigênio em ponte ligados ao átomo de silício, é a espécie que apresenta maior condensação. Assim, confirma-se uma evolução no grau de condensação dos géis conforme a quantidade de hafnia. Para o cálculo do grau de condensação é válida a seguinte relação[37]:

$$k(\%) = \frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3(T^0 + T^1 + T^2 + T^3)} \quad (1)$$

onde k é o grau de condensação .

No líquido identificamos apenas as espécies T¹ e T². A condensação total (T³) é detectada somente nas amostras na forma de gel. Através do cálculo das áreas relativas de cada pico no espectro de RMN de ²⁹Si, temos os graus de condensação evoluindo da seguinte forma: (A)0,82, (B)0,86, (C)0,88 e (D)0,89.

Observa-se ainda que quando os géis são então tratados a 120°C, somente as unidades condensadas T² e T³ são observadas, sendo claramente notado o aumento no grau de condensação dos materiais com o tratamento térmico.

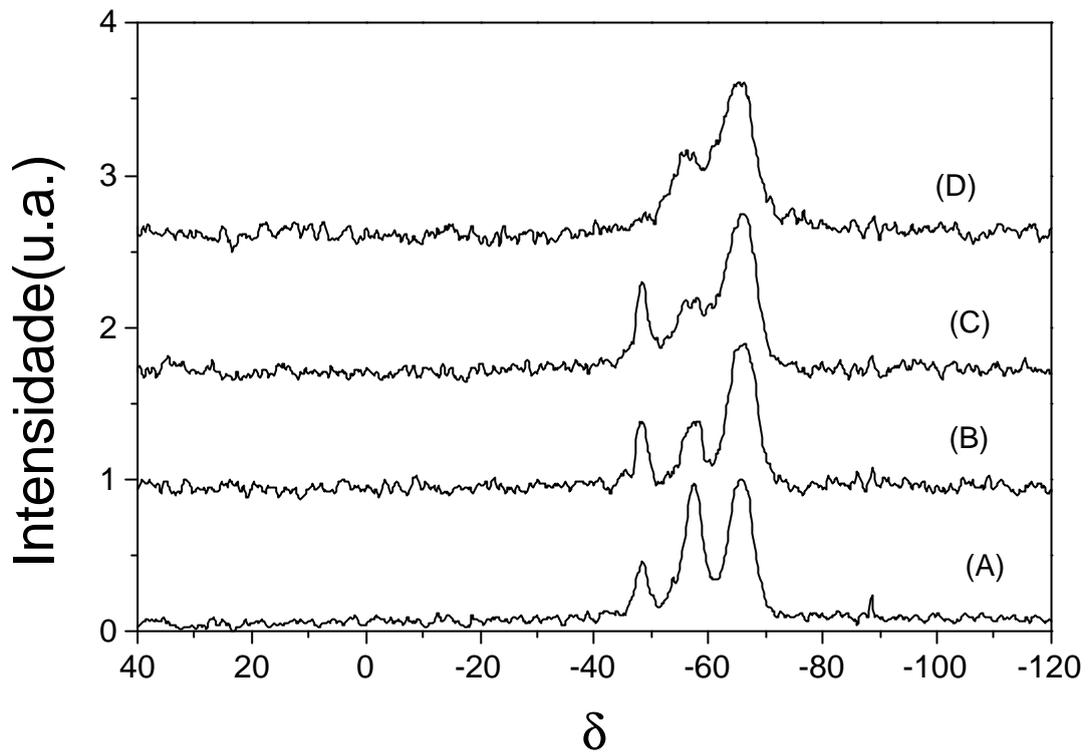


Figura 7.3.18 . Espectros de RMN de ²⁹Si em estado sólido dos géis GPTS : Hafnia, onde a razão molar Si:Hf varia de (a)90:10, (b)70:30, (c)50:50 e (d)50:50 após tratamento térmico a 120°C.

Filmes

Filmes híbridos à base de sílica contendo óxido de háfnio foram depositados usando a técnica de spin coating, como descrito na parte experimental.

O aumento da concentração de nanopartículas de HfO_2 no sol híbrido, leva ao aumento da viscosidade do sistema, permitindo a formação de filmes mais espessos. A presença do óxido de Háfnio deve provocar ligações cruzadas o que leva ao aumento da viscosidade[42].

A Figura 7.3.21 mostra uma curva da espessura do filme em função da concentração molar de óxido de háfnio adicionado, observando-se um aumento linear da espessura com a concentração. Filmes contendo uma camada de 2 a 5,5 micra foram depositados.

A versatilidade da metodologia sol-gel nos permite ainda a obtenção de filmes com espessura da ordem de 1 a 10 micra, apenas com a adição ou redução de solvente, tempo reacional (controlando a taxa de hidrólise e condensação), quantidade de água utilizada na hidrólise e neste caso, temos ainda a adição de diferentes concentrações de hafnia no sistema híbrido.

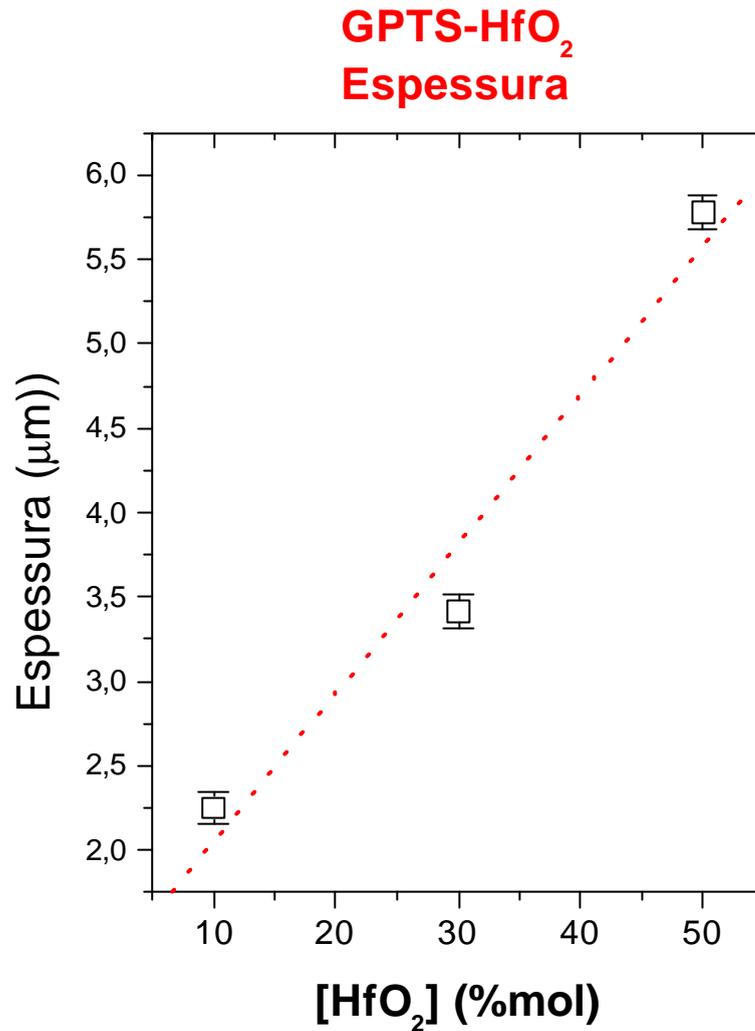


Figura 7.3.21 Espessura dos filmes de Si-HfO₂ em função da concentração de nanopartículas de háfnia. As medidas de espessura foram realizadas por perfilometria e m-line.

Propriedade ópticas

Foram analisadas as propriedades ópticas dos filmes, como, transmitância e reflectância na região UV-VIS-IR, índice de refração em função do comprimento de onda e da quantidade de óxido de háfnio, perfil do índice de refração, número de modos guiados, coeficiente de atenuação da luz guiada no filme.

A espectroscopia de m-line foi utilizada para obtenção do índice de refração, número de modos guiados, índice de refração efetivo referente a cada modo, além de confirmar as medidas de espessura.

Espectroscopia m-line

As Figuras 7.3.22, 7.3.23 e 7.3.24 apresentam espectros de m-line para o guia de onda W3 onde a razão molar Si:Hf é 50:50, usando laser em 632,8, 543,5 e 1550nm respectivamente, prisma GGG (Gadolinium, Gallium Garnet), polarização TE e TM. Observam-se os diferentes modos guiados em função do ângulo externo de incidência do laser. Para cada ângulo temos o respectivo índice efetivo relativo a cada modo.

A partir dos valores de índice de refração efetivo de cada modo (mínimo 2 modos), comprimento de onda da luz, índice de refração do substrato, podemos calcular a espessura e índice de refração do filme.

Para todos os sistemas foram realizadas medidas usando três comprimentos de onda (543,5 632,8 e 1550 nm) e as duas polarizações (TM e TE).

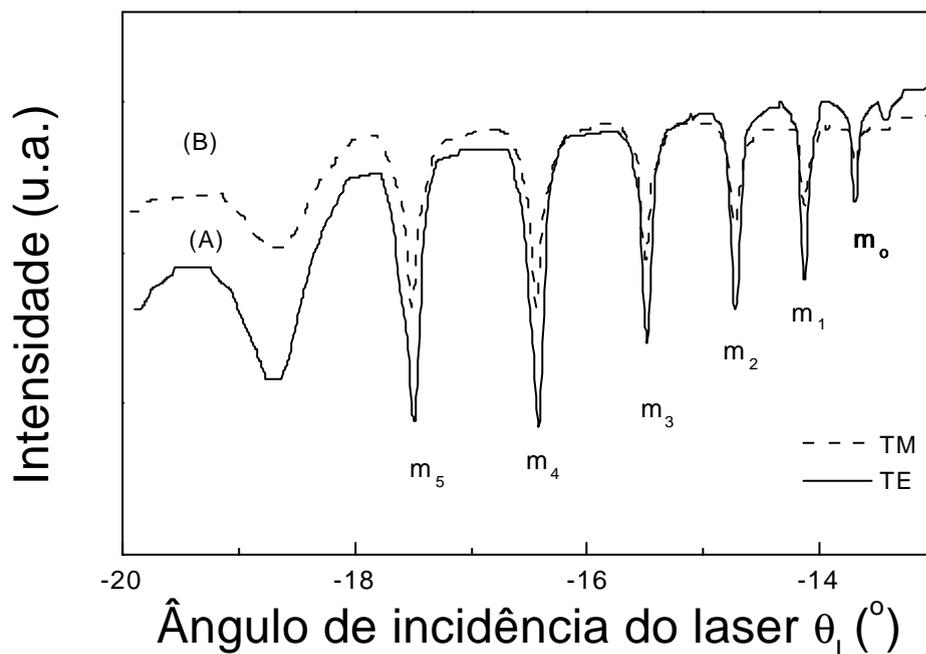


Figura 7.3.22. Espectro m-line para o guia de onda W3 onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 632,8nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B).

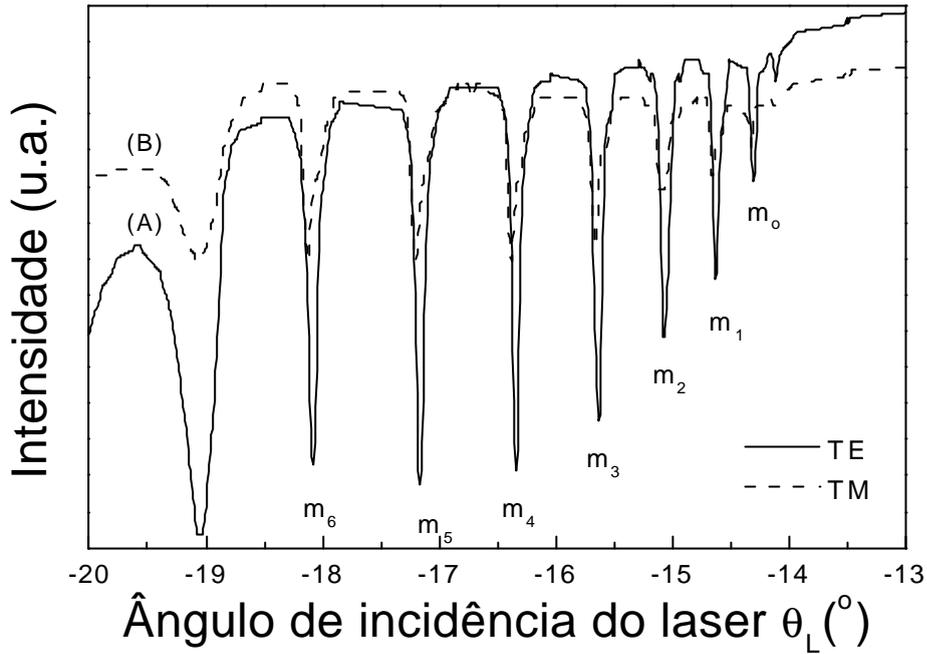


Figura 7.3.23. Espectro m-line para o guia de onda W3, onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 543,5 nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B).

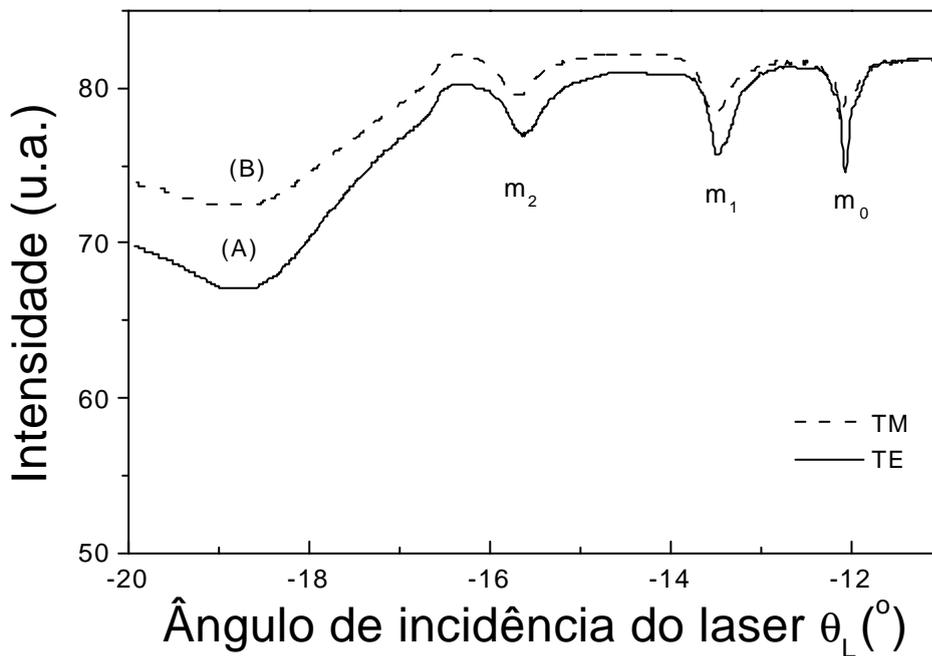


Figura 7.3.24. Espectro m-line para o guia de onda W3, onde a razão molar Si:Hf é 50:50. Laser em 1550 nm, prisma GGG, polarização TE (A) e TM(B).

Uma das principais aplicações desses guias de onda concentra-se na região do infravermelho próximo, em 1550nm, que, como descrito anteriormente, refere-se a uma das janelas usada em telecomunicações. Visando tais aplicações, um estudo sistemático dos filmes não dopados foi realizado. Abaixo temos a tabela 7.3.4 que resume os resultados das principais propriedades ópticas estudadas para os filmes GPTS:HfO₂ depositados sobre borosilicato. Os substratos possuem área 50x50 mm, sendo o filme homogêneo em toda a extensão.

Tabela 7.3.4. Parâmetros ópticos medidos em 543,5, 632,8 and 1550 nm (polarização Te) para os guias de onda planar HfO₂-GPTS. Coeficiente de atenuação é medido por excitação do modo TE₀.

Amostra	W1	W2	W3
HfO ₂ /GPTS (razão molar)	90:10	70:30	50:50
Espessura ($\pm 0,1\mu\text{m}$)	3,3	3,4	4,5
Índice de refração em 543,5nm ($\pm 0,0005$)	1,5007	1,5150	1,5302
Índice de refração em 632,8nm ($\pm 0,0005$)	1,4960	1,5111	1,5252
Índice de refração em 1550nm ($\pm 0,0005$)	1,481	1,498	1,516
Número de modos em 543,5nm	4	5	7
Número de modos em 632,8nm	3	4	6
Número de modos em 1550nm	1	2	3
Coeficiente de atenuação em 632,8nm ($\pm 0,1\text{dB/cm}$)	1,7	2,6	2,6
Coeficiente de atenuação em 1550nm ($\pm 0,1\text{dB/cm}$)	0,4	1,2	1,2

O índice de refração do substrato borosilicato usado neste trabalho é de 1,4732, 1,4703 e 1,4560 em 543,5, 632,8 e 1550 nm respectivamente, esses valores foram apresentados tanto para TE como TM.

Os guias de onda suportam muito modos de propagação dependendo da sua espessura, índice de refração e comprimento de onda de excitação.

O gráfico abaixo representa a dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para os diferentes sistemas estudados. Comportamento análogo se observa para as três composições estudadas (razão molar Si:Hf= 90:10, 70:30 e 50:50).

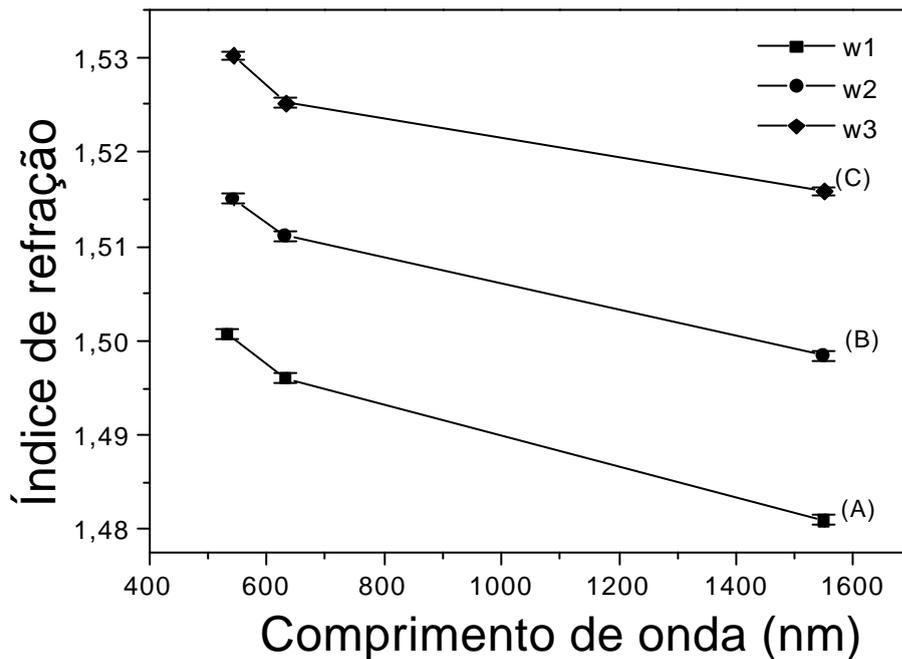


Figura 7.3.25. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ em função do comprimento de onda dos guias (A)w1, (B)w2 e (C)w3.

Como esperado, ocorre um aumento no índice de refração com a concentração de óxido de háfnio variando de 1,50 para 1,53 em 543,5nm quando presente 10% em mol de Háfnio e 50% em mol de Háfnio. A variação observada é de mesma magnitude que aquela relatada na literatura para sistemas orgânico-inorgânico contendo nanopartículas de zirconia modificada.

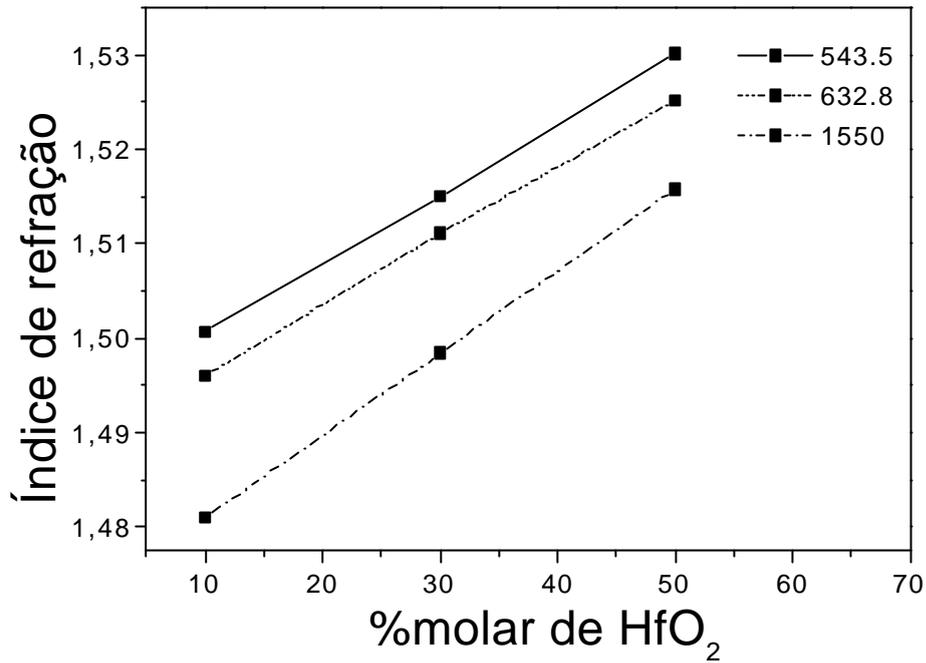


Figura 7.3.26. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-HfO_2 em função da concentração de nanopartículas de háfnia.

A figura 7.3.26. mostra a variação do índice de refração em função da concentração de háfnio para os compostos dopados com íons lantanídeos, usando laser em 632,8nm e polarização da luz TE. A dopagem com íons lantanídeos não altera significativamente o valor do índice de refração, como pode ser visto na figura 7.3.27.

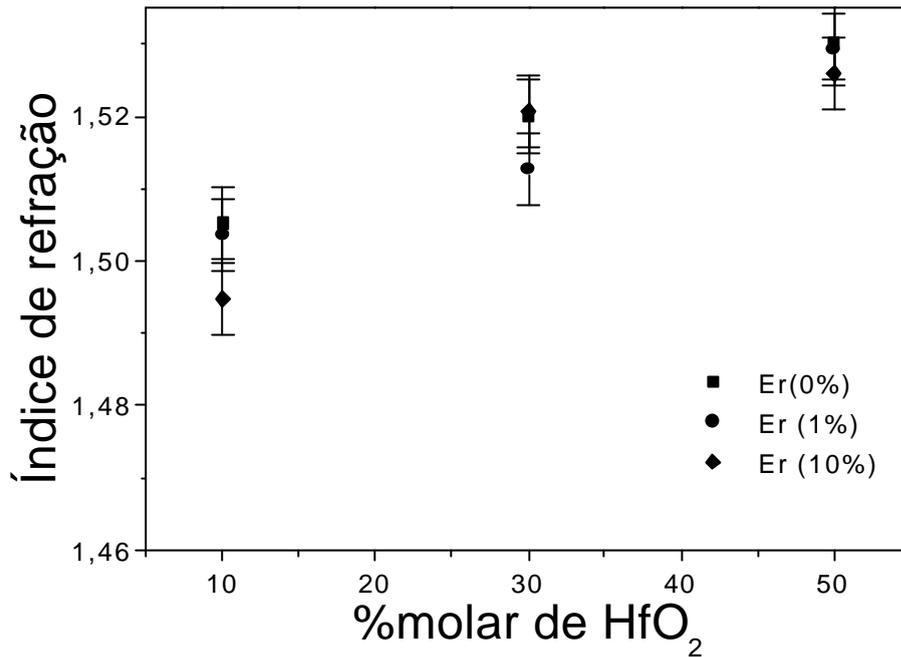


Figura 7.3.27. Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ em função da concentração de nanopartículas de háfnia.

As medidas dos coeficientes de atenuação, usando fibra óptica ou câmera de vídeo, demonstram razoáveis valores de atenuação na região de interesse em óptica integrada.

A perda total medida dos guias de onda consiste basicamente de duas contribuições: (1) absorção e (2) espalhamento, sendo este usualmente predominante nos comprimentos de onda de interesse em óptica integrada. A perda óptica por espalhamento para um guia de onda amorfo é a soma de duas contribuições: (1) espalhamento no volume, devido à flutuação no índice de refração resultante da variação da densidade e composição, e (2) espalhamento na superfície, devido à rugosidade da superfície.

Em particular, o guia de onda W1 exibe um único modo de propagação em 1550nm, referente à terceira janela de telecomunicação com um coeficiente de atenuação de 0,4 dB/cm. A Figura 7.3.28 demonstra uma curva da intensidade de luz espalhada em função do comprimento quando excitado o modo TE₀, em 632,8 nm, usando o sistema contendo fibra óptica.

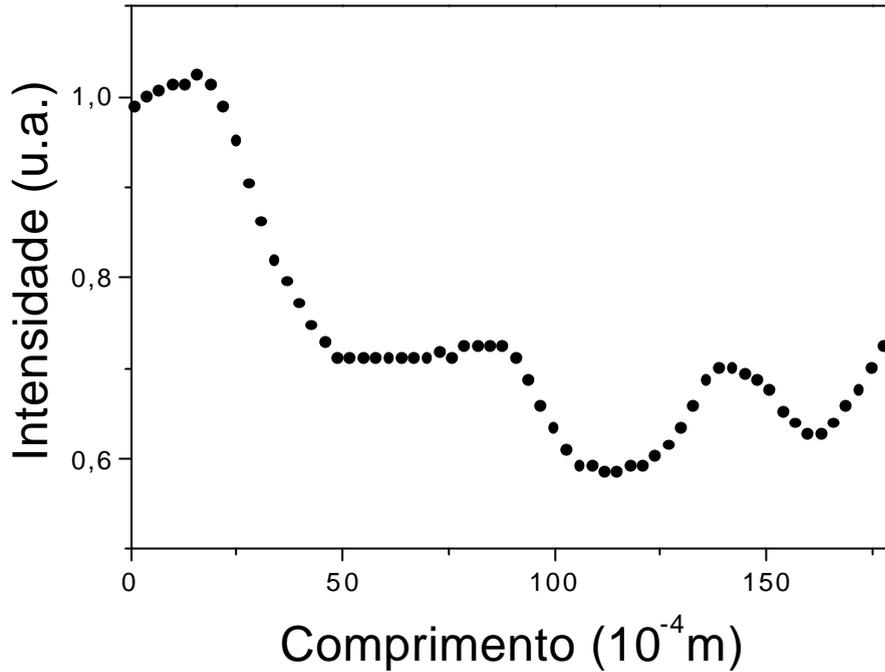


Figura 7.3.28. Medida de atenuação do guia W1, excitando o modo TE₀, usando laser em 632,8 nm e acessório com fibra óptica (apêndice I).

A figura 7.3.29 abaixo representa a curva de intensidade da luz espalhada em função do comprimento do guia W1, excitando o modo TE₀, onde a imagem obtida por uma câmera de vídeo é apresentada na figura. Resultados similares são observados por ambos métodos.

Valores menores que 1dB/cm foram encontrados, demonstrando ótimas características como guia de onda.

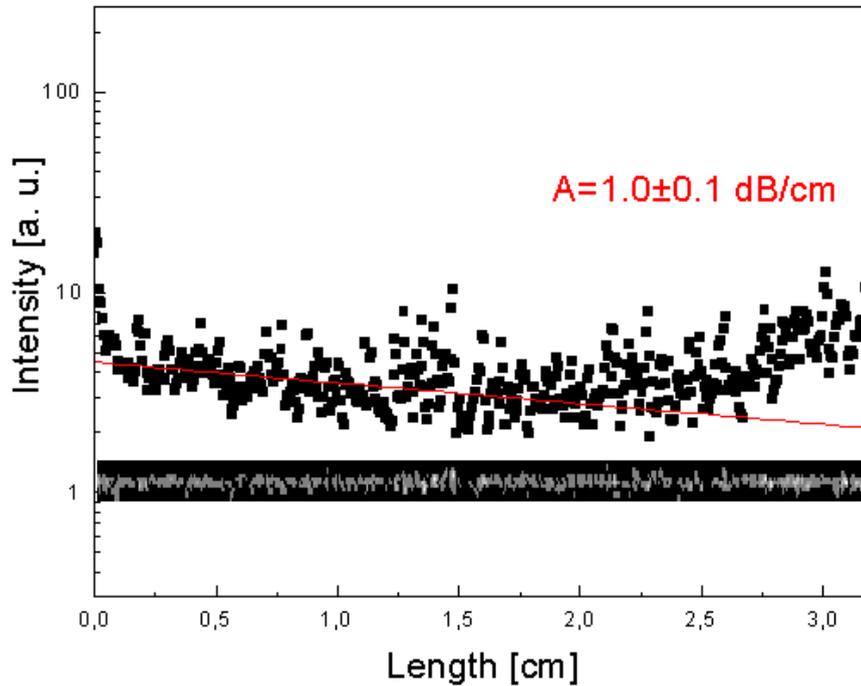


Figura 7.3.29 Intensidade de luz espalhada fora do guia de onda no modo TE₀, laser em 632,8nm. Abaixo da curva encontra-se representada a imagem obtida através de uma câmera de vídeo.

Esses filmes apresentam-se transparentes na região do visível, na figura 7.3.30 a borda de absorção é relativa ao substrato quartzo. A figura 7.3.30. mostra espectros de transmissão e reflectância do filme de GPTS/Hf onde a razão molar é de 90:10. Os espectros foram obtidos sem correção para reflexão. Os espectros de reflectância mostram as franjas de interferência, onde as posições espectrais e o número dos máximos e mínimos variam com a espessura do material.

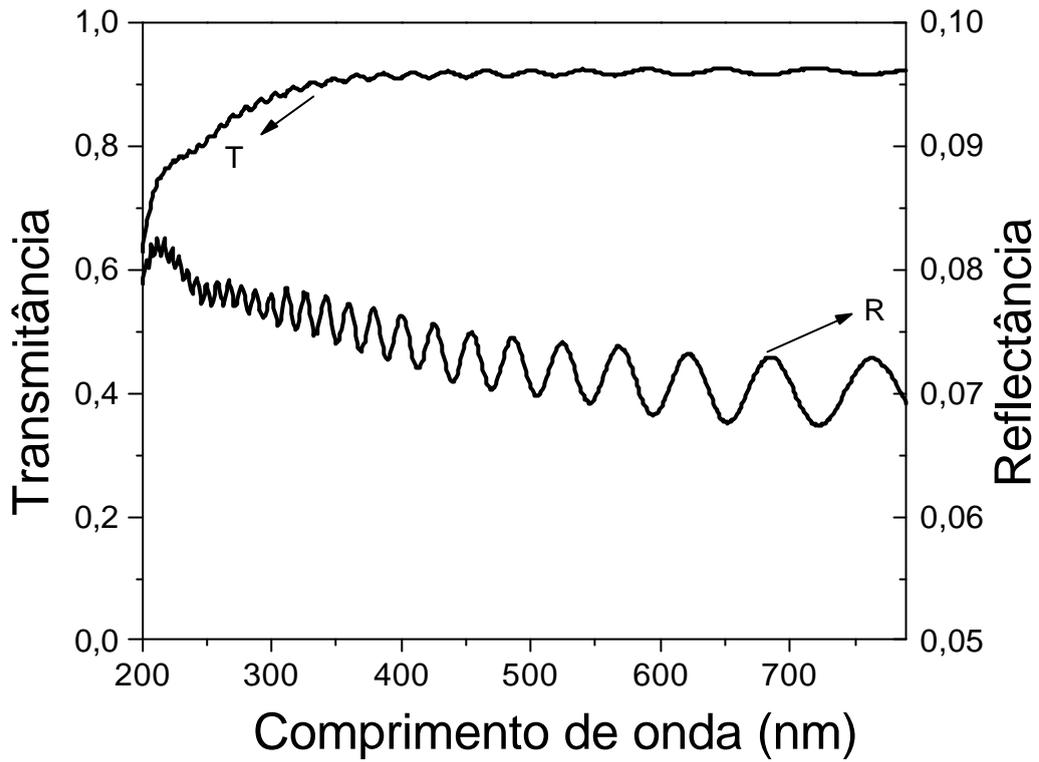


Figura 7.3.30. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre quartzo.

Na figura 7.3.31. que segue podemos observar que a região do infravermelho próximo apresenta relativa transparência, permitindo que o material seja utilizado na região de transmissão óptica em 1550nm.

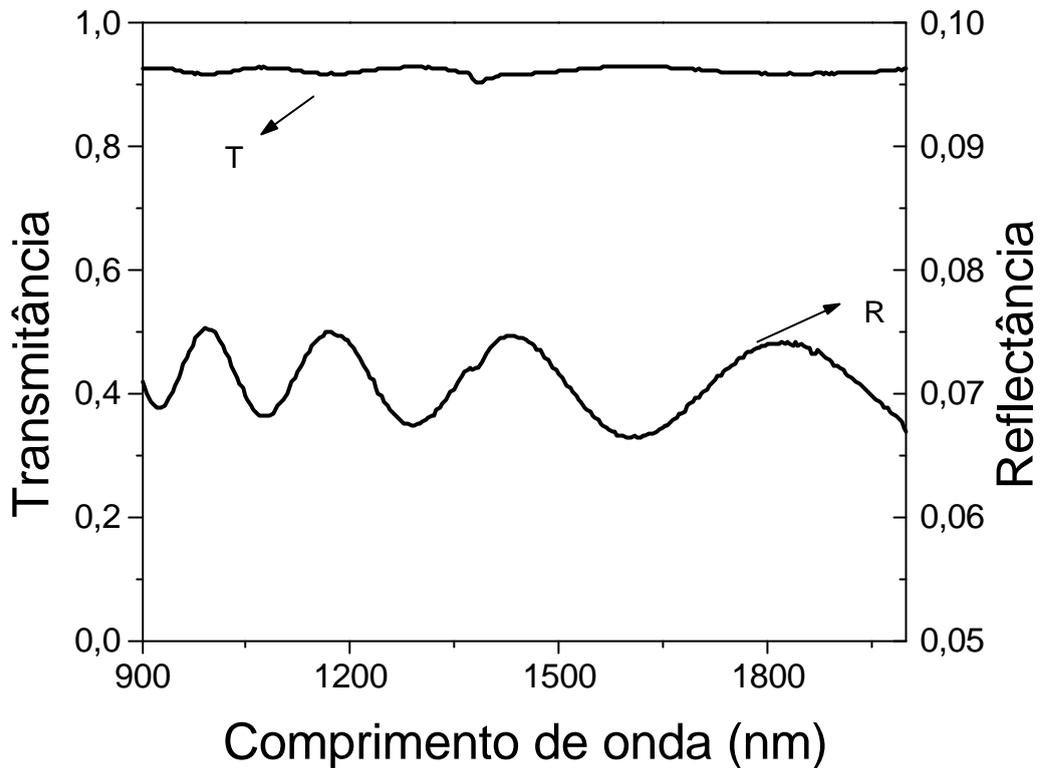


Figura 7.3.31. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre quartzo.

A transparência do material não varia com os substratos utilizados. Acima vimos o exemplo da transmitância e reflectancia do material quando depositado sobre quartzo. Comportamento análogo é apresentado pelos filmes onde a deposição é realizada sobre substrato vítreo de borossilicato. Na figura 7.3.32. observa-se uma banda de corte abaixo de 350nm atribuída a absorção intrínseca do substrato, que apresenta propriedades ópticas distintas em relação ao quartzo puro.

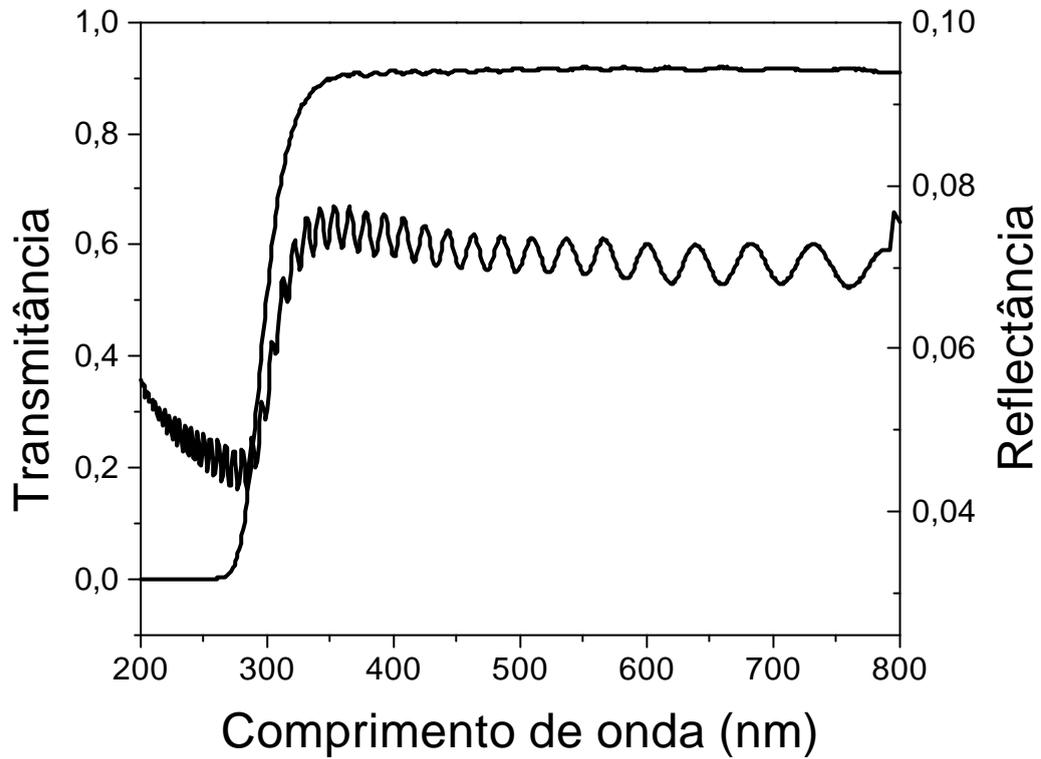


Figura 7.3.32. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre borosilicato.

A figura 7.3.33. que segue mostra os espectros de reflectância e transmitância na região do infravermelho próximo quando depositados sobre borosilicato.

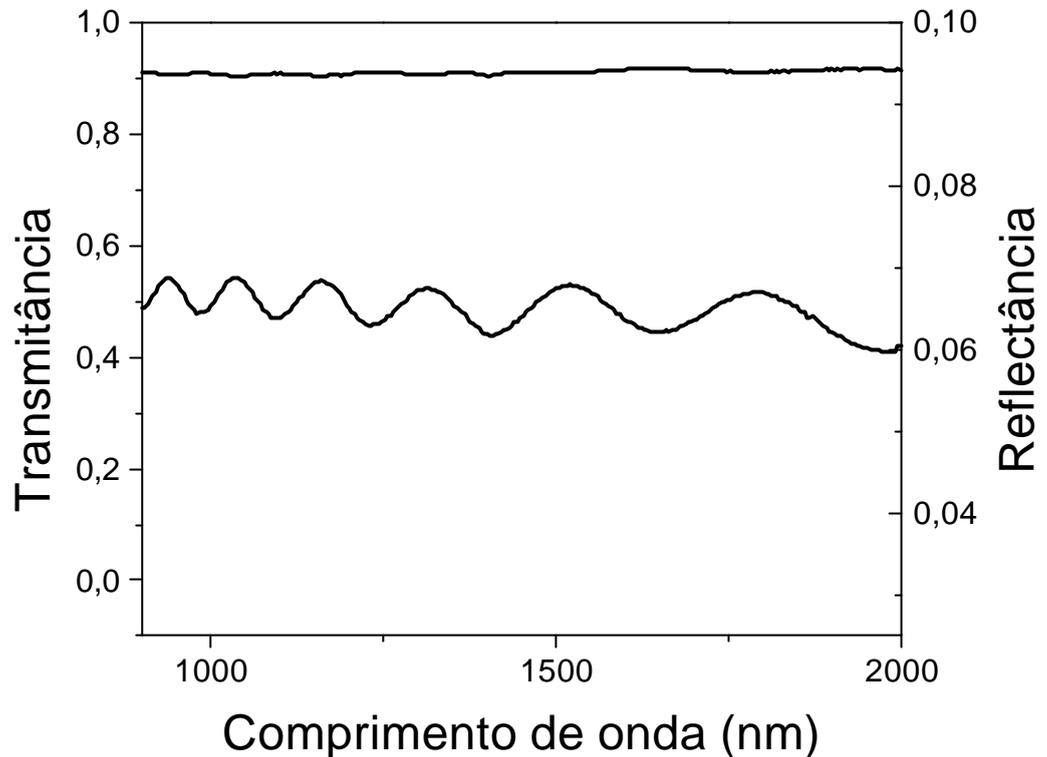


Figura 7.3.33. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Hf=90:10, sobre borossilicato.

Uma análise mais fina e quantitativa da absorção na região do infravermelho próximo foi realizada através de espectroscopia de absorção.

A Figura 7.3.34. mostra o espectro de absorção, após subtração da linha base, obtido para uma amostra sólida com a mesma composição do guia de onda W1. Algumas bandas atribuídas a combinação e sobretons dos modos vibracionais fundamentais do sistema orgânico-inorgânico podem ser observadas [44]. O coeficiente de atenuação no número de onda correspondente a 1550nm, indicado na figura por uma seta, é de 0,18 dB/cm. Assim, a contribuição das perdas por espalhamento pode ser estimada em aproximadamente 50% do total de perda encontrado para o guia de onda W1.

O aumento observado das perdas com a concentração de hafnia pode ser atribuído ao aumento da fração no volume e tamanho de nanocristais. Na verdade, a perda por espalhamento devido a presença de nanopartículas é

proporcional ao número de nanocristais e a sexta potência do tamanho de partícula, negligenciando o espalhamento múltiplo[45,46].

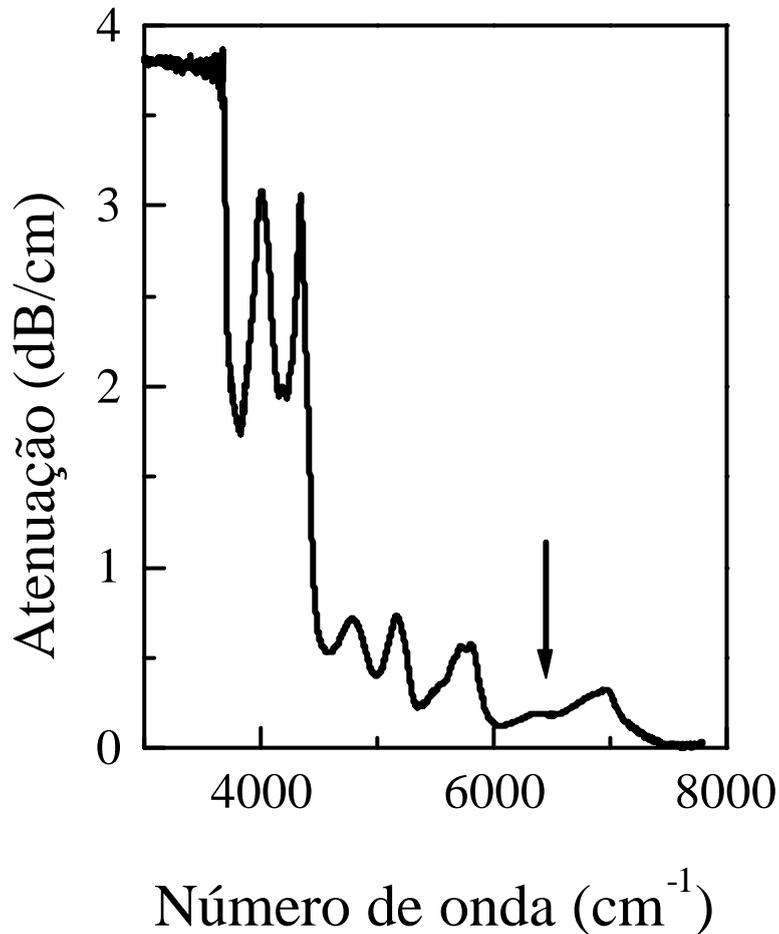


Figura 7.3.34 Espectro de absorção do sistema HfO₂-GPTS (HfO₂:GPTS=10:90).

A figura 7.3.35. mostra o perfil do índice de refração do guia de onda W1 reconstruído dos índices efetivos dos modos em 632,8 nm, usando o método inverso de Wentzel-Kramers-Brillouin [47]. Este tipo de perfil é característico dos filmes preparados por sol gel. Uma pequena diferença no perfil de índice de refração obtido para TE e TM indicam que a birrefringência neste guia de onda planar é desprezível. Os demais guias de onda exibem comportamento similar.

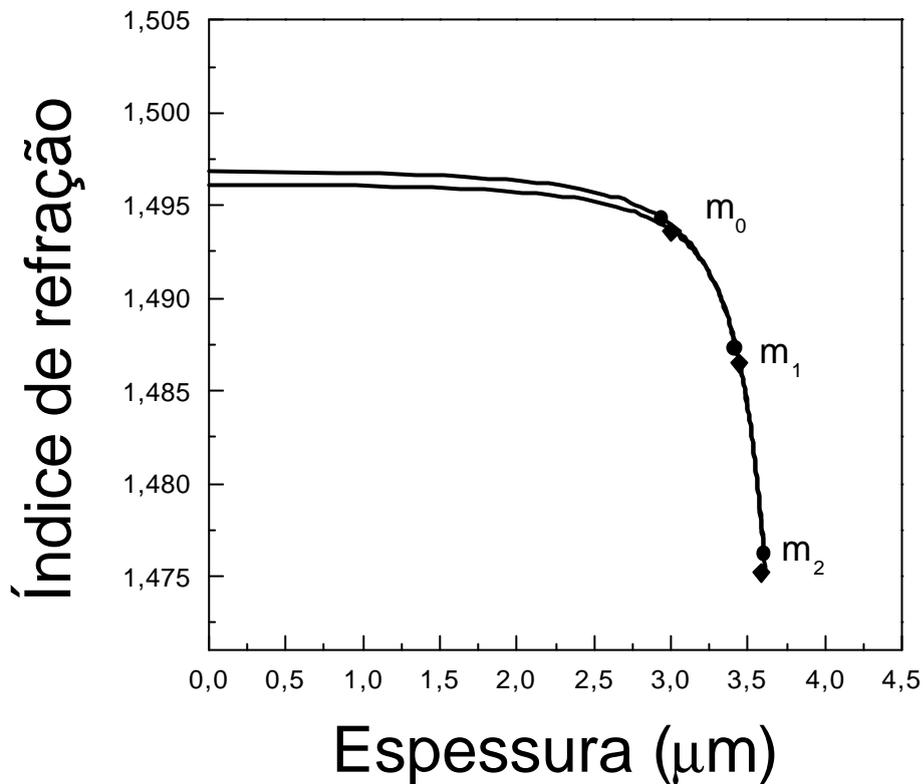


Figura 7.3.35. Perfil de índice de refração do guia de onda W1 reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (a) a polarização TE e (b) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (\bullet) e TM(\blacklozenge) são reportados.

Assim a matriz híbrida contendo hafnia dispersa mostra resultados satisfatórios e animadores como guias de onda passivos. Na verdade, como é mostrado nas figuras 7.3.22-24 e tabela 7.3.4, os guias de onda planares suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo (no caso exemplificamos o guia de onda W1). Além disso, exibem um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

A figura 7.3.36 mostra o perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda W1, calculado em 632,8 e 1550 nm utilizando os parâmetros obtidos por espectroscopia de m -line. O modelo indica que os

parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W1, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. Na verdade, a razão entre a intensidade de luz no guia de onda integrada, ou seja, a integral do campo elétrico ao quadrado, e a intensidade total, a qual inclui também o quadrado do campo evanescente, é 0,99 e 0,90 em 632,8 e 1550 nm respectivamente. Isto significa que uma injeção eficiente em 1550 nm é possível para o guia de onda produzido.

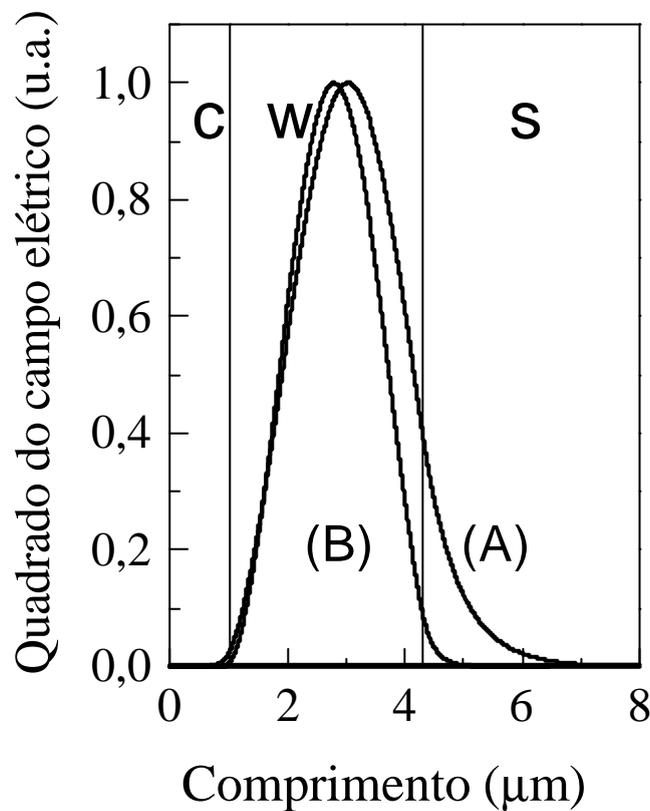


Figura 7.3.36 Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀ em (A)1550nm e (B)632,8nm, onde está representada a interface guia-ar (C), guia de onda (W) e substrato borosilicato (s) do guia de onda planar W1.

Sistema híbrido contendo ZrO₂

A preparação de do sistema híbrido e ZrO₂ foi realizada similarmente ao HfO₂. Sóis contendo mesmas razões molares Si:Zr foram preparadas e filmes guias de onda foram depositados e caracterizados.

O aumento da viscosidade com a concentração de ZrO₂ ocorreu, como explicado anteriormente, devido à presença do aumento de ligações cruzadas. Com isso ocorre um aumento da espessura dos filmes em função do aumento da concentração. Pode ser observada similaridade nas propriedades ópticas deste sistema em relação ao sistema híbrido contendo HfO₂.

Na figura 7.3.37 pode se observar espectros de m-line onde são evidenciados os modos guiados para o comprimento de onda em 632,8nm, usando prisma GGG, polarização TE e TM.

O índice de refração do substrato borossilicato usado neste trabalho é de 1,4732, 1,4703 e 1,4560 em 543,5, 632,8 e 1550 nm respectivamente, esses valores foram apresentados tanto para TE como TM.

Os guias de onda suportam muitos modos de propagação dependendo da sua espessura, índice de refração e comprimento de onda de excitação.

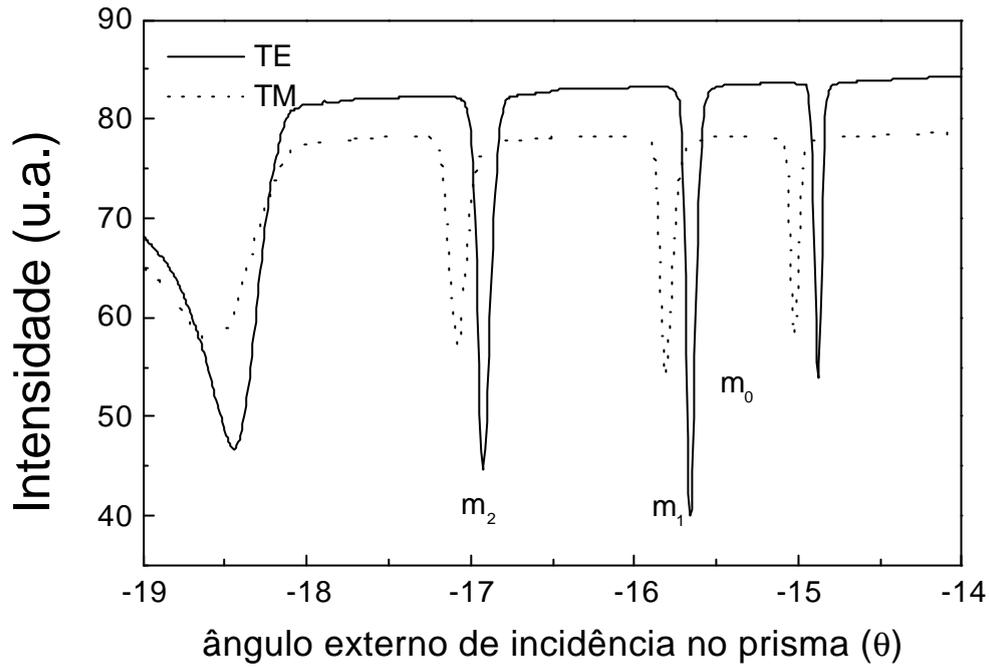


Figura 7.3.37. Espectros m-line para o guia de onda w2z em 632,8nm, prisma GGG.

A tabela que resume os resultados das principais propriedades ópticas estudadas para os filmes GPTS:ZrO₂ depositados sobre borossilicato segue abaixo. Os substratos possuem área 50x50 mm, sendo o filme homogêneo em toda a extensão.

Tabela 7.3.5 Parâmetros ópticos dos guias de onda híbridos contendo ZrO₂ medidos em 543,5, 632,8 e 1550 nm para polarização TE e TM. O coeficiente de atenuação foi medido por excitação do modo TE₀. Encontra-se reportada a razão molar Si:Zr.

Amostra	W1Z	W2Z	W3Z
GPTS/ ZrO ₂ (razão molar)	90:10	70:30	50:50
Espessura ($\pm 0,1 \mu\text{m}$)	2,2	2,8	3,4
Índice de refração em 543.5 nm ($\pm 0,0005$)	1,5082	1,5164	1,5312
Índice de refração em 632,8 nm ($\pm 0,0005$)	1,5043	1,5125	1,5268
Índice de refração em 1550 nm ($\pm 0,0005$)	1,488	1,497	1,513
Número de modos em 543.5 nm	3	4	5
Número de modos em 632.8 nm	2	3	4
Número de modos em 1550 nm	1	1	2
Coeficiente de atenuação em 632,8 nm ($\pm 0,1 \text{ dB/cm}$)	1,60		
Coeficiente de atenuação em 1550 nm ($\pm 0,1 \text{ dB/cm}$)	0,8		

O gráfico abaixo representa a dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para os sistemas estudados contendo ZrO₂. Comportamento análogo se observa para as três composições estudadas (razão molar Si:Zr= 90:10, 70:30 e 50:50), onde temos o decréscimo do índice de refração com o aumento do comprimento de onda.

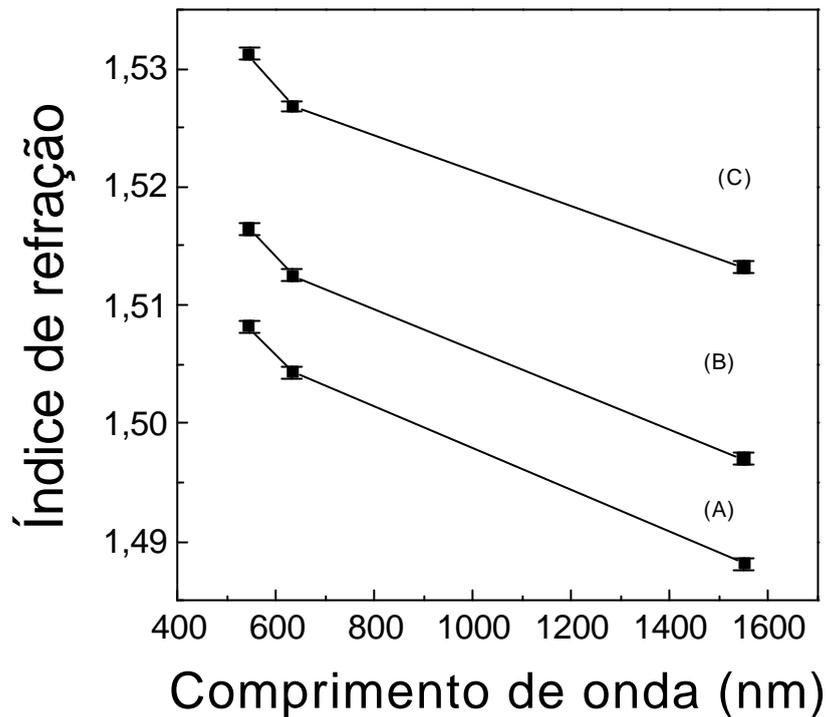


Figura 7.3.38. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-ZrO₂ em função do comprimento de onda dos guias (A)w1Z, (B)w2Z e (C)w3Z.

Nas figura 7.3.38 e 7.3.39 nota-se um aumento no índice de refração com a concentração de óxido de Zircônio variando de 1,509 para 1,532 em 543,5nm quando presente 10% em mol de Zircônio e 50% em mol de Zircônio. A variação observada é de mesma magnitude que aquela observada para o sistema híbrido contendo háfnio e àquela relatada na literatura para sistemas orgânico-inorgânico contendo nanoparticulas de zirconia modificada.

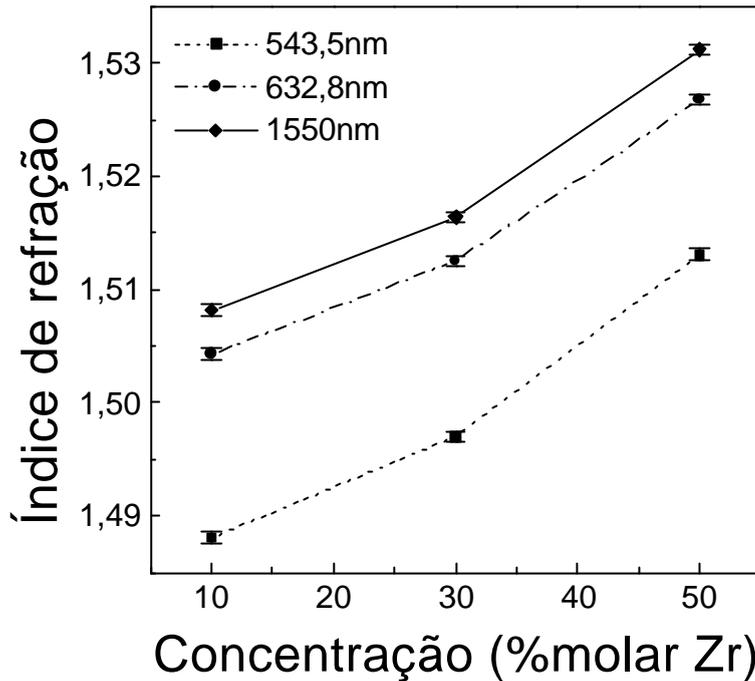


Figura 7.3.39. Variação do Índice de refração dos filmes de Si-ZrO₂ em função da concentração de nanopartículas de zirconia.

A figura 7.3.40. mostra o perfil do índice de refração do guia de onda W2Z reconstruído dos índices efetivos dos modos em 632,8nm, usando o método inverso de Wentzel-Kramers-Brillouin [47]. Este tipo de perfil é característico dos filmes preparados por sol gel. Uma pequena diferença no perfil de índice de refração obtido para TE e TM indicam que a birrefringência neste guia de onda planar é desprezível. Os demais guias de onda exibem comportamento similar.

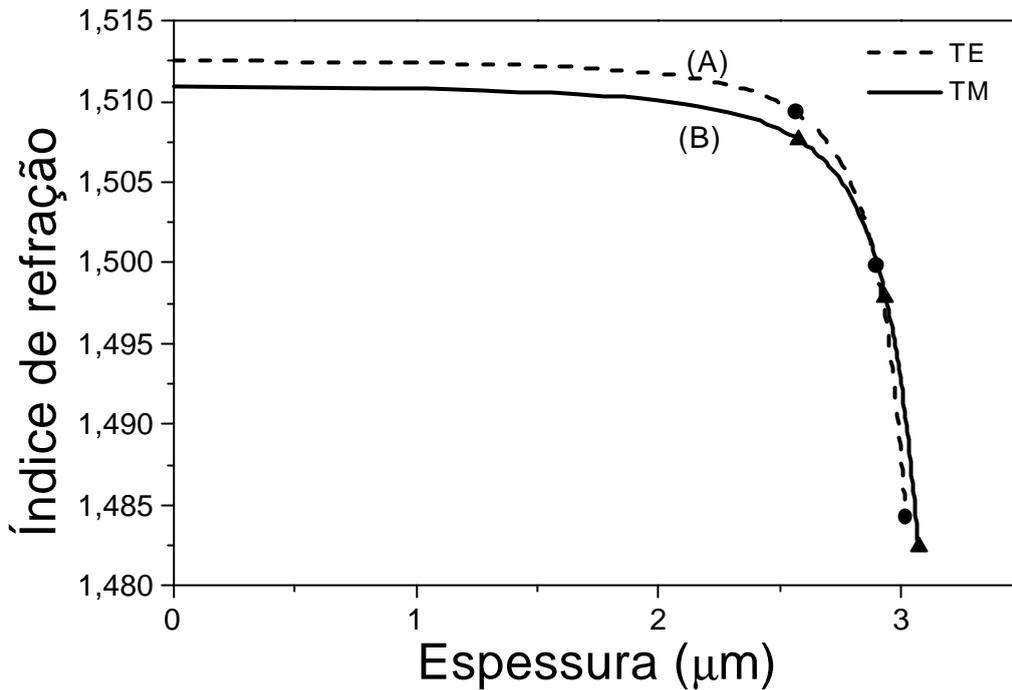


Figura 7.3.40. Perfil de índice de refração do guia de onda W2Z reconstruído de medidas modais em 632,8nm para (A) a polarização TE e (B) a polarização TM. Os índices efetivos dos modos TE (•) e TM(♦) são reportados.

De maneira similar àquela observada para os materiais contendo HfO₂ a matriz híbrida contendo zirconia dispersa mostram resultados satisfatórios na preparação de guias de onda passivos. É possível a preparação de filmes que suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho.

O confinamento do campo elétrico no guia também é satisfatório. A figura 7.3.41 mostra o perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda W2Z, calculado em 632,8 e 1550 nm utilizando os parâmetros obtidos por espectroscopia de *m*-line. O modelo indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W2Z, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. O confinamento da luz é de 0,99 e 0,97 em 632,8 e 1550

nm respectivamente. Isto significa que, neste sistema, um confinamento eficiente em 1550 nm é possível.

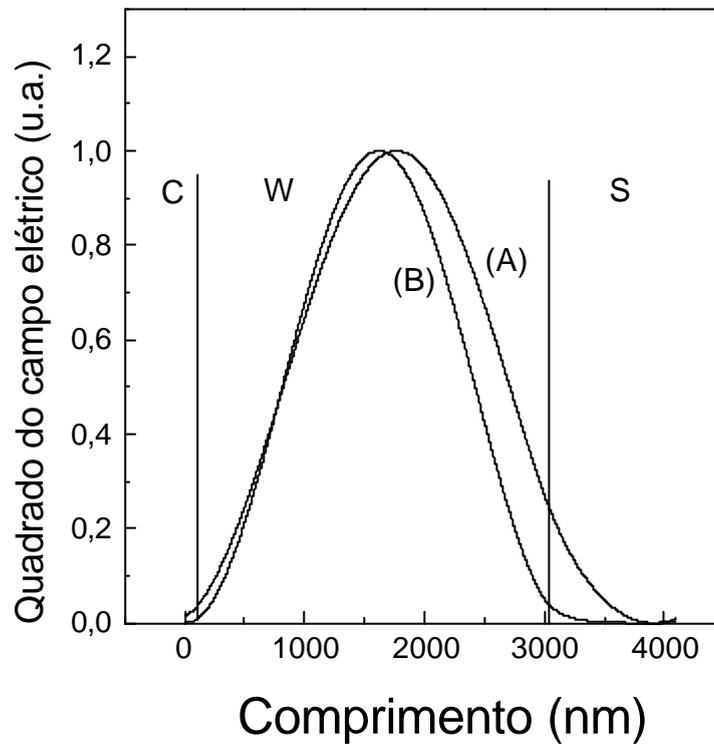


Figura 7.3.41. Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀ em (A)1550nm e (B)632,8nm, onde está representada a interface guia-ar (C), guia de onda (W) e substrato borossilicato (s) do guia de onda planar W2Z.

As medidas dos coeficientes de atenuação, usando fibra óptica, demonstram razoáveis valores de atenuação na região de interesse em óptica integrada. O guia de onda W2Z exibe um único modo de propagação em 1550nm, com um coeficiente de atenuação de 0,8 dB/cm.

7.4-Conclusões

Neste capítulo foram apresentados resultados sobre o sistema híbrido preparado por sol-gel contendo óxido de háfnio disperso. Foram abordados vários temas como: as reações de hidrólise e condensação da matriz híbrida, dispersão de HfO₂ preparando sois transparentes e estáveis e deposição e caracterização de filmes guias de onda contendo HfO₂ e ZrO₂ fotopolimerizáveis.

As reações de hidrólise e condensação foram acompanhadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, onde modos vibracionais da ligação Si-O-Si foram identificados, bem como a redução de pico referente ao modo vibracional C-H do grupo metóxido ligado ao Si, e aparecimento de modos referentes ao metanol puro, produto decorrente da hidrólise do alcóxido de Si. As reações foram ainda seguidas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (¹H, ¹³C e ²⁹Si) onde foram utilizadas técnicas normais e avançadas como DEPT (¹³C), HETCOR (¹H e ¹³C) e COSY(¹H¹H) para as amostras líquidas.

A adição de HfO₂ promoveu a abertura do anel epóxido, caracterizado pela redução de modos vibracionais na região do infravermelho característicos do grupo epóxido. A técnica de RMN também forneceu resultados muito claros do desaparecimento dos sinais de átomos de carbono do anel epóxido, tanto nas amostras líquidas como nas amostras sólidas.

Espectros de RMN em estado sólido de ²⁹Si forneceu resultados sobre as espécies de condensação que apresentaram os materiais. Com o aumento da concentração de hafnia não ocorre variação no deslocamento químico. No entanto, a área relativa a cada estrutura é alterada com o aumento da concentração de hafnia. Podemos notar que, à medida que aumentamos a concentração de hafnia, o sinal referente à espécie T¹ aumenta em relação aos demais. Possuindo a espécie T³ três átomos de oxigênio em ponte ligados ao átomo de silício, é a espécie que apresenta maior condensação.

No líquido identificamos apenas as espécies T¹ e T², onde a condensação total (T³) é detectada somente nas amostras gelificadas. Através do cálculo das áreas relativas de cada pico no espectro de RMN de

²⁹Si, temos os graus de condensação aumentando de 0,82 para 0,88 com concentração de 10 e 50 % em mol de Hf.

Observa-se ainda que quando os géis são então tratados a 120°C, somente as unidades condensadas T² e T³ são observadas, sendo claramente notado o aumento no grau de condensação dos materiais com o tratamento térmico.

A presença das nanopartículas no meio híbrido foi confirmada por espalhamento quasi-elástico de luz e microscopia eletrônica de transmissão. À medida que se aumenta a concentração de óxido de háfnio no sol híbrido, ocorre o aparecimento de clusters.

Filmes híbridos à base de sílica contendo óxido de háfnio foram depositados usando a técnica de spin coating. O aumento da concentração de nanopartículas de HfO₂ no sol híbrido, leva ao aumento da viscosidade do sistema, permitindo a formação de filmes mais espessos. A presença do óxido de Háfnio deve provocar ligações cruzadas o que leva ao aumento da viscosidade.

Filmes com espessura da ordem de 1 a 5 micra, foram obtidos variando as concentrações de hafnia no sistema híbrido, concentração final do sol e a hidrólise parcial do precursor à base de Si.

Foram analisadas as propriedades ópticas dos filmes, como, transmitância e reflectância na região UV-VIS-IR, índice de refração em função do comprimento de onda e da quantidade de óxido de háfnio, perfil do índice de refração, número de modos guiados, coeficiente de atenuação da luz guiada no filme e perfil do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀.

A matriz híbrida contendo hafnia dispersa mostrou resultados satisfatórios na preparação de guias de onda passivos os guias de onda planar suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo (no caso exemplificamos o guia de onda W1). Além disso, exibem um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

Como esperado, ocorre um aumento no índice de refração com a concentração de óxido de háfnio variando de 1,50 para 1,53 em 543,5nm quando presente 10% em mol de Háfnio e 50% em mol de Háfnio. A variação

observada é de mesma magnitude que aquela relatada na literatura para sistemas orgânico-inorgânico contendo nanopartículas de zircônia modificada.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda W1, calculado em 632,8 e 1550 nm indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W1, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. O confinamento de luz de 0,99 e 0,90 em 632,8 e 1550 nm respectivamente foi calculado. Isto significa que uma injeção eficiente em 1550 nm é possível para o guia de onda produzido.

A preparação de do sistema híbrido e ZrO₂ foi realizada similarmente ao HfO₂. Sólidos contendo mesmas razões molares Si:Zr foram preparadas e filmes guias de onda foram depositados e caracterizados.

O aumento da viscosidade com a concentração de ZrO₂ ocorreu, como no caso anteriormente com o HfO₂, devido à presença do aumento de ligações cruzadas. Com isso ocorre um aumento da espessura dos filmes em função do aumento da concentração. Pode ser observada similaridade nas propriedades ópticas deste sistema em relação ao sistema híbrido contendo HfO₂.

A matriz híbrida contendo zircônia dispersa também mostrou resultados satisfatórios na preparação de guias de onda passivos, resultados estes similares ao sistema contendo hafnia. Os guias de onda planar suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo (no caso exemplificamos o guia de onda W1Z e W2Z). Exibem um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda W2Z, calculado em 632,8 e 1550 nm indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W2Z, observando um confinamento da ordem de 0,99 e 0,97 em 632,8 e 1550 nm respectivamente.

7.5- Referências Bibliográficas

- [1] NASS, R; ARPAC, E; GLAUBITT, W.; SCHMIDT, H. *J Non-Cryst. Solids*, v.121, p.370, 1990.
- [2] PHILIPP, G.; SCHMIDT, H. *J Non-Cryst. Solids*, v.63, p.283, 1984.
- [3] POPALL, M.; KAPPEL, J.; PILZ,M.; SCHULZ,J.; FEYDER,G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, v.2, p.157, 1994.
- [4] SCHMIDT, H. *J Non-Cryst. Solids* , v.178, p.302, 1994.
- [5] SOREK, Y.; REISFELD, R.; TENNE, R. *Chem Phys. Lett.*, v.227, p.235, 1994.
- [6] KNOBBE, E.T.; DENN, B.; FUQUA, P.D.; NISHIDA, F. *Appl. Opt.*, v.29, p.2729, 1990.
- [7] SOREK, Y.; ZEVIN,M.; REISFELD, R.; HURVITS,T; RUSHIN,S. *Chem Mater.*, v.9, p.670, 1997.
- [8] ZEVIN,M.; REISFELD, R. *Opt. Mater.*, v.8, p.37,, 1997.
- [9] SIGNORINI,R.; MENEGHETTI, M.; SARTORI, S.; BOZIO, R.; BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M.; MAGGINI, M.; SCORRANO, G.; PRATO, M. *Non-linear Opt.* ,1998.
- [10] SCHOTTNER,G.; KRON, J., DEICHMANN, K. *J. of Sol-gel Sci. Technol.*, v.13, p.183, 1998.
- [11] BIEHL, S, DANZEBRINK, R.; OLIVEIRA, P.; AEGERTER, M. A. *J. of Sol-Gel Sci. Technol.*, v.13, p.177, 1998.
- [12] DANZEBRINK, R.; OLIVEIRA, P.; AEGERTER, M. A. *Thin Sol. Films*, v.351, p.115, 1999.
- [13] MENNIG, M.; FRIES, K.; LINDENSTRUTH, M.; SCHMIDT, H. *Thin Solids Films*, v.351, n.1-2, p.230, 1999.
- [14] MENNIG, M.; OLIVEIRA, P. W.; FRANTZEN, A AND SCHMIDT, H. *Thin Solid Films* , v.351, p.225, 1999.
- [15] MENNIG, M.; OLIVEIRA, P. W. AND SCHMIDT, H. *Thin Solid Films*, v.351, p.99, 1999.

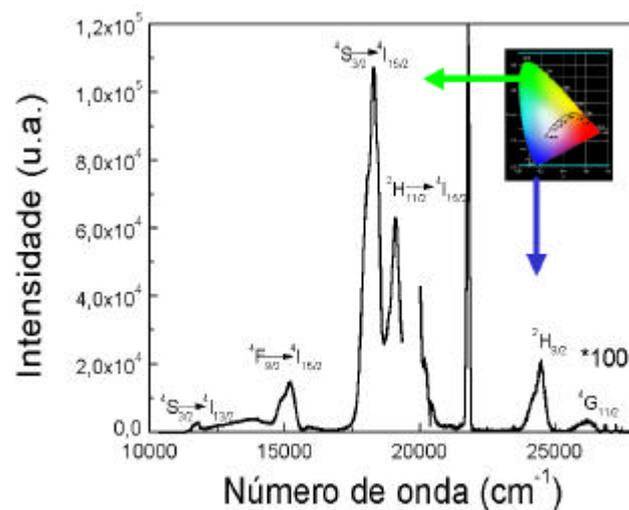
- [16] SCHMIDT, H.; SEIFERLING, B.; PHILIPP, G AND DEICHMANN, K. In: *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*. Mackenzie, J.D. and Ulrich, D.R., New York, p.651-660, 1988.
- [17] Patent, JP 6126637 in C.A., v.105, 1986.
- [18] BASIL, J.D. AND LIN, C.C. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, edited by Mackenzie, J.D. and Ulrich, D.R., New York, p.783-794, 1988.
- [19] SCHMIDT, H. In: *Chemical Processing of Advanced Materials*, edited by Hench, L. L. and West, J. K.. New York : J. Wiley, 1992, p.727-735.
- [20] HOEBBEL, D.; NACKEN, M. AND SCHMIDT, H. *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, v.13, p.37, 1998.
- [21] HOEBBEL, D.; NACKEN, M. AND SCHMIDT, H. *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, v.12, p.169, 1998.
- [22] INONOCENZI, P.; BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M. AND BERTANI, R. *Chem. Mater.*, v.11, p.1672, 1999.
- [23] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. J. *J. Mater. Chem.*, v.6, p.511, 1996.
- [24] TEMPLIN, M.; WIESNER, U.; SPIESS, H.W. *Adv. Mater.*, v.9, p.814, 1997.
- [25] PEETERS, M. P. J.; WAKELKAMP, W.J.J.; KENTGENS, A.P.M. *J. Non-Cryst. Solids*, v.189, p.77, 1995.
- [26] PEETERS, M. P. J; KENTGENS, A.P.M. *Solid State Nucl. Magn. Res.*, v.9, p.203, 1997.
- [27] LAN, L.; GNAPPI, G.; MONTENERO, A. *J. Mater. Sci.*, v.28, p.2119, 1993.
- [28] HOEBEEL, D.; NACKEN, M.; SCHMIDT, H. *J Sol-Gel Sci. Technol.*, v.12, p.169, 1998.
- [29] RIEGEL, B.; BLITTERSDORF, S.; KIEFER, W.; HOFACKER, S.; MULLER, M.; SCHOTTNER, G. *J Non-Cryst. Solids*, v.226, p.76, 1998.
- [30] POSSET, U.; LANKERS, M.; KIEFER, W.; STEINS, H.; SCHOTTNER, G. *Appl. Spectrosc.*, v.47, p.1600, 1993.
- [31] PIANA, K., SCHUBERT, U. *Chem. Mater.*, v.6, p.1504, 1994.
- [32] .PHILIPP, G.; SCHMIDT, H. *J Non-Cryst. Solids* , v.82, p.31, 1986.
- [33] SCHMIDT, H.;SEIFERLING, B. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, v.73, p.739, 1986.

- [34] HOEBBEL, D. Jahresbericht, Institut für Neue Materialien 1997, p.158.
- [35] HOEBBEL, D. Jahresbericht, Institut für Neue Materialien 1997, p.162.
- [36] MATEJKA, L.; DUKH, O.; BRUS, J.; SIMONSICKJR., W. J.; MEISSNER, B. *J. Non-Cryst. Solids*, v.270, p.34, 2000.
- [37] SEPEUR, S.; KUNZE, N.; WERNER, B. AND SCHMIDT, H. *Thin Solid Films*, v.351, p.216, 1999.
- [38] YING, J.Y. AND BENZIGER, J.B. *J of Non-Cryst. Solids*, v.147&148, p.222, 1992.
- [39] GOERGI, U. *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, v.13, p.295, 1998.
- [40] SAMINEA, B. *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, v.13, p.255, 1998.
- [41] SCHMIDT, H.; GEITER, E.; MENNIG, M.; KRUG, H.; BECKER, C.; WINKLER, R.-P. *J. of Sol-Gel Sci. and Technol.*, v.13, p.397, 1998.
- [42] MOTAKEF, S.; SURATWALA, T.; RONCONE, R.L.; BOULTON, J.M.; TEOWEE, G.; NEILSON, G.F.; UHLMANN, D.R. *J of Non- Cryst. Solids*, v.178, p.31, 1994.

Capítulo 8

Materiais de SiO₂-HfO₂

Suspensões coloidais, Guias de onda planares luminescentes



Capítulo 8

Materiais de SiO₂-HfO₂

Suspensões coloidais, Guias de onda planares luminescentes

8.1-Apresentação

A matriz de SiO₂ estudada neste trabalho foi preparada através de reações de hidrólise e condensação do tetraetoxisilano (TEOS). Muitos estudos são relatados na literatura sobre materiais à base de sílica preparados via metodologia sol-gel e a análise estrutural dos géis é descrita por vários autores através de diferentes técnicas[1,2]. A dopagem com íons Eu³⁺ também é descrita em alguns trabalhos envolvendo géis e xerogéis de SiO₂ onde a emissão do íon Eu³⁺ é explorada para análise estrutural[3-7].

Materiais com dois ou mais componentes à base de sílica tem sido estudada por vários autores em sistemas SiO₂-TiO₂ [10-17,], SiO₂-GeO₂ [18-21], SiO₂-ZrO₂ [22], SiO₂-Al₂O₃ [8,9]entre outros.

Filmes preparados por sol-gel à base de sílica têm sido extensivamente estudados por vários autores onde uma das aplicações se concentra em óptica integrada como guia de onda passivo ou ativo.

Uma vez que todo o sistema de transmissão óptica usada em telecomunicações é realizado através da utilização de fibras ópticas à base de sílica, a preparação de guias de onda planares também à base de sílica pode originar resultados bastante promissores. Tal afirmação pode ser explicada uma vez que o objetivo central é a preparação de dispositivo para amplificação óptica, e naturalmente o acoplamento entre fibra e guia de onda planar será facilitado caso os materiais sejam semelhantes, principalmente no que se refere às propriedades ópticas como índice de refração.

Guglielmi e colaboradores [10] desenvolveram um processo de preparação de filmes de SiO₂-TiO₂ usando a metodologia sol-gel. Guias de onda foram preparados apresentando coeficiente de atenuação de 0,5dB/cm. São descritos ainda dados sobre o processo de secagem e densificação dos filmes, onde a espessura máxima de um único depósito para filmes de boa qualidade é de 200nm.

Alguns trabalhos do grupo do Prof. R. Almeida em Portugal [11-17] descrevem também a preparação de sistemas à base de SiO₂-TiO₂, além da dopagem com íons Er³⁺ e/ou Yb³⁺, Nd³⁺ com adição de outros componentes como Al₂O₃ e P₂O₆. Encontram-se ainda estudos estruturais de cristalização, onde são evidenciadas várias fases cristalinas dependendo dos componentes e temperatura de tratamento térmico. Um estudo interessante relaciona o tamanho dos cristalitos com o espalhamento de luz.. A Espectroscopia do Er³⁺ nesse sistema com codopagem de íons Yb³⁺ apresentou resultados para tempo de vida do nível ⁴I_{13/2} do Er³⁺ de 6,1 a 3,5 ms e coeficiente de atenuação dos guias de 0,5 dB/cm. A emissão em 1,5micra foi estudada para Er³⁺ presente nas fases cristalinas de Er₂Ti₂O₇ e ErPO₄ presentes no sistema SiO₂-TiO₂. Uma amplificação em 1,5 micra de praticamente 200% foi encontrada para o sistema SiO₂-TiO₂-Er₂O₃-Yb₂O₃-Al₂O₃. A preparação de guias de onda SiO₂-TiO₂ através de outras técnicas, como por exemplo, evaporação, é tema de estudos por alguns autores [25]. O emprego desses materiais para formar vidros binários com outros óxidos de maior índice de refração produz uma série de materiais interessantes onde se pode controlar o índice de refração.

Isto implica diretamente numa ampliação das aplicações desses materiais. Por exemplo, a preparação de filmes anti-refletores preparados com a deposição de várias camadas intercaladas de SiO₂ e TiO₂. Formação de microcavidades através da deposição de várias camadas de SiO₂ e Ta₂O₅[23].

A dispersão de óxido de háfnio ao sol inicial visa a exploração das propriedades intrínsecas do disperso, além de controle do índice de refração para otimizar o guiamento da luz no meio dielétrico.

Nosso objetivo concentrou-se na preparação de nanopartículas de óxido de metais pesados puro e dopados com íons terra rara e posterior dispersão em matrizes de sílica.

8.2- Experimental

8.2.1-Preparação do sol

O fluxograma apresentado na figura 8.2.1. mostra esquematicamente a preparação dos sóis de sílica contendo nanopartículas de háfnia.

Ao precursor alcóxido de silício, TEOS, em etanol foi adicionado HCl 0,1M (catálise ácida), onde a razão molar H₂O:Si foi de 1:1, de maneira a realizar uma pré-hidrólise. Ao sol pré-hidrolisado adicionou-se a suspensão coloidal de HfO₂ preparada previamente (5.2.1.). Razões molares variando de 90:10, 80:20, 70:30 e 50:50 de Si:Hf foram preparadas.

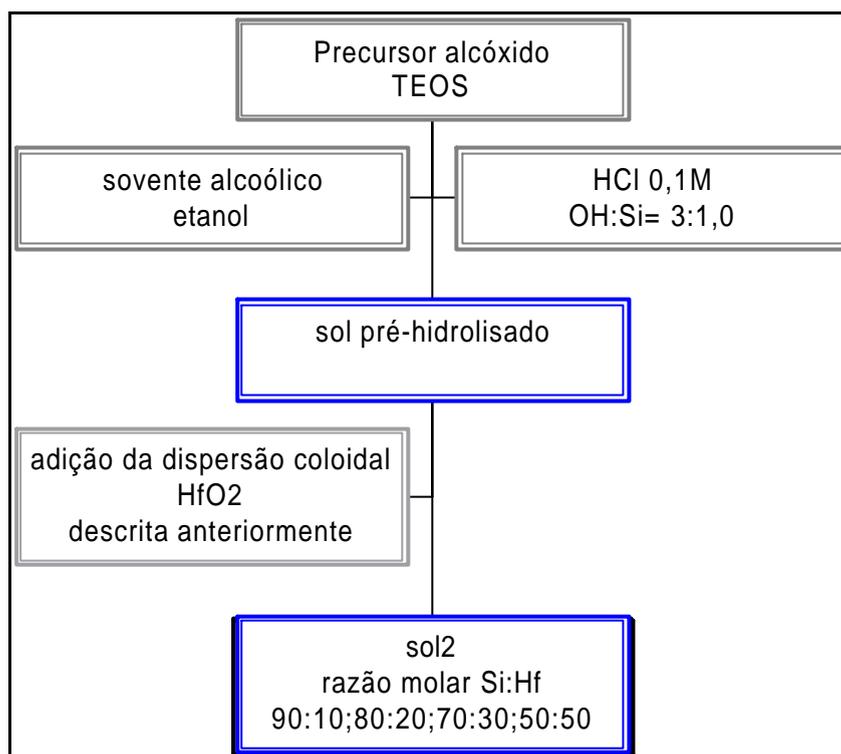


Figura 8.2.1. Fluxograma da preparação dos sóis SiO₂- HfO₂ com e sem dopagem (Eu³⁺ ou Er³⁺)

8.2.2-Filmes

Segundo o esquema apresentado na figura 8.2.2, os filmes de SiO₂-HfO₂ (puro ou dopado com Eu³⁺ e Er³⁺) foram depositados por "spin coating", usando quartzo e borossilicato como substrato e 2000rpm e 15 s.

Os filmes após cada deposição foram levados a tratamento térmico durante 30 minutos. Mono e/ou multicamadas foram depositadas.

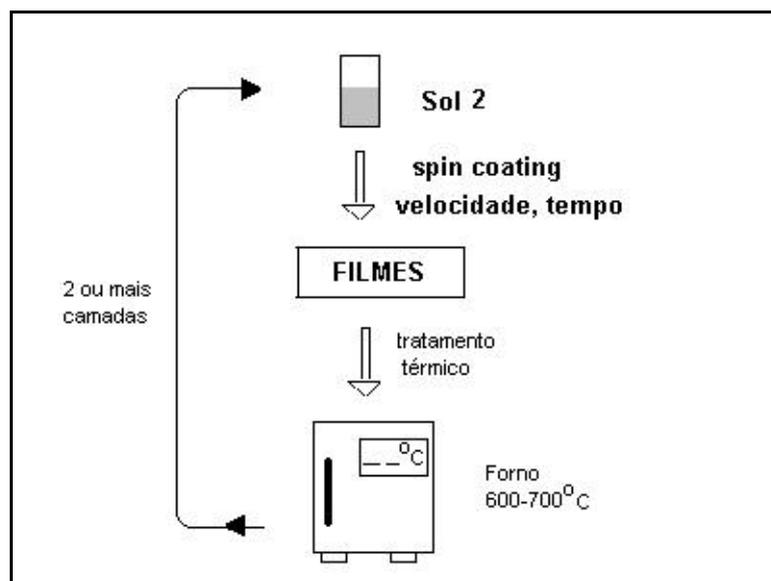


Figura 8.2.2. Esquema da deposição e tratamento dos filmes com varias camadas.

8.2.3-Técnicas de Caracterização

Difração de raios X :

Foram obtidos difratogramas de raios X dos compostos, pelo método do pó, no intervalo de 5 a 70° usando radiação $\alpha\lambda$ do cobre usando um aparelho Siemens D-500.

Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG): as medidas foram obtidas usando alumina como padrão e ainda como material base dos cadinhos, atmosfera de ar, velocidade de aquecimento 10°C/min até 1200°C.

Espalhamento Raman

A figura 8.2.3. descreve detalhadamente o esquema experimental montado para as medidas de espalhamento Raman de guias de onda. A radiação incidente utilizada foi 543m, laser de Argônio (Spectra physics, modelo 166). Com a ajuda de um prisma, a luz incidente é guiada no filme. Para as medidas foi selecionado o modo 0 e uma fotomultiplicadora é utilizada como detector.

Figura 8.2.3. Esquema experimental para medida espectroscópica de Luminescência e Raman guiado.

Espectroscopia de luminescência

Amostras sólidas

As medidas foram realizadas em um Fluorímetro SPEX, Fluorolog F212I lâmpada de Xe de 450W e monocromador duplo modelo 1680, fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente.

Filmes

As medidas foram realizadas usando a geometria descrita no apêndice I. A excitação foi realizada com um laser de Argônio, linha em 543 nm.

Perfilometria: a espessura dos filmes foi medida por um perfilômetro de superfície Tencor P10, gráficos em 2D e 3D.

Espectroscopia de transmissão e reflectância na região de 200 a 3000nm, usando um espectrofotômetro Cary 5 – UV-VIS-NIR,

Espectroscopia m-line

Foram realizadas medidas em três comprimentos de onda 543,5nm, 632,8 (lasers de He-Ne) e 1550nm (laser de diodo), usando equipamento da Metricon, modelo 2010, com polarização em TE e TM. Prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho foi equipado com detectores de Si e Ge para coletar luz na região do visível e infravermelho próximo respectivamente. A resolução na determinação dos ângulos foi de 0,0075°. O equipamento contém ainda fibra óptica para medir atenuação. Maiores detalhes do método encontram-se no apêndice.

Atenuação

Foi realizada medida através de dois métodos: usando uma câmera de vídeo e fibra óptica, detalhes são encontrados no apêndice I.

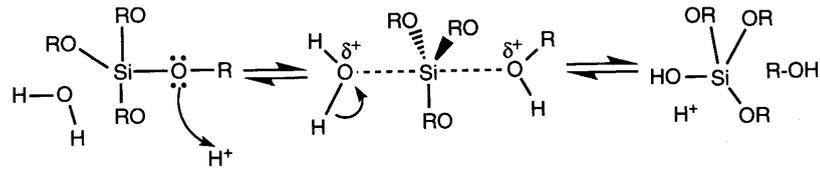
8.3. Resultados e Discussão

Hidrólise condensação da matriz

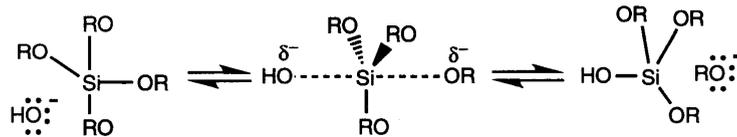
A distribuição das nanopartículas de óxido de háfnio em matrizes de sílica foi realizada como descrito na parte experimental (8.2). Inicialmente temos as reações de hidrólise e condensação do tetraetóxido de silício, TEOS, que foi realizada através de catálise ácida (usando ácido clorídrico). Além disso, foi introduzido um agente modificador visando a substituição de grupos alcóxido pela molécula do modificador com o objetivo de redução da reatividade do alcóxido, o que possibilita um controle maior da taxa de hidrólise e condensação. Isto se fez necessário para a produção de sois estáveis.

No caso de catálise ácida a cinética do processo favorece as reações de condensação. A hidrólise ocorre mais lentamente, com a formação de espécies lineares que formam ocasionalmente ligações cruzadas, como demonstrado na Figura 8.3.1. Sob condições básicas, a hidrólise ocorre rapidamente, favorecendo a formação de agregados, como pode também ser visto na Figura 8.3.1.

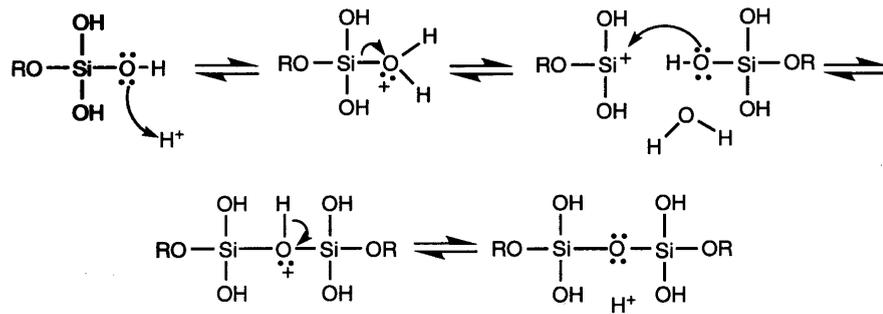
Hidrólise: Catálise Ácida



Hidrólise: Catálise Básica



Condensação: Catálise Ácida



Condensação: Catálise Básica

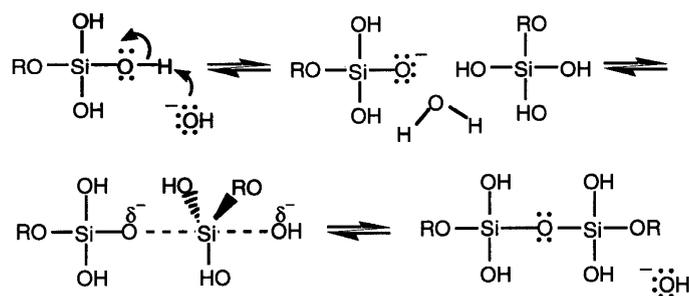


Figura 8.3.1. Reações de Hidólise e Condensação (Catálise Ácida e Básica).

A adição de agentes complexantes como acetilacetona (β -dicetonas), ácido acético entre outros, permitem em alguns casos diminuir a velocidade de hidrólise e condensação.

Neste trabalho foi utilizado a catálise ácida e ainda a adição de ácido acético permitiu a diminuição da velocidade de hidrólise e condensação.

Filmes Finos de SiO₂-HfO₂

Os filmes preparados pelo método sol-gel usando a técnica de *spin-coating* (apêndice IV) apresentaram homogeneidade e transparência. Foram submetidos a tratamento térmico a temperaturas elevadas, onde o material orgânico e grupos OH fossem eliminados. Foram obtidos filmes dielétricos contendo uma ou mais camadas (mono ou multicamadas), com a espessura variando até 600nm.

A análise estrutural dos filmes foi realizada através de difratometria de raios X e espalhamento Raman em configuração de luz guiada do filme (excitando o modo TE₀).

As curvas de DTA e TG (análise térmica diferencial e termogravimetria respectivamente) dos géis SiO₂-HfO₂, obtidos pela gelificação do sol preparado em 8.2. são mostrados na figura 8.3.2. Uma grande perda de massa de aparece a temperaturas abaixo de 200°C devida a evaporação de moléculas de água ligadas fisicamente e moléculas do solvente (etanol). Esta perda corresponde a um pico endotérmico na curva de DTA. Acima desta temperatura não se observam efeitos térmicos até 1200°C, porém a perda de massa é contínua até esta temperatura.

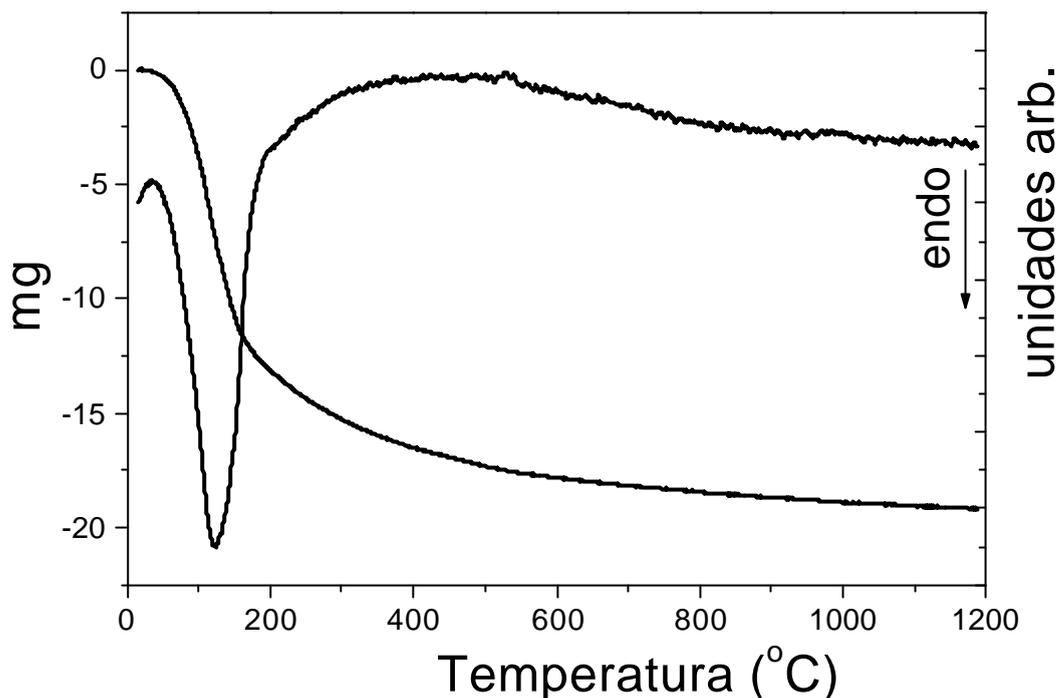


Figura 8.3.2. Curvas DTA análise térmica diferencial e termogravimétrica (TG) do gel SiO₂-HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30. A massa inicial é 54mg.

Nos difratogramas de raios X obtidos dos filmes não se observam picos de difração referente a fase cristalina do óxido de háfnio. A Figura 8.3.3. mostra os difratogramas dos filmes obtidos de um único depósito tratados a 700^oC com diferentes composições (B) SiO₂:HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30; (C) SiO₂:HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=50:50, e, comparando temos o difratograma de raios X do filme de óxido de háfnio puro cristalino(A), apresentando estrutura monoclinica. Todos os demais difratogramas dos filmes preparados apresentam comportamento amorfo análogo.

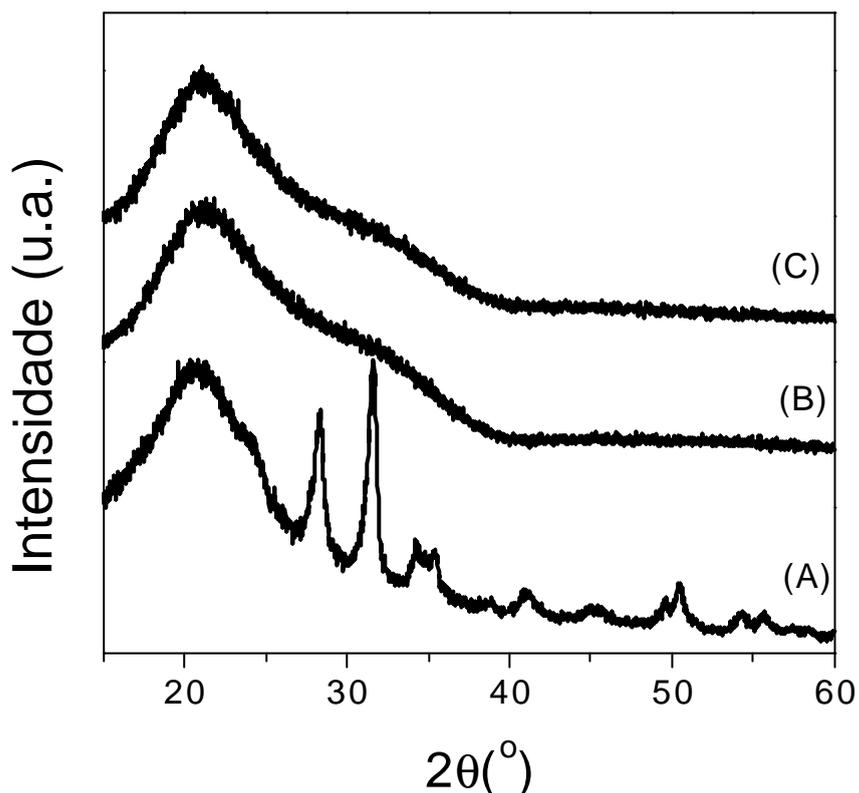


Figura 8.3.3. Difratogramas de raios X dos filmes (A) HfO₂ puro, estrutura monoclinica, (B) SiO₂-HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30 e (C) SiO₂-HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=50:50.

Espalhamento Raman em sólidos

O espalhamento Raman corresponde ao espalhamento inelástico da luz por um material. Experimentalmente, a iluminação em uma amostra pela luz monocromática de frequência ν_a (radiação de excitação) leva principalmente a três fenômenos: reflexão, transmissão e/ou absorção da luz. Somente uma fração muito pequena da radiação é espalhada em todas as direções do espaço. A maior parte dos fótons espalhados possui a mesma frequência que a radiação incidente, sendo este fenômeno conhecido como espalhamento elástico de luz ou espalhamento Rayleigh. Uma pequena fração de fótons espalhada apresenta uma frequência ν_e diferente de ν_a e que corresponde ao efeito Raman (ver figura 8.3.4.). Este processo ocorre devido à absorção ou emissão de fónons pelo meio. Assim, temos o espalhamento Stokes, quando o fóton possui energia inferior àquela do fóton absorvido e de espalhamento anti-

Stokes quando o fóton possui energia superior àquela do fóton absorvido. A variação em energia da radiação espalhada, ν_i (onde $\nu_e = \nu_a \pm \nu_i$) é dada em relação à radiação incidente e é característica das frequências de vibração das moléculas.

Para um sistema em equilíbrio térmico, pode-se calcular o número de moléculas no estado vibracional i em relação ao estado fundamental à partir da distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1)$$

onde k é a constante de Boltzmann ($k=1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) e T é a temperatura, $\Delta E = E_i - E_0$.

Nota-se que assim, a população decresce exponencialmente em função da energia considerada. À temperatura ambiente, o nível fundamental, do qual parte a transição Stokes, é mais populado sendo as transições mais intensa do que às transições anti-Stokes, as quais partem de um estado excitado (ver figura 8.3.4.).

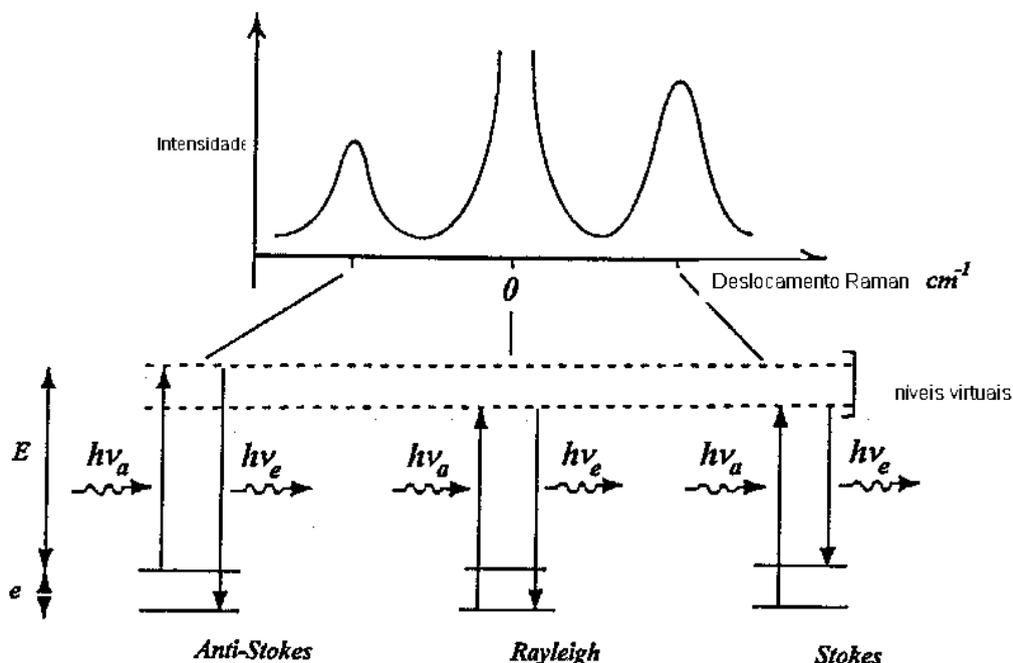


Figura 8.3.4. Princípio do espalhamento Raman, onde $h\nu_a$ é o fóton absorvido e $h\nu_e$ o fóton emitido [20].

Para ser ativo no espalhamento Raman, um modo de vibração deve induzir a variação da polarizabilidade da molécula. Esta representa a capacidade da nuvem eletrônica em se deformar sob ação do campo elétrico e depende da orientação da molécula.

Espalhamento Raman no sistema SiO₂-HfO₂

A figura 8.3.5. mostra um espectro Raman do filme SiO₂-HfO₂ onde a razão molar é de Si: Hf=70:30. O espectro foi obtido excitando o modo TE₀ do guia de onda. A tabela 8.3.1. contém os modos vibracionais observados no espectro Raman guiado do sistema sílica-hafnia e suas atribuições.

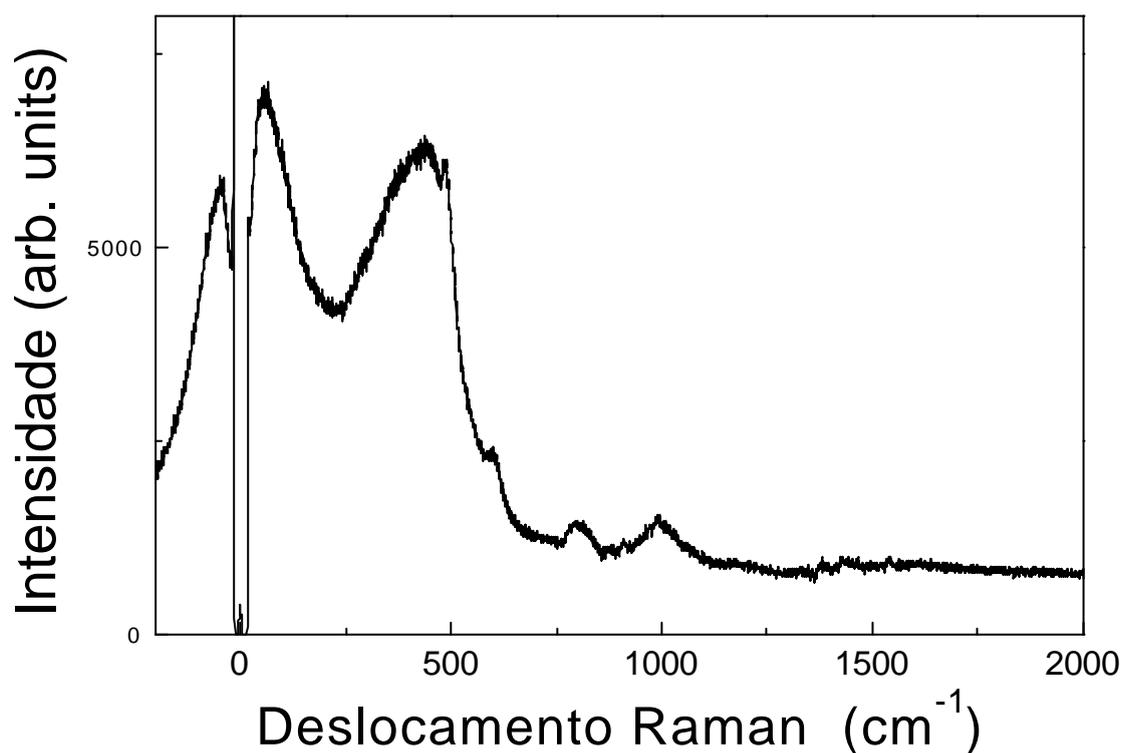


Figura 8.3.5. Espectro Raman do filme SiO₂-HfO₂ onde a razão molar é de Si:Hf=70:30, filme submetido a tratamento térmico de 700°C, depositados sobre quartzo. Excitação em TE₀ usando laser 543nm.

Tabela 8.3.1. Modos vibracionais observados no espectro Raman guiado do sistema sílica-hafnia e respectivas atribuições.

Posição espectral (cm ⁻¹)	Atribuições[20,25,26]
59	Pico Bóson
435	Deformação da ligação Si-O-Si
486	Defeitos originados pela presença da estrutura de anéis contendo três átomos de Si(D ₁)
498	Defeitos originados pela presença da estrutura de anéis contendo quatro átomos de Si (D ₂)
797	Estiramento simétrico da ligação de Si-O-Si
1060 and 1198	Estiramento assimétrico da ligação de Si-O-Si
875,908,990	Modo vibracional da ligação de Si-O-Hf

Espalhamento Raman na região de baixa frequência

A região espectral onde encontramos o pico Bóson [24] compreende de 1 a 200 cm⁻¹. No caso em estudo, o sistema vítreo a base de sílica, a figura 8.3.4. mostra um pico Bóson na região de baixa frequência centrado em 59cm⁻¹. A posição é próxima àquela encontrada para o sistema SiO₂-TiO₂ [25] e SiO₂-GeO₂ [20].

Espalhamento Raman na região de 435,5cm⁻¹.

A banda intensa, centrada em 435,5 cm⁻¹ no espectro do sistema vítreo à base de sílica, é atribuída principalmente a um movimento dos oxigênios em ponte ao longo do plano da ligação Si-O-Si [27,28]. É descrita como uma deformação simétrica dos átomos de oxigênio. A observação de um deslocamento isotópico desta banda após substituição de ¹⁶O por ¹⁸O no SiO₂ é compatível com esta hipótese de movimento de todos os átomos de oxigênio em fase sem movimento do silício[13].

Espalhamento Raman na região > 500 cm⁻¹

O sinal fraco observado em torno de 797cm⁻¹ na verdade são duas bandas associadas ao sistema vítreo de silício, atribuídas ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, uma centrada em 797 cm⁻¹ (componente transversal óptica TO) e outra em 820cm⁻¹ (componente longitudinal óptica LO).

As bandas extremamente fracas, localizadas em 1060 e 1198 cm⁻¹, são atribuídas ao modo de vibração característico dos vidros de sílica, referente ao estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio ligados em ponte aos átomos de Silício, Si-O-Si (segundo dados da literatura [29-31] apresentam uma componente transversal óptica TO e uma componente longitudinal óptica LO)

Foi observado ainda neste sistema um conjunto de bandas na região de 900cm⁻¹, sendo notados máximos em 875,908 e 990 cm⁻¹. Não se tratando de bandas referente a matrix vítrea de sílica nem de linhas finas referente ao óxido de háfnio cristalino, sugerimos que ocorra a formação de um sistema vítreo de dois componentes onde este conjunto de bandas refere-se a modos vibracionais da ligação Si-O-Hf, como ocorre em sistemas SiO₂-TiO₂ e SiO₂-GeO₂ [20,25].

Bandas de defeitos

Os vidros de fórmula geral TO₂, como é o caso dos vidros de sílica, SiO₂, podem apresentar estruturas cíclicas que variam conforme o número de tetraedros SiO₄ formadores dessas estruturas. O esquema que segue exemplifica os diferentes tipos de estruturas que podem ser formadas.

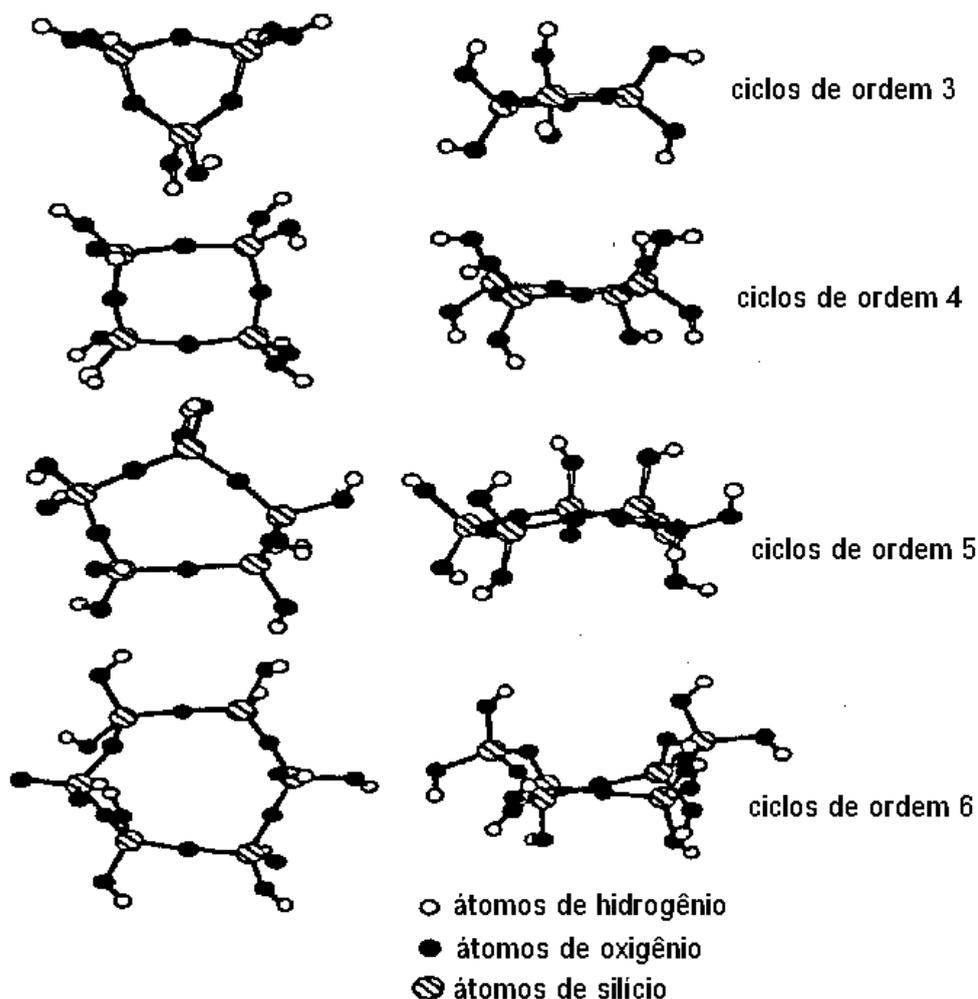


Figura 8.3.6. Ciclos de ordem $n=3$ a 6 na sílica (n é o número de átomos de Silício que compõe a estrutura cíclica).

As bandas observadas no espectro Raman, resumidas na tabela 8.3.1, posicionadas em 486 e 498 cm^{-1} são exemplos da formação deste tipo de estrutura no sistema estudado. A banda em 486 cm^{-1} é atribuída à estrutura D e a banda em 498 cm^{-1} à estrutura D₂, sendo ambas designadas como defeitos na rede vítrea de silício [20]. A banda D₁, proposta por Galeener [32,33], refere-se ao modo vibracional da estrutura cíclica formada por quatro tetraedros SiO₄, ver figura 8.3.6. A banda D₂ refere-se ao modo vibracional da estrutura cíclica formada por três tetraedros SiO₄, ver figura 8.3.6.

Espectroscopia eletrônica de emissão de Eu³⁺

Utilizamos aqui o íon Eu³⁺ como sonda estrutural para estudar a estrutura local do sistema SiO₂-HfO₂. Os espectros eletrônicos de excitação e emissão referentes à amostra sólida de mesma composição que os filmes foram realizados a temperatura ambiente como descrito na seção 8.2.3.

A figura 8.3.7 apresenta os espectros de emissão obtidos para as amostras contendo diferentes concentrações relativas de Si:Hf, excitando se em 395nm. As bandas observadas podem ser atribuídas a transições eletrônicas da configuração 4f⁶ do íon Eu³⁺. De maneira geral, as bandas são largas em relação àquelas observadas em cristais sugerindo a presença de um numero grande de sítios de simetria ocupados pelo íon Eu³⁺. A comparação qualitativa dos espectros permite a observação dos espectros semelhantes para HfO₂ dopado com 1% em mol (capítulo 7) e as amostras contendo 50%SiO₂ e 50% HfO₂. Aumentando-se a concentração relativa de sílica observam se alguns efeitos como o aumento de intensidade relativa da transição ⁵D₀→⁷F₀ e um aumento na largura observada para as demais transições. Estas alterações espectrais são acompanhadas pelo aumento no valor observado do tempo de vida do estado emissor ⁵D₀, que também é apresentado na figura 8.3.7. Deve-se ressaltar que neste caso as curvas de decaimento não apresentam comportamento exponencial simples. Os tempos de vida foram estimados como o tempo para a intensidade de emissão cair a 1/e do valor inicial.

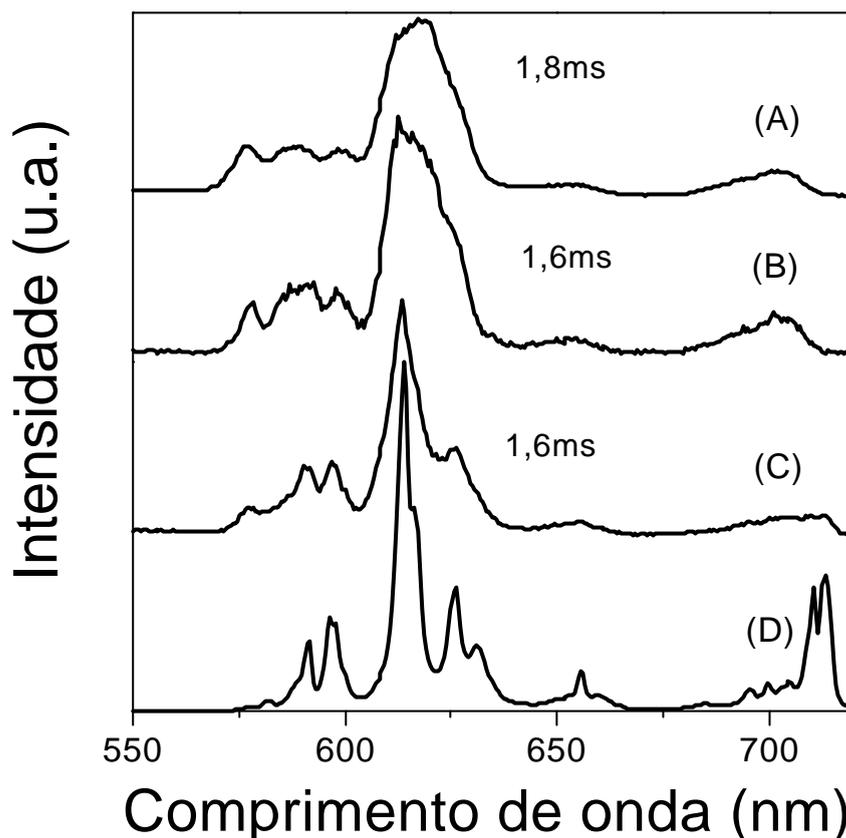


Figura 8.3.7. Espectros de emissão de Eu³⁺ dos compostos SiO₂-HfO₂ contendo 1% em mol de íons Eu³⁺ em relação a hafnia, onde a razão molar dos componentes Si:Hf é de: (A) 90:10, (B) 70:30, (C) 50:50e (D) hafnia dopada com 1% em mol de íons Eu³⁺, estrutura monoclinica do oxido de háfnio.

A figura 8.3.8 apresenta os espectros de emissão obtidos para as amostras contendo diferentes concentrações relativas de Si:Hf, contendo 10% em mol de íons Eu³⁺ em relação ao háfnio, excitando se em 395nm. Analogamente a figura 8.3.7. as bandas observadas podem ser atribuídas a transições eletrônicas da configuração 4f⁶ do íon Eu³⁺.

Aqui também observam-se bandas largas, sugerindo a presença de um numero grande de sítios de simetria ocupados pelo íon Eu³⁺.

Aumentando-se a concentração relativa de sílica observa-se o aumento de intensidade relativa da transição ⁵D₀→⁷F₀ e um aumento na largura observada para as demais transições. Estas alterações espectrais são acompanhadas pelo aumento no valor observado do tempo de vida do estado emissor ⁵D₀, que também é apresentado na figura 8.3.8.

No entanto neste caso não é possível se evidenciar a separação de fase e presença de íons Eu³⁺ no óxido de háfnio (contendo 10% em mol do íon lantanídeo, curva (D)), estrutura estabilizada cúbica (capítulo 5)

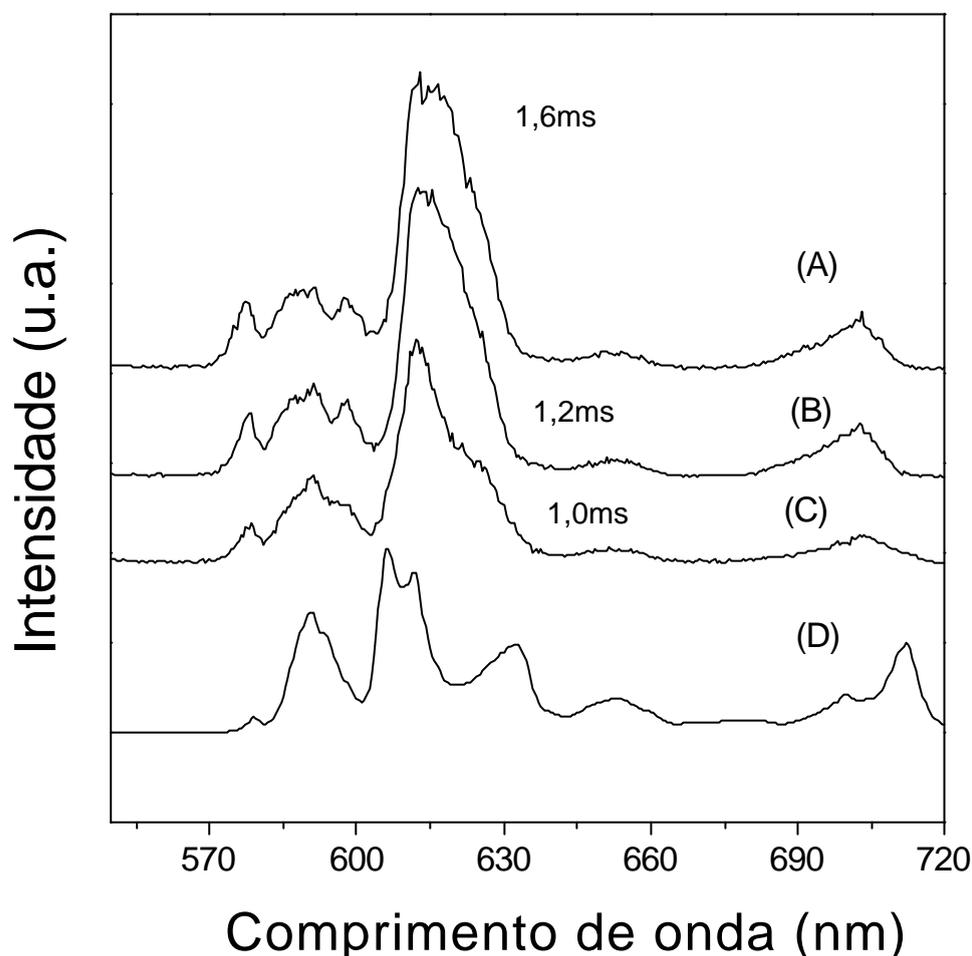


Figura 8.3.8. Espectros de emissão de Eu³⁺ dos compostos SiO₂-HfO₂ contendo 10% em mol de íons Eu³⁺ em relação a hafnia, onde a razão molar dos componentes Si:Hf é de: (A) 90:10, (B) 70:30 e (C) 50:50.

Luminescência do filme contendo Er³⁺

A Figura 8.3.9 representa o espectro de emissão do íon Er³⁺ para o guia de onda SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺. A atribuição descrita na própria figura foi realizada com base em dados da literatura e no diagrama de níveis de energia apresentado no capítulo 3, as transições podem ser identificadas.

A Figura 8.3.9. também apresenta a emissão observada em número de onda superior ao da excitação. Este processo conhecido por conversão ascendente é também representado no diagrama de níveis de energia (capítulo4).

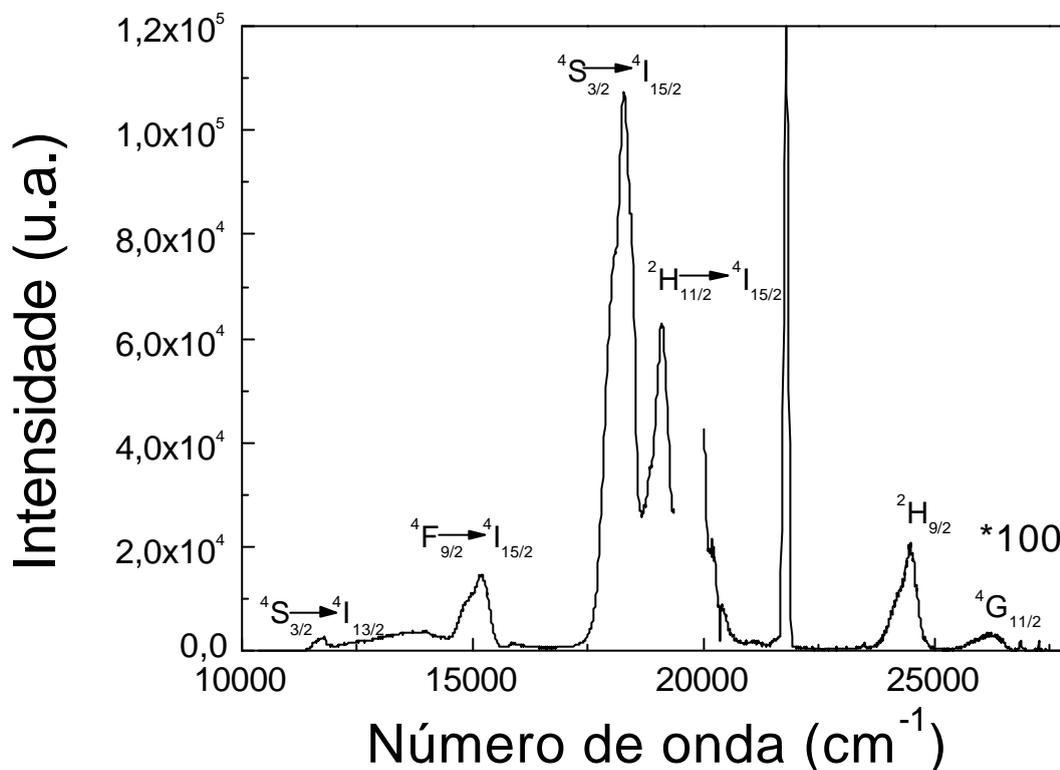


Figura 8.3.9. Espectros de emissão do Er³⁺ (Stokes e anti-Stokes) do guia de onda SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio.

Propriedades ópticas dos filmes

Algumas propriedades ópticas dos filmes de SiO₂-HfO₂ foram analisadas neste capítulo, como, transmitância e reflectância na região UV-VIS-IR, índice de refração em função do comprimento de onda e da quantidade de óxido de háfnio, número de modos guiados, coeficiente de atenuação da luz guiada no filme. A espectroscopia de m-line foi utilizada para obtenção do índice de refração, número de modos guiados, índice de refração efetivo referente a cada modo.

Espectroscopia m-line

A Figura 8.3.10 apresenta espectros de m-line para o sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 632,8nm, prisma GGG (Gadolinium, Gallium Garnet), polarização TE e TM. Foi observado apenas o modo TE₀ e TM₀. Para cada modo temos então o respectivo índice efetivo. Este valor juntamente com a espessura será importante para o cálculo da distribuição do campo elétrico na estrutura.

Neste caso todos os filmes apresentaram apenas um modo de propagação e desta maneira o cálculo do índice de refração do filme bem como a espessura foi realizado diferentemente que aquele utilizado para o sistema contendo GPTS (capítulo 7).

No caso de sistemas monomodais, as soluções para o cálculo de ambos parâmetros foram:

(1) quando TE e TM são muito próximos, um dos dois parâmetros deve ser conhecido e, então, fixado. Este é o caso do sistema 90:10 Si:Hf onde o valor da espessura foi determinada através de perfilometria.

(2) quando TE e TM apresentam valores distintos, pode-se usar os dois valores para a solução de duas equações com as duas incógnitas (espessura e índice de refração). Este é o caso dos sistemas 70:30 e 50:50.

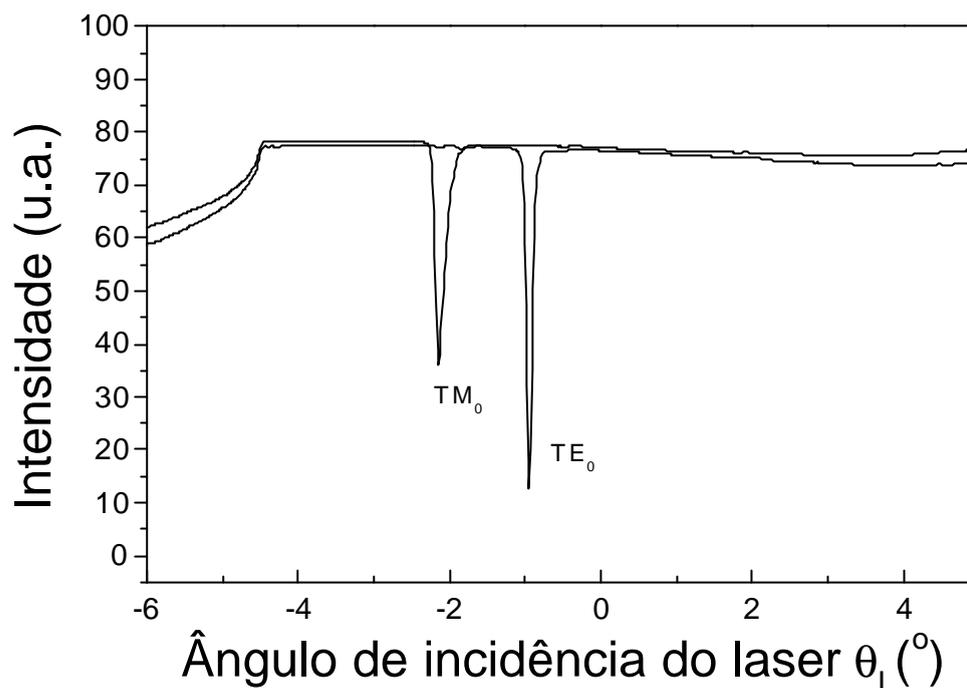


Figura 8.3.10. Espectros de m-line para o sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 632,8nm.

A Figura 8.3.11 apresenta espectros de m-line para o sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 543,5nm. Tanto a figura 8.3.10 como a 8.3.11 mostra os modos TE₀ e TM₀ em posições distintas sendo então aqui utilizado a maneira (2) de calcular o índice de refração do filme e espessura.

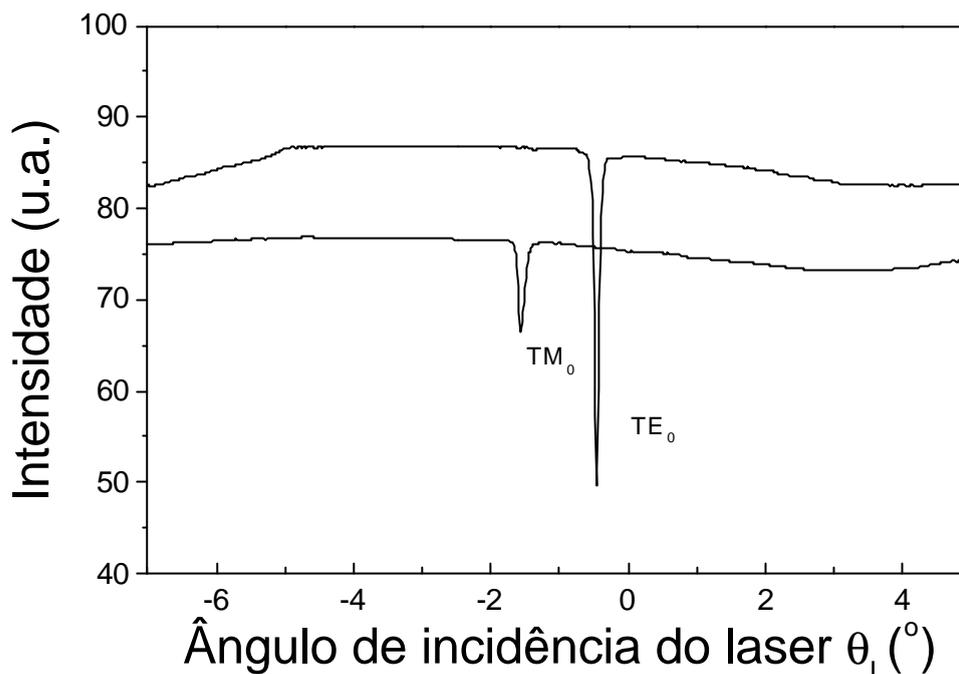


Figura 8.3.11. Espectros de m-line para o sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 543,5nm.

A presença de apenas um modo nos sistemas usando laser em 632,8 ou 543,5 nm pode ser explicada sabendo que existe um compromisso entre o comprimento de onda incidente, a espessura do filme e índice de refração do material. Assim, embora os filmes depositados sobre quartzo, apresentem índice de refração maior que o substrato, de maneira a permitir o guiamento de luz, a espessura não se apresenta adequada a comportar mais do que um modo. Esta é uma das diferenças entre este sistema e o sistema à base de GPTS. O filme contendo uma única camada à base de GPTS apresenta espessura de até uma ordem de grandeza superior em relação a este, assim, o confinamento de um número maior de modos pode ser feito com maior facilidade.

Os filmes do sistema SiO₂-HfO₂ foram, então, produzidos com uma ou mais camadas, de maneira a ajustar a espessura.

A tabela 8.3.2 e continuações mostram os resultados obtidos para filmes depositados sobre quartzo, onde são descritos os resultados das medidas realizadas usando laser em 543,5 e 632,8 nm no modo TE e TM. Foi

observado que o índice de refração dos filmes aumenta em função da concentração de óxido de háfnio adicionado (%molar de 10, 30 e 50).

Tabela 8.1.2. Índice de refração(n), espessura(t) e número de modos observados por espectroscopia m-line para os filmes do sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 90:10). A espessura foi fixada em 600nm (medida por perfilometria)

Dopante (%molar / HfO ₂)	Camadas	Propriedades em 632.8nm		Propriedades em 543.5nm	
		TE	TM	TE	TM
-	4	1modo n=1,4957 ± 0,0005	1modo n=1,4981 ± 0,0005	1modo n=1,4959 ± 0,0005	1modo n=1,4977 ± 0,0005
0.1%Er	4	1modo n=1,4989 ± 0,0005	1modo n=1,5010 ± 0,0005	1modo n=1,5015 ± 0,0005	1modo n=1,5029 ± 0,0005
1%Er	4	1modo n=1,4984 ± 0,0005	1modo n=1,5005 ± 0,0005	1modo n=1,5002 ± 0,0005	1modo n=1,5008± 0,0005
10%Er	4	1modo n=1,4972 ± 0,0005	1modo n=1,4993 ± 0,0005	1modo n=1,4988 ± 0,0005	1modo n=1,5004 ± 0,0005
1%Eu	4	1modo n=1,4953± 0,0005	1modo n=1,4965 ± 0,0005	1modo n=1,4958 ± 0,0005	1modo n=1,4973± 0,0005
10%Eu	4	1modo n=1,4992 ± 0,0005	1modo n=1,5019 ± 0,0005	1modo n=1,5005 ± 0,0005	1modo n=1,5019± 0,0005

n_{substrato SiO₂}= 1,4603 (543,5nm) e 1,4575 (632,8 nm)

n=índice de refração

t=espessura

Tabela 8.3.2. Continuação da tabela anterior.

Índice de refração(n), espessura(t) e número de modos observados por espectroscopia m-line para os filmes do sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30).

Dopante (%molar / HfO ₂)	Camadas	Propriedades em 632.8nm		Propriedades em 543.5nm	
		TE	TM	TE	TM
-	2	1modo n=1,5744 ± 0,0005 t=0,4073	1modo n=1,5744 ± 0,0005 t=0,4145	1modo n=1,5786 ± 0,0005 t=0,3996	1modo n=1,5784 ± 0,0005 t=0,4013
0.1 Er	1	1modo n=1,5684 ± 0,0005 t=0,2953	1modo n=1,5685 ± 0,0005 t=0,2946	1modo n=1,5774 ± 0,0005 t=0,285	1modo n=1,5766 ± 0,0005 t=0,2874
1 Er	1	1modo n=1,5645 ± 0,0005 t=0,446	1modo n=1,5626 ± 0,0005 t=0,448	1modo n=1,5699 ± 0,0005 t=0,4225	1modo n=1,5699 ± 0,0005 t=0,4225
10 Er	1	1modo n=1,5682 ± 0,0005 t=0,3944	1modo n=1,5649 ± 0,0005 t=0,4013	1modo n=1,5698 ± 0,0005 t=0,3897	1modo n=1,5700 ± 0,0005 t=0,3903
1 Eu	1	1modo n=1,5716 ± 0,0005 t=0,4223	1modo n=1,5715 ± 0,0005 t=0,4245	1modo n=1,5772 ± 0,0005 t=0,4055	1modo n=1,5774 ± 0,0005 t=0,4060
10 Eu	1	1modo n=1,5698 ± 0,0005 t=0,3520	1modo n=1,5680 ± 0,0005 t=0,3549	1modo n=1,5752 ± 0,0005 t=0,3418	1modo n=1,5749 ± 0,0005 t=0,3433

Tabela 8.3.2. Continuação da tabela anterior.

Índice de refração(n), espessura(t) e número de modos observados por espectroscopia m-line para os filmes do sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 50:50).

Dopante (%molar / HfO ₂)	Camadas	Propriedades em 632.8nm		Propriedades em 543.5nm	
		TE	TM	TE	TM
-	1	1modo n=1,6107 ± 0,0005 t=0,4184	1modo n=1,6093 ± 0,0005 t=0.4221	1modo n=1,6173 ± 0,0005 t=0.3973	1modo n=1,6173 ± 0,0005 t=0.3973
0.1 Er	1	1modo n=1,6240 ± 0,0005 t=0,4076 (1modo n=1,6234 ± 0,0005 t=0,4093	1modo n=1,6249 ± 0,0005 t=0,4345	1modo n=1,6249 ± 0,0005 t=0,4345
1 Er	1	1modo n=1,6225 ± 0,0005 t=0,4161	1modo n=1,6220 ± 0,0005 t=0,4168	1modo n=1,6338 ± 0,0005 t=0,3803	1modo n=1,6328 ± 0,0005 t=0,3827
10 Er	1	1modo n=1,6321 ± 0,0005 t=0,2687	1modo n=1,6317 ± 0,0005 t=0,2689	1modo n=1,6389 ± 0,0005 t=0,2640	1modo n=1,6383 ± 0,0005 t=0,2650
10 Eu	1	1modo n=1,6335 ± 0,0005 t=0,2851	1modo n=1,6328 ± 0,0005 t=0,2856	1modo n=1,6403 ± 0,0005 t=0,2806	1modo n=1,6405 ± 0,0005 t=0,2806

As tabelas mostram os resultados obtidos por espectroscopia m-line para os filmes de sílica contendo háfnia submetidos à densificação térmica em 700°C.

Nas tabelas 8.3.2 se apresentam o número de depósitos necessários para atingir espessuras que variam de 300 a 600 nm (total), sendo que a espessura de cada camada depende da concentração de óxido de háfnio (uma vez que ocorre aumento da viscosidade com a concentração). Nota-se um acréscimo do índice de refração com a concentração de háfnia.

A figura 8.3.12 mostra a variação do índice de refração, onde as medidas são as representadas na tabela 8.3.2, no entanto somente usando laser em 632,8nm e polarização da luz TE.

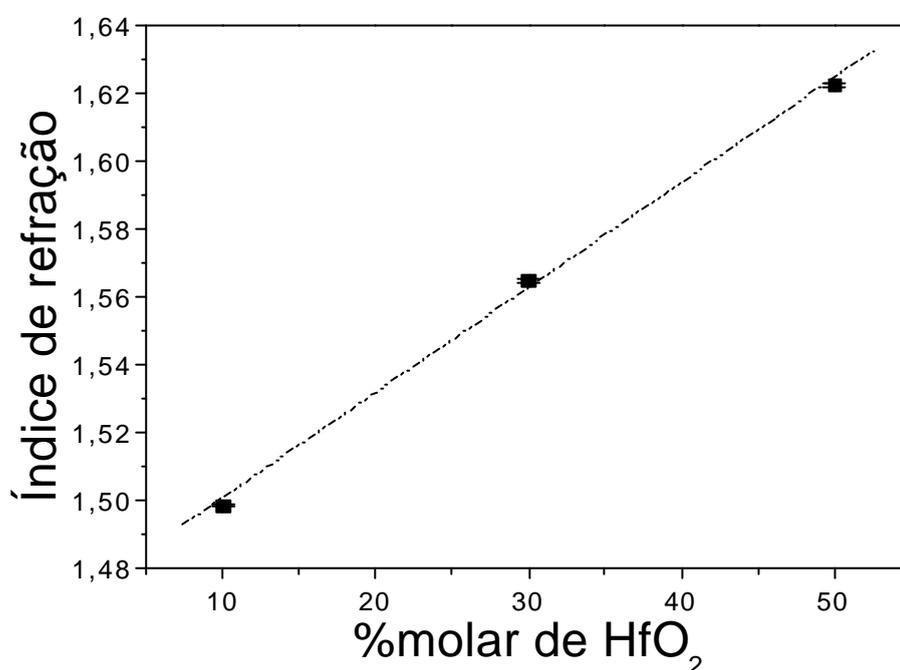


Figura 8.3.12. Índice de refração dos filmes de Si-HfO₂ (1% em mol de Er³⁺ em relação ao háfnio) em função da concentração de nanopartículas de háfnia.

Se um sistema estudado é homogêneo como assumido no sistema em estudo, o modelo de Lorenz-Lorenz [11] permite calcular o índice de refração final do material a partir do índice de refração e fração molar de cada componente do vidro individualmente. No caso de um sistema binário, como por exemplo, SiO₂-HfO₂, a equação de Lorenz-Lorenz assume a forma:

$$\frac{H^2 - 1}{H^2 + 2} = f_a \frac{H_a^2 - 1}{H_a^2 + 2} + f_b \frac{H_b^2 - 1}{H_b^2 + 2} \quad (2)$$

onde,

η = índice de refração do material

η_a e η_b = índice de refração de cada componente

f_a e f_b = fração molar de cada componente

O comportamento do sistema inorgânico SiO₂-HfO₂. se apresenta diferente daquele sistema híbrido contendo háfnio, em relação ao aumento do valor do índice de refração com a concentração dos componentes. Neste último caso, a expansão de Lorenz-Lorenz é válida para descrever o sistema binário SiO₂-HfO₂ inorgânico; o que não ocorre com o sistema híbrido. A tabela abaixo demonstra os resultados para o primeiro termo da equação 2 (onde η é o índice de refração medido experimentalmente do material) e para o segundo termo da equação 2 (onde η_a e η_b = índice de refração da sílica e hafnia, e, f_a e f_b = fração molar de cada componente)

Composição/ Si:Hf	1º Termo da eq. 2 $\frac{H^2 - 1}{H^2 + 2}$	2º Termo da eq. 2 $f_a \frac{H_a^2 - 1}{H_a^2 + 2} + f_b \frac{H_b^2 - 1}{H_b^2 + 2}$
90:10	0,290	0,287
70:30	0,330	0,327
50:50	0,347	0,364

A figura 8.3.13. mostra o perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda, calculado em 632,8 nm utilizando os parâmetros obtidos por espectroscopia de mline. A razão entre a intensidade de luz no guia de onda integrada, ou seja, a integral do campo elétrico ao quadrado, e a intensidade total, a qual inclui também o quadrado do campo evanescente, é 0,80 em 632,8 nm. Isto significa que uma ocorre um razoável confinamento neste sistema, sendo a parte evanescente de 20%, que poderia ser reduzido com o aumento da espessura do filme.

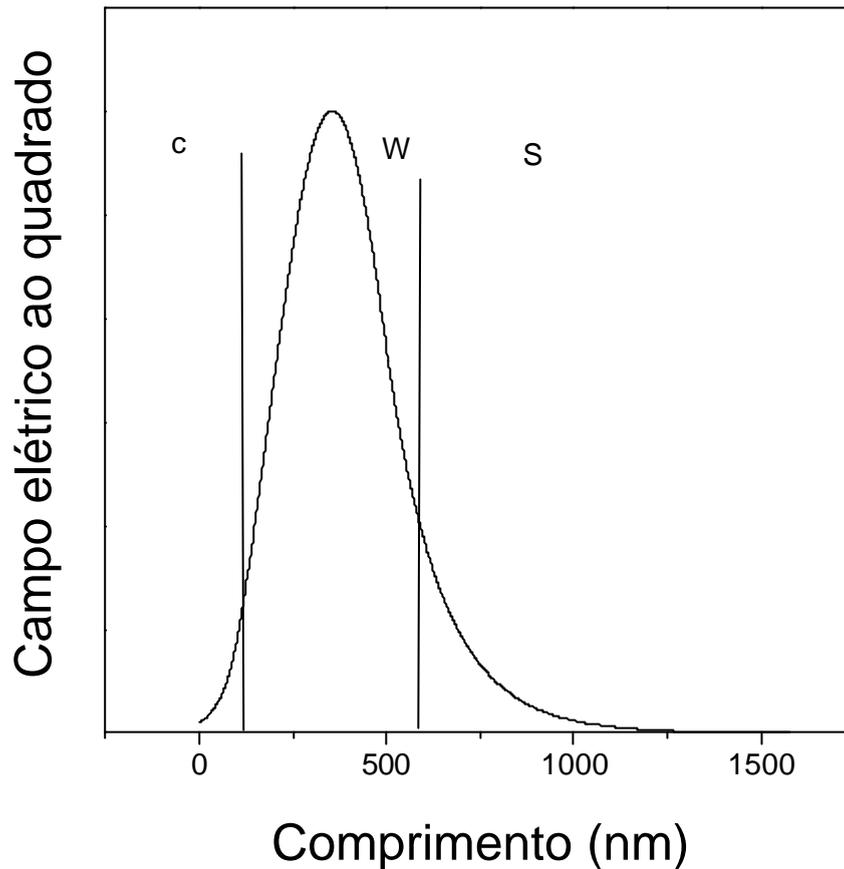


Figura 8.3.13. Perfil do campo elétrico ao quadrado do sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30) contendo 10% em mol de íons Er³⁺ em relação ao óxido de háfnio, usando laser em 632,8nm.

Novamente aqui, quando comparamos com os guias de onda descritos no capítulo anterior, podemos afirmar que o confinamento de energia no caso dos filme híbrido é muito maior que no sistema SiO₂-HfO₂, uma vez que a espessura dos filmes é relativamente menor e a parte de onda evanescente, como mostrada na figura é relativamente grande.

A figura 8.3.14 representa a curva de intensidade da luz espalhada em função do comprimento do guia sistema SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30), excitando o modo TE₀, onde a imagem obtida por ma câmera de video é apresentada na figura. Valores de aproximadamente 6,08dB/cm foram encontrados, demonstrando que há perdas razoáveis nestes guias de onda.

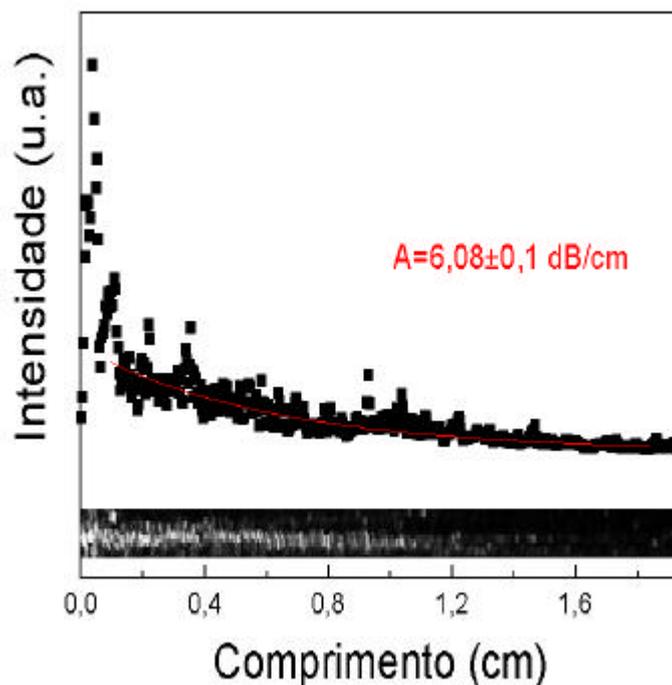


Figura 8.3.14. Curva de atenuação do guia SiO₂-HfO₂ (razão molar 70:30). Imagem da luz espalhada fora do guia, laser em 632,8nm e modo excitado TE₀.

A Figura 8.3.14 mostra uma imagem da luz espalhada fora do guia, que é proporcional à luz confinada. A curva representa os pontos de espalhamento de luz da imagem.

Com relação à atenuação, podemos afirmar que os filmes híbridos são melhores guias de onda passivos que os filmes de SiO₂-HfO₂. A origem desta alta atenuação pode estar associada à presença de partículas grandes, causando um espalhamento Rayleigh significativo. Foi observado nos géis de mesma composição que ocorre separação de fase, isto pode gerar uma oscilação muito grande de diferentes índices de refração no material, o que justificaria em parte a atenuação. Outro fator pode estar associado a microdeformações, principalmente associado ao método de deposição envolvendo mais de uma camada usando sóis relativamente viscosos.

A Figura 8.3.15 mostra espectros transmissão e reflectância do filme de Si/Hf onde a razão molar é de 90:10. Os espectros foram obtidos sem correção para reflexão. Os espectros de reflectância mostram as franjas de interferência, onde as posições espectrais e o número dos máximos e mínimos variam com a espessura do material.

Os espectros de reflectância mostram as franjas de interferência, onde as posições espectrais e o número dos máximos e mínimos variam com a espessura do material.

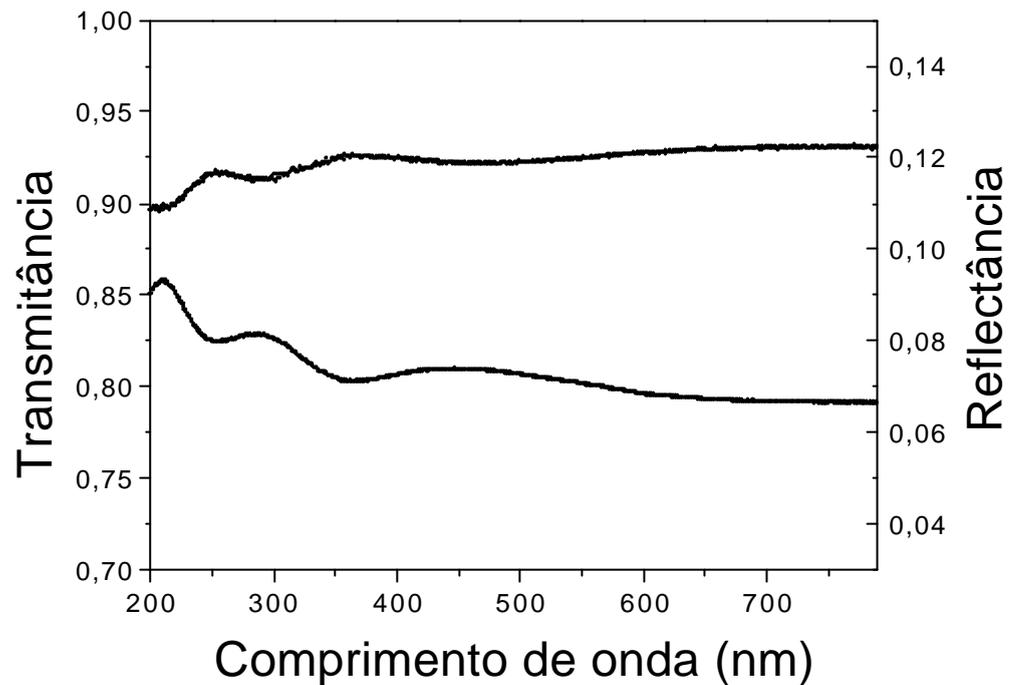


Figura 8.3.15. Espectros de transmitância e reflectância do guia de onda SiO₂-HfO₂ (razão molar 90:10) contendo 10% em mol de íons Er³⁺.

Na figura 8.3.16 que segue podemos observar que a região do infravermelho próximo apresenta relativa transparência, permitindo que o material seja utilizado na região de transmissão óptica em 1550nm, uma das janelas de transmissão usada em telecomunicações.

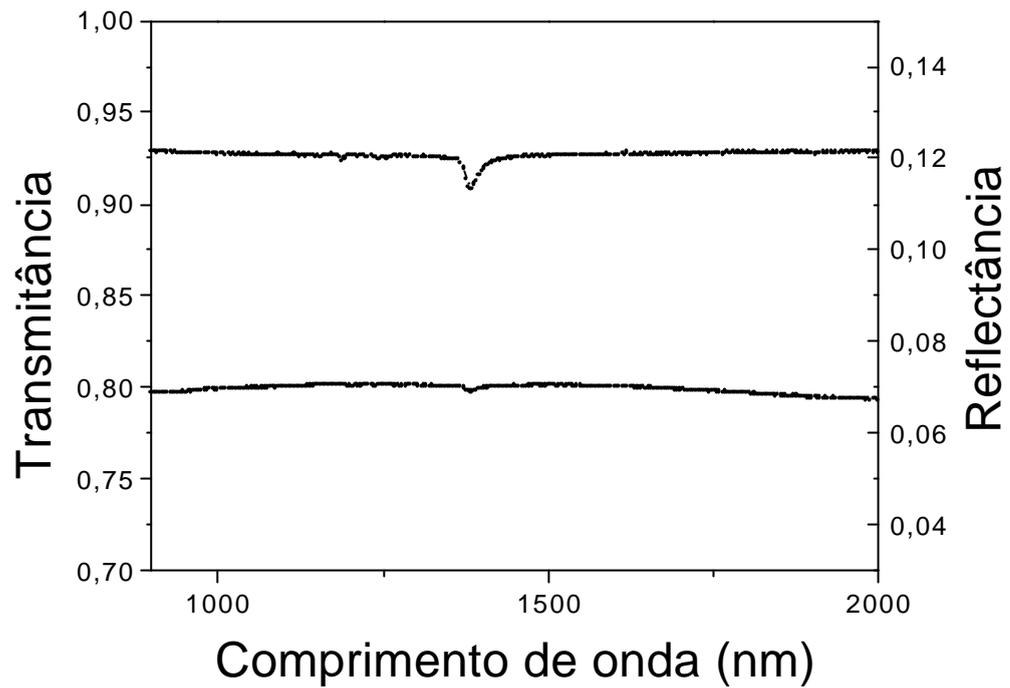


Figura 8.3.16. Espectros de transmitância e reflectância do guia de onda SiO₂-HfO₂ (razão molar 90:10) contendo 10% em mol de íons Er³⁺, expansão na região do infravermelho próximo.

8.4-Conclusões

Neste capítulo tratamos basicamente dos filmes guias de onda do sistema SiO₂-HfO₂ dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺.

A distribuição das nanopartículas de óxido de háfnio em matrizes de sílica produziu sois homogêneos e estáveis. Filmes finos depositados sobre substratos de quartzo e borossilicato usando spin coating, apresentaram transparência na região VIS-IV próximo. Foram submetidos a tratamento térmico a temperaturas elevadas (700⁰C), de maneira a eliminar o material orgânico e grupos OH.

A análise estrutural dos filmes foi realizada através de difratometria de raios X e espalhamento Raman em configuração de luz guiada do filme (excitando o modo TE₀). Análise térmica diferencial e termogravimétrica foi utilizada para análise dos géis de mesma composição que os filmes, verificando-se a ausência de fase cristalina até 1200⁰C, confirmado através da difração de raios X dos filmes, onde não foram observados picos de difração referente ao oxido de háfnio, mesmo após tratamento a 700⁰C.

Através do Raman do guia contendo razão molar Si:Hf= 70:30 foram observados modos referentes ao sistema vítreo de SiO₂. O aparecimento de modos vibracionais na região entre 875-990cm⁻¹ atribuído à ligação Si-O-Hf sugere a formação de um sistema vítreo binário. Não foram observados linhas finas referentes aos modos vibracionais do HfO₂.

A espectroscopia de íons Eu³⁺ nos géis indicam a ocupação de inúmeros sítios de simetria no sistema, visto através do alargamento inhomogeneo das linhas. No entanto, macroscopicamente se observa separação de fase nos géis contendo 30 e 50% em mol de Hf. Esta evidencia reflete diretamente na propriedade espectroscópica do íon Eu³⁺. Foi possível, para o sistema contendo 1% em mol de Eu³⁺ detectar separação de fase presente nos xerogeis tratados a 700⁰C contendo 50%em mol de Hf.

Filmes contendo uma ou mais camadas foram depositados de maneira a apresentar espessura entre 0,3 e 0,6 nm suficientes para guiar um modo em 543,5 e 632,8nm.

Observou-se um aumento do índice de refração do guia em função da concentração de óxido de háfnio, porém, o comportamento do sistema inorgânico SiO₂-HfO₂. se apresenta diferente daquele sistema híbrido contendo háfnio, em relação ao aumento do valor do índice de refração com a concentração dos componentes. Neste último caso, a expansão de Lorenz-Lorenz é válida para descrever o sistema binário SiO₂-HfO₂ inorgânico; o que não ocorre com o sistema híbrido.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda, calculado em 632,8 nm indica 80% da luz se apresenta confinada no guia em 632,8 nm. Isto significa que uma ocorre um razoável confinamento neste sistema, sendo a parte evanescente de 20%, que poderia ser reduzido com o aumento da espessura do filme.

Novamente aqui, quando comparamos com os guias de onda descritos no capítulo anterior, podemos afirmar que o confinamento de energia no caso dos filme híbrido é muito maior que no sistema SiO₂-HfO₂, uma vez que a espessura dos filmes é relativamente menor e a parte de onda evanescente corresponde a 20%.

O coeficiente de atenuação dos guias de onda apresenta Valores de aproximadamente 6,08dB/cm demonstrando que há perdas razoáveis nestes guias de onda.

Com relação à atenuação, podemos afirmar que os filmes híbridos são melhores guias de onda passivos que os filmes de SiO₂-HfO₂. A origem desta alta atenuação pode estar associada à presença de partículas grandes, causando um espalhamento Rayleigh significativo. Foi observado nos géis de mesma composição que ocorre separação de fase, isto pode gerar uma oscilação muito grande de diferentes índices de refração no material, o que justificaria em parte a atenuação. Outro fator pode estar associado a microdeformações, principalmente associado ao método de deposição envolvendo mais de uma camada usando sóis relativamente viscosos.

8.5- Referências Bibliográficas

- [1] EINARSRUD, M.A; KIRKEDELEN, M.B.; NILSEN, E.; MORTENSEN, K.; SAMSETH, J. *J. of Non-Cryst- Solids*, v.231, p.10, 1998.
- [2] BLANCO, E.; ROSA-FOX, N., ESQUIVIAS, L. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.147&148, p.296, 1992.
- [3] LEVY, D.; REISFELD, R. AND AVNIR, D. *Chem.Phys. Letters*, v.109, p.593 1984.
- [4] DEVLIN, K.; O'KELLEY, B.; TANG, Z.R.; MCDONAGH, C. AND MC GILP, J.F. *J of Non-Cryst. Solids*, v.135, p.8, 1991.
- [5] CAMPOSTRINI, R.; CARTURAN, G.; FERRARI, M.; MONTAGNA, M. AND PILLA, O. *J. Mat. Res.*, v.7, p.745, 1992.
- [6] REISFELD, R.; JORGENSEN, C.K. *Structure and Bonding*, v.77, p.207, 1992.
- [7] MCDONAGH, C.; ENNIS, G.; MARRON, P.; O'KELLEY, B.; TANG, Z.R. AND MC GILP, J.F. *J of Non-Cryst. Solids*, v.147&148, p.97, 1992.
- [8] LOCHHEAD, M.J.; BRAY, K.L. *Chem. Mater.*, v.7, p.572, 1995.
- [9] NOGAMI, M.; ABE, Y. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.197, p.73, 1996.
- [10] GUGLIELMI, M.; COLOMBO, P.; MANCINELLI DELLI ESPOSTI, L.; RIGHINI, G.C. AND PELLI, S. *SPIE Proc.*, v.1513, p.44, 1991.
- [11] ALMEIDA, R.M.; CHRISTENSEN, E.E. *J. of Sol-Gel Sci. and Tech.*, v.8, p.409, 1997.
- [12] ALMEIDA, R.M.; DU, X.M.; BARBIER,D; ORIGNAC, X. *J. of Sol-Gel Sci. Tech.*, v.14, p.209, 1999.
- [13] STROHHÖFER, C.; FICK, J.; VASCONCELOS, H.C.; ALMEIDA, R.M. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.226, p.182, 1998.
- [14] ORIGNAC, X.; BARBIER,D.; DU, X.M.; ALMEIDA, R.M.; MCCARTHY, O.; YETMAN, E. *Optical Materials*, v.12, p.1, 1999.
- [15] ALMEIDA, R.M.; VASCONCELOS, H.C. *Fundamentals of Glass Science and Technology*, p.110.
- [16] ALMEIDA, R.M.; VASCONCELOS, H.C. *Sol-Gel and Polymer Devices, Critical Reviews*, v. CR68, 172., n.226, p.182, 1998.
- [17] BARBIER,D; ORIGNAC, X.; DU, X.M.; ALMEIDA, R.M. *Advanced Materials*. In: *Optics, Eletro-Optics and Communication Technologies*, Vicenzini, P., Techna S, 1995, p.33.

- [18] STROHHÖFER, C.; FICK, J.; BRUSATIN, G.; MARTUCCI, A.; GUGLIELMI, M. ECIO, Stockolm, 1997.
- [19] STROHHÖFER, C.; CAPECCHI, S.; FICK, J.; MARTUCCI, A.; BRUSATIN, G.; GUGLIELMI, M. *Thin Solids Films*, v.326, p.99, 1998.
- [20] DUVERGER, C. Élaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de Terres Rares Eu et Pr. These de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1998.
- [21] CHEN, D.G., POTTER, B.G., SIMMONS, J.H. *J. Of Non-Cryst. Solids*, v.178, p.135, 1994.
- [22] NAVÍO, J.A., MARCHENA, F.J., MACÍAS, M., COLÓN, G., AVILÉS, M.A., SÁNCHEZ-SOTO, P.J. *J. Of Sol-Gel Sci. And Tech.*, v.10, p.165, 1997.
- [23] RIGNEAULT, H., ROBERT, S., AMRA, C., LAMARQUE, MONNERET, S., JACQUIER, B., MORETTI, P., JARDY, A.M., BELAROICI, A., SPIE, v.3133, p.78.
- [24] JÄKLER, J. Low Frequency Raman Scattering in Glasses. In: Topics in Current Physics-Amorphous Solids-Low Temperature Properties. New York: Ed. W.A. Philips- Springer-Verlag, 1981.
- [25]] RONCHIN, S. Caratterizzazione di guide d'onda planari TiO₂-SiO₂: Er³⁺ prodotte per rf-sputtering. Tesi di Laurea in Física, Università Degli Studi di Padova, 1997.
- [26] Duverger, C. Élaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de Terres Rares Eu et Pr", These de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1998.
- [27] GALEENER, F.L., GEISSBERGER, A.E. *Phys. Rev. B*, v.27, p.6199, 1983.
- [28] GALEENER, F.L., MIKKELSEN JR., J.C. *Phys. Rev. B*, v.23, p.5527, 1981.
- [29] SEN, P.N., THORPE, M.F. *Phys. Rev. B*, v.15, p.4030, 1977.
- [30] GALEENER, F.L., LUCOVSKY, G. *Phys. Rev. Lett.*, v.37, p.1474, 1976.
- [31] LUCOVSKY, G. *Phil. Mag. B*, v.39, p.513, 1979.
- [32] GALEENER, F.L. *Phys. Rev. B.*, v.19, p.4292, 1979.
- [33] GALEENER, F.L. *J. of Non-Cryst. Solids*, v.49, p.53, 1982.

Capítulo 9

Ta₂O₅ puro e disperso em Matriz Fotopolimerizável

Suspensões coloidais e Guias de onda



Capítulo 9

Ta₂O₅ puro e disperso em Matriz Fotopolimerizável

9.1-Apresentação

O óxido de Tântalo, Ta₂O₅, apresenta várias propriedades interessantes para aplicação em óptica[1]. O elevado índice de refração desses materiais (de 1,7 a 2,3 em 500nm, dependendo da técnica utilizada de preparação) possibilita a preparação de espelhos, filmes refletivos e até mesmo guias de onda.

Historicamente [1], foi a partir da década de 70 que o óxido de tântalo começou a chamar a atenção para sua aplicação quando aparecem resultados promissores da utilização como anti-refletores para aplicação fotovoltaica e Óptica. Recentemente encontramos na literatura citação da utilização do Ta₂O₅ como camadas dielétricas (onde a constante dielétrica do Ta₂O₅ >20) para capacitores de armazenamento de memória, DRAMs.

A aplicação deste material abrange uma série de diferentes áreas, podendo atuar como: camadas isolantes em dispositivos eletroluminescentes filmes finos, sensores biológicos e químicos, filmes anti-refletores, filmes anticorrosivos, guias de onda, entre outros.

A exemplo dos demais óxidos estudados nesta tese o Ta₂O₅ apresenta energia de modos vibracionais relativamente baixa [2]. A utilização promissora deste óxido como matriz para dopagem com íons lantanídeos é evidenciada devida a redução drástica de níveis vibracionais que poderiam estar atuando no processo de emissão não radiativa, diminuindo o tempo de vida da emissão do íon lantanídeo e suprimindo a emissão radiativa.

A preparação de filmes finos de Ta₂O₅ pode ser realizada através de diferentes técnicas. As mais comumente usadas são as técnicas de deposição física e CVD (chemical vapor deposition) [1]. A metodologia sol-gel tem sido empregada por alguns autores para a deposição de filmes finos de Ta₂O₅. [2-5], onde propriedades ópticas e estruturais foram estudadas.

A preparação de filmes finos puros de Ta₂O₅ (dopados com terra rara) e a dispersão do Ta₂O₅ em matrizes híbridas são os objetivos desta parte do trabalho.

A idéia central é a preparação de suspensões coloidais de Ta_2O_5 e sua dispersão numa matriz fotopolimerizável, promovendo a formação de um material nanocompósito. A separação de fase neste caso é de nosso interesse para exploração das propriedades intrínsecas do Ta_2O_5 dopado com íons lantanídeos. Como matriz fotopolimerizável utilizamos a mesma descrita no capítulo seis, onde óxido de háfnio foi incorporado no sistema híbrido.

Na literatura [6] encontramos relatos da preparação de material de Ta_2O_5 em matrizes híbridas (usando outros precursores alcóxidos) cujo principal objetivo era a presença de um material sem separação de fase, diferindo, portanto deste trabalho.

9.2-Experimental

9.2.1-Preparação do sol

Foi utilizado um precursor alcóxido para a preparação de uma suspensão coloidal contendo nanopartículas de dimensões nanométricas. Ao etóxido de tântalo foi adicionado o solvente isopropoxietanol. Quantidade estequiométrica de água foi adicionada na forma de solução ácida (HCl 0,1M), numa razão molar 1:1 (Ta:H₂O). Para os compostos dopados os íons lantanídeos foram adicionados na forma de soluções etanólicas.

9.2.2-Preparação dos filmes

A partir dos sóis estáveis os filmes foram depositados por spin coating (usando 2000rpm, 15s) e tratados termicamente a diferentes temperaturas (temperatura ambiente até 900⁰C).

9.2.3 Dispersão em matrizes híbridas

Ao precursor glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS), em butanol foi adicionado HCl 0,1M (catálise ácida), onde a razão molar H₂O:Si foi de 1,5:1, de maneira a realizar uma pré-hidrólise.

Ao sol pré-hidrolisado adicionou-se a suspensão coloidal de Ta₂O₅ preparada previamente (8.2.1). Razões molares variando de 90:10, 80:20, 70:30 e 50:50 de Si:Ta foram preparadas.

9.2.4-Preparação dos filmes

A preparação dos filmes foi realizada como descrito no capítulo 7. Os filmes foram depositados utilizando spin coating 2000 rpm durante 30 segundos. Após a deposição realizou-se exposição à radiação UV seguida de tratamento térmico a 120⁰C para eliminação do solvente. Foi utilizado um equipamento Beltron contendo duas lâmpadas UV emitindo na região de 280 a 320 nm. O substrato utilizados foi borossilicato.

9.2.5. Caracterização

Sol e Gel

Espectroscopia de correlação de fótons: com o objetivo de medir a distribuição de tamanho das partículas, usando um instrumento ALV-5000, laser em 543,5nm.

Microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM):

Foram obtidas micrografias de transmissão eletrônica de alta resolução em um equipamento HRTEM-CM200 FEG, Philips, no Institut für Neue Materialien, Saarbrücken.

Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Foi utilizado a técnica ATR (attenuated total reflection) para obtenção dos espectros na região de 4000 a 600 cm⁻¹ das amostras em estado líquido, utilizando acessório especial contendo material com alto índice de refração, ZnSe, para obtenção da reflexão total da luz.

Filmes

Perfilometria: a espessura dos filmes foi medida por um perfilômetro de superfície Tencor P10, gráficos em 2D e 3D.

Espectroscopia de transmissão e reflectância na região de 200 a 3000nm, usando um espectrofotômetro Cary 5 – UV-VIS-NIR,

Espectroscopia m-line

Foram realizadas medidas em três comprimentos de onda 543,5nm, 632,8 (lasers de He-Ne) e 1550nm (laser de diodo), usando equipamento da Metricon, modelo 2010, com polarização em TE e TM. Prisma utilizado foi um GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho foi equipado com detectores de Si e Ge para coletar luz na região do visível e infravermelho próximo respectivamente. A resolução na determinação dos ângulos foi de 0,0075°. O equipamento contém ainda fibra óptica para medir atenuação. Maiores detalhes do método encontram-se no apêndice.

Atenuação

Foi realizada medida através de fibra óptica, detalhes são encontrados no apêndice I.

9.3-Suspensões coloidais e filmes de Óxido de Tântalo-Ta₂O₅

Suspensões coloidais- Ta₂O₅

Os sóis transparentes contendo nano partículas de óxido de tântalo foram preparados usando a metodologia sol-gel (descrito em 9.2.1.) através da hidrólise e condensação do precursor etóxido de tântalo. Os sóis apresentaram transparência. O processo de hidrólise pode ser controlado através de quantidades precisas de água. Além disso, a adição de *agentes estabilizadores* (moléculas orgânicas coordenantes a metais) permite a redução da velocidade de hidrólise, resultando em sistemas mais estáveis e menos reativos . Isto é extremamente importante na deposição dos filmes, visando a produção de filmes homogêneos e transparentes. Foram realizados alguns testes utilizando três tipos de solvente: etanol, isopropanol e isopropoxietanol. Foi observado que o solvente isopropoxietanol resultou em melhores resultados e este fato deve estar ligado a sua capacidade coordenante. Os resultados descritos referem-se, portanto à preparação usando este solvente.

A introdução de íons lantanídeos nos colóides preparados não influenciou a transparência e homogeneidade macroscópica dos sóis e filmes.

Distribuição de diâmetros

A distribuição de diâmetros de espécies formadas foi medida por espectroscopia de correlação de fótons (PCS). A figura 8.3.1 mostra uma distribuição de diâmetros, típicas para este sistema. O resultado foi obtido para o sistema coloidal de Ta₂O₅ puro contendo uma razão molar Ta:H₂O de 1:1, onde o diâmetro encontrado varia de 1 a 3 nm.

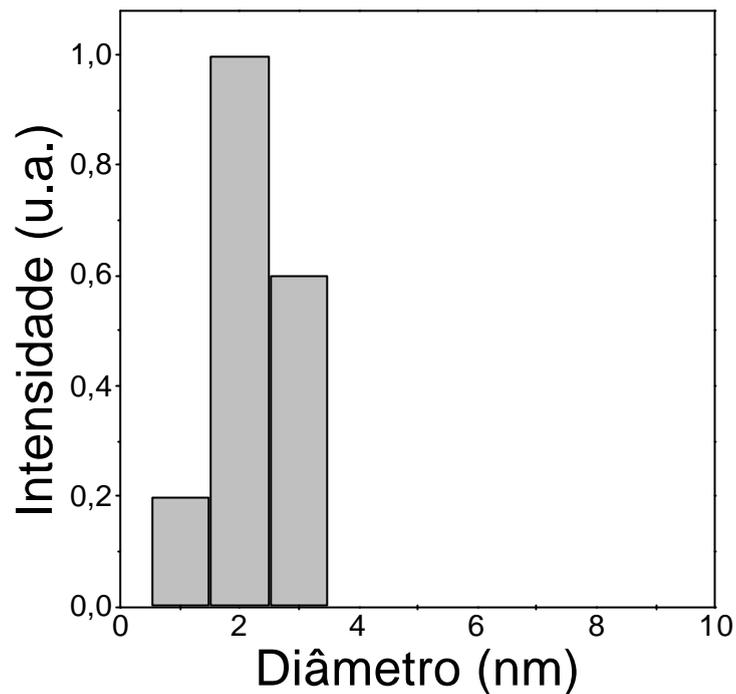


Figura 9.3.1.. Distribuição de diâmetro de espécies formadas nos sois à base de Ta₂O₅, onde a razão molar Ta:H₂O de 1:1.

O aparecimento de pequenos agregados coloidais foi observado com o aumento da quantidade de água adicionada ao sistema, o que pode ser visto na figura 9.3.2, que descreve os valores para o sistema contendo razão molar Ta:H₂O de 1:0,5; 1:1; 1:2 e 1:4.

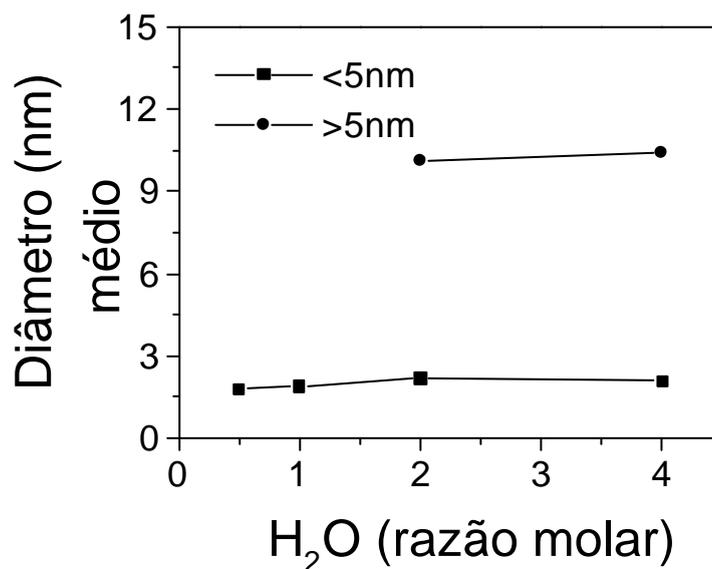


Figura 9.3.2. Diâmetro médio do sistema Ta₂O₅ em função da razão molar de Ta:H₂O.

No último sistema, onde a razão molar de Ta:H₂O é de 1:4, foram observadas duas classes de espécies com diâmetro médio de 2 e 10 nm. A tendência de formação desses agregados de 10nm com o aumento da concentração de água pode ser notado, onde temos o aumento da velocidade de hidrólise e condensação a partir da razão molar 1:2.

Um estudo cinético foi realizado fixando-se o sistema 1:4 (Ta:H₂O) onde a hidrólise e condensação é acelerada, ocorrendo a gelificação após 25 minutos. A figura 9.3.3 descreve a cinética sob o ponto de vista de crescimento das espécies formadas durante o processo sol-gel. Foi observado aumento no diâmetro médio das duas classes e após a gelificação, observa-se apenas os agregados maiores que 5 nm.

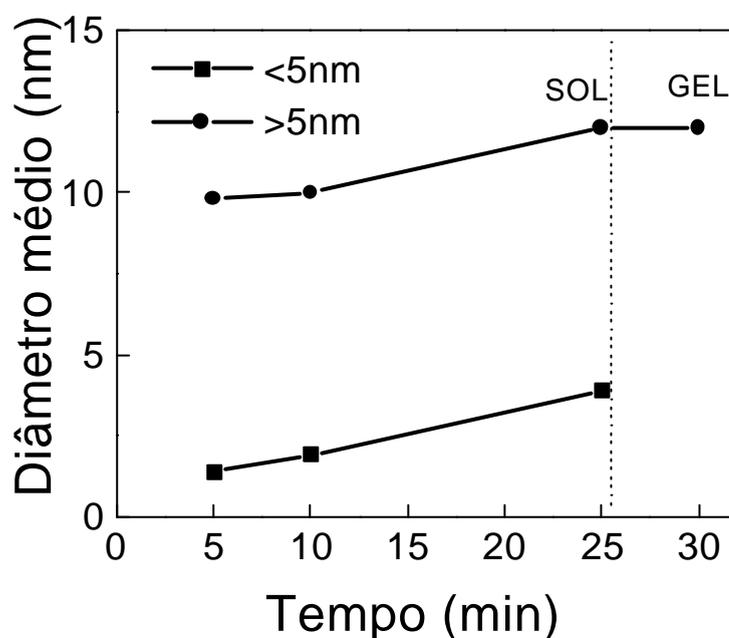


Figura 9.3.3. Diâmetro médio do sol Ta₂O₅ (razão molar de Ta:H₂O de 1:4) em função do tempo reacional.

Os resultados contendo íons Eu³⁺ e Er³⁺ são similares a estes apresentados, sendo que diferença alguma foi observada com relação à concentração do íon dopante (0,1 a 1 mol%).

Óxido de Tântalo disperso em matriz inorgânica-orgânica preparada por sol gel.

A dispersão dos sóis de Ta₂O₅ puro e dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺ em matriz híbrida inorgânica-orgânica fotopolimerizável (capítulo 7) foi realizada como descrito acima e na parte experimental (9.2) e apresenta comportamento similar ao sistema contendo óxido de háfnio.

A presença das nanoespécies foi confirmada pela técnica de espectroscopia de correlação de fótons-PCS. A figura 9.3.4. mostra os resultados observados do diâmetro médio de nanoespécies em função da concentração de tântalo(% molar) na matriz híbrida, relação calculada Si/Ta (90/10, 80/20, 70/30).

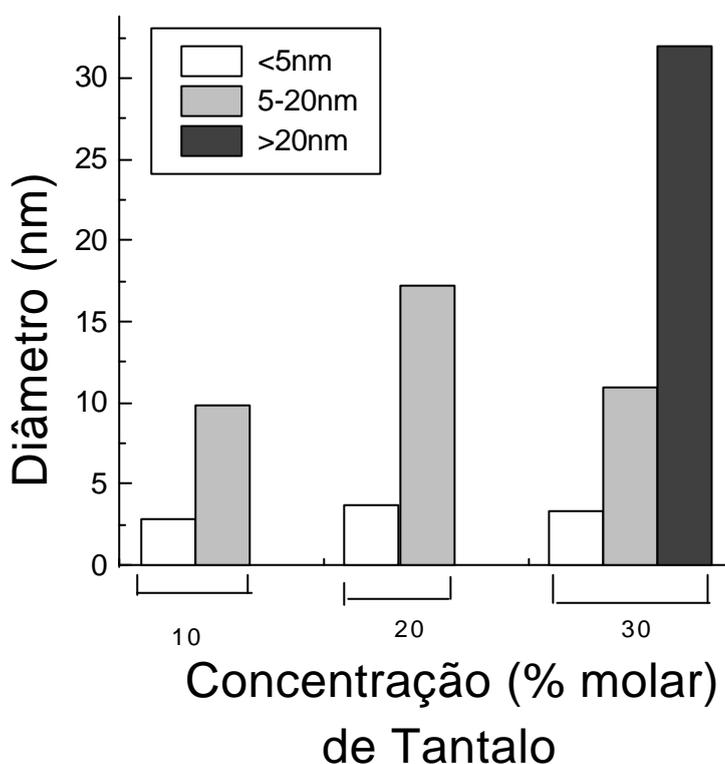


Figura 9.3.4. Diâmetro médio nos sóis em função da concentração de suspensão coloidal de Ta₂O₅.

Uma distribuição de diâmetro observado pelo espalhamento dinâmico de luz é demonstrada na figura 9.3.5. que representa o sistema GPTS:Ta₂O₅, onde a razão molar Si:Ta é igual a 90:10. Neste exemplo temos a presença de

duas classes de espécies formadas no sistema coloidal, onde o diâmetro médio de cada uma é 3 e 10 nm.

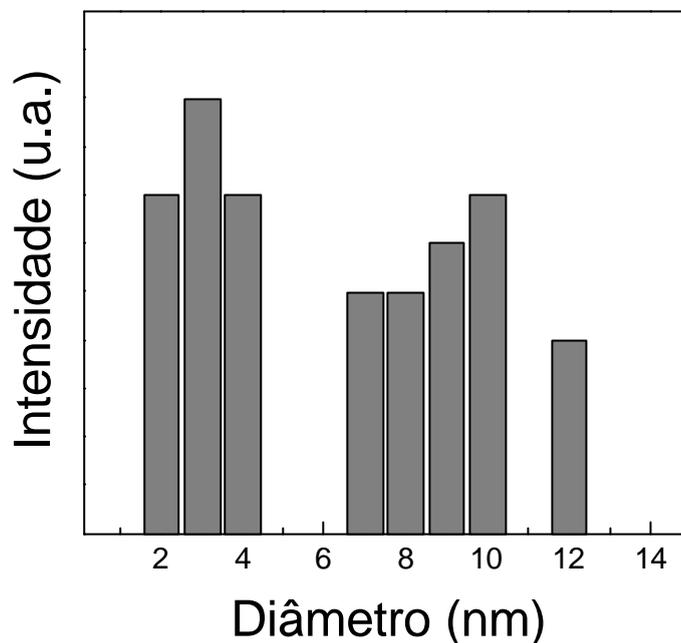


Figura 9.3.5. Distribuição de diâmetro de espécies formadas nos sois de GPTS:Ta₂O₅, onde a razão molar Si:Ta é igual a 90:10.

A adição do sol à base de tântalo à matriz híbrida leva a uma gelificação mais rápida e aumento da viscosidade. Isto será refletido diretamente na espessura e homogeneidade dos filmes depositados a partir desses sois.

Filmes Finos de Ta₂O₅

Filmes estáveis e homogêneos foram obtidos em depósitos usando quartzo e borosilicato como substratos. Filmes monocamadas com espessura de 40 a 180 nm foram obtidos sem trincas apresentando transparência na região visível e infravermelho próximo. O aumento da espessura foi otimizado em função da concentração do sol e do número de depósitos.

A Figura 9.3.6 mostra uma curva de variação da espessura em função da concentração do sol inicial à base de tântalo.

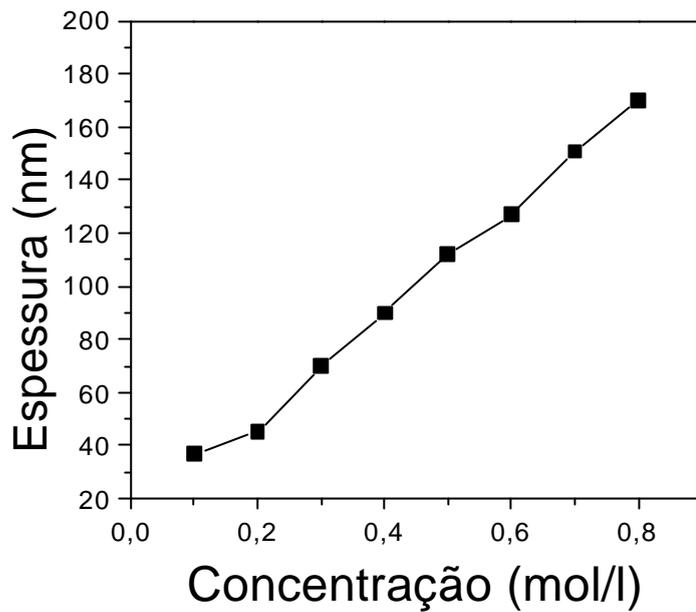


Figura 9.3.6. Espessura dos filmes de Ta₂O₅ depositados por spin-coating em função da concentração dos sois.

Os filmes foram tratados a várias temperaturas diferentes. A difração de raios x mostra que para temperaturas até 900°C todos materiais são amorfos

Propriedades ópticas

A figura 9.3.7. mostra espectros de transmitância e reflectância para um filme de Ta₂O₅ monocamada sobre um substrato de quartzo de 2mm de espessura. A partir do tratamento das curvas obtêm-se a curva de dispersão do índice de refração e a espessura do filme (150nm). A perfilometria nos forneceu ainda resultados análogos de espessura para os filmes monocamadas.

Um valor alto do índice de refração para este sistema foi encontrado, sendo de 1,9285 em 630nm.

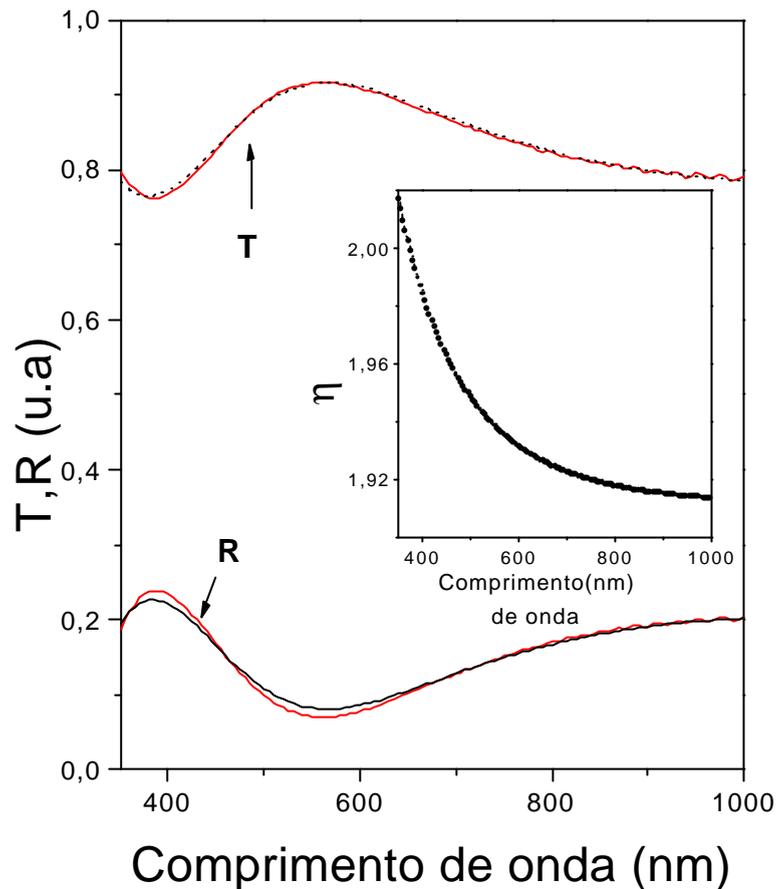


Figura 9.3.7. Espectros de transmissão e reflectância para um filme de Ta₂O₅ contendo monocamada sobre um substrato de quartzo de 2mm. No quadro temos a curva de dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda.

Luminescência

Como foi descrito anteriormente, os filmes se apresentam amorfos, o que foi comprovado também através da análise de espectroscopia eletrônica de emissão de íons Eu³⁺. A Figura 9.3.8. mostra espectro de emissão de Eu³⁺ nos filmes dopados e pode-se observar o alargamento inhomogêneo típico de materiais amorfos, sugerindo que os íons lantanídeos ocupam vários sítios de simetria diferente.

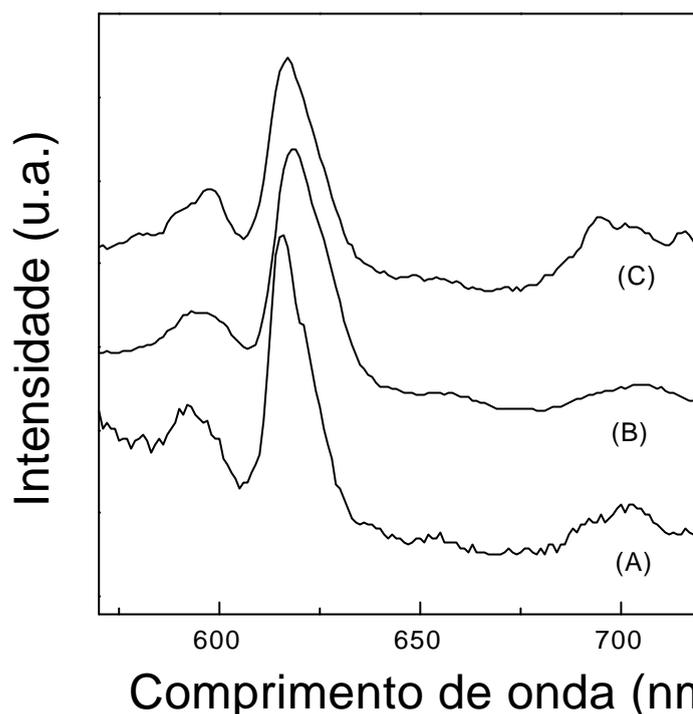


Figura.9.3.8. Espectros de emissão de Eu³⁺ dos filmes de Ta₂O₅, depositados sobre quartzo e submetidos a tratamento térmico de: (A) 200°C, (B) 500°C e (C) 900 °C. Excitação em 260nm.

Filmes de GPTS:Ta₂O₅

Filmes híbridos contendo óxido de tântalo foram depositados usando a técnica de *spin coating* seguida de fotodensificação. O aumento da concentração de Ta₂O₅, no sol híbrido, leva a um aumento da viscosidade do sistema, permitindo a formação de filmes mais espessos. Como apresentado anteriormente, a abertura do anel epóxido presente no radical orgânico do alcóxido modificado de silício se torna mais efetiva na presença de maiores quantidades de metal.

Esses filmes apresentam-se transparentes na região do visível. A borda de absorção observada na figura é relativa ao substrato quartzo. A figura 9.3.9 mostra espectros de transmissão e reflectância do filme de GPTS/Ta onde a razão molar é de 90:10. Os espectros foram obtidos sem correção para reflexão. Os espectros de reflectância mostram as franjas de interferência, onde as posições espectrais e o número dos máximos e mínimos variam com a espessura do material.

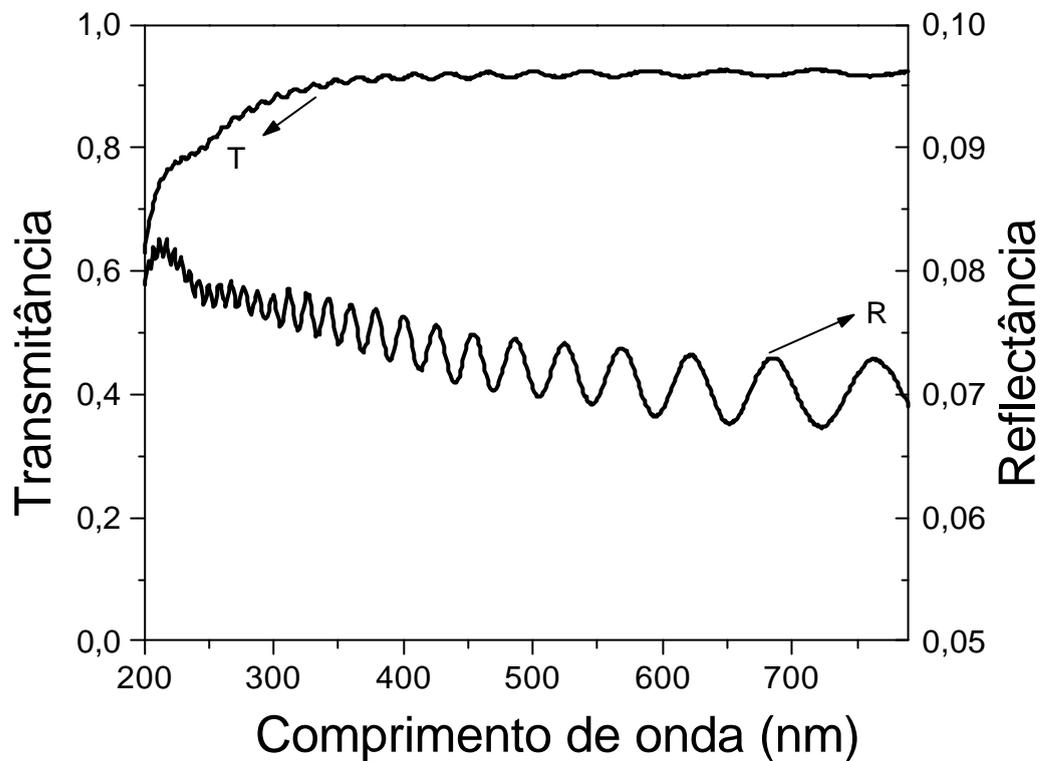


Figura 9.3.9. Espectro de transmitância e reflectância espectral do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Ta=90:10, sobre quartzo.

Na figura que segue podemos observar que a região do infravermelho próximo apresenta relativa transparência, permitindo que o material seja utilizado na região de transmissão óptica em 1550nm.

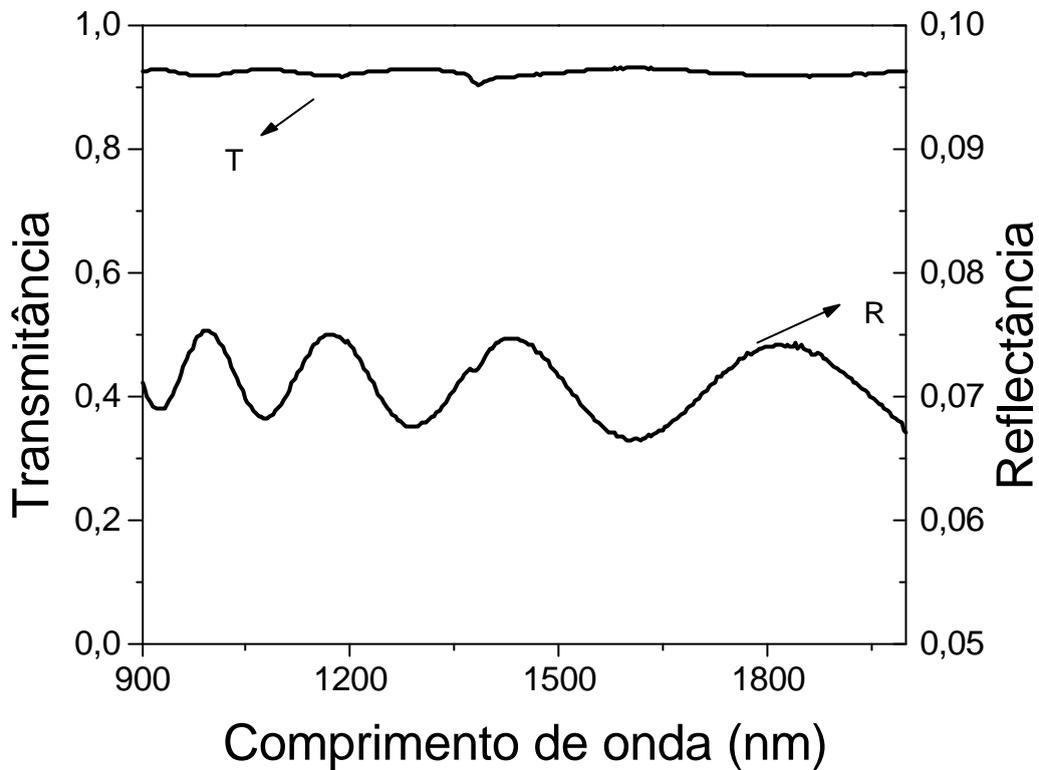


Figura 9.3.10. Espectro de transmitância e reflectância especular do filme híbrido depositado a partir do sol contendo a seguinte razão molar Si:Ta=90:10, sobre quartzo.

A dopagem com íons lantanídeos não afeta de forma significativa a transparência do material na região do visível-infravermelho próximo. Podemos observar que existem uma grande similaridade dessas propriedades com relação aos resultados apresentados para o sistema GPTS:Hf e GPTS:Zr.

Espectroscopia m-line

A Figura 9.3.11 apresenta espectros de m-line para o guia de onda T1 onde a razão molar Si:Ta é 90:10, usando laser em 632,8 e 543,5 nm respectivamente, prisma GGG (Gadolinium, Gallium Garnet), polarização TE. Observam-se os diferentes modos guiados em função do ângulo externo de

incidência do laser, polarização TE. Para cada ângulo temos o respectivo índice efetivo relativo a cada modo.

A partir dos valores de índice de refração efetivo de cada modo (mínimo 2 modos), comprimento de onda da luz, índice de refração do substrato, podemos calcular a espessura e índice de refração do filme.

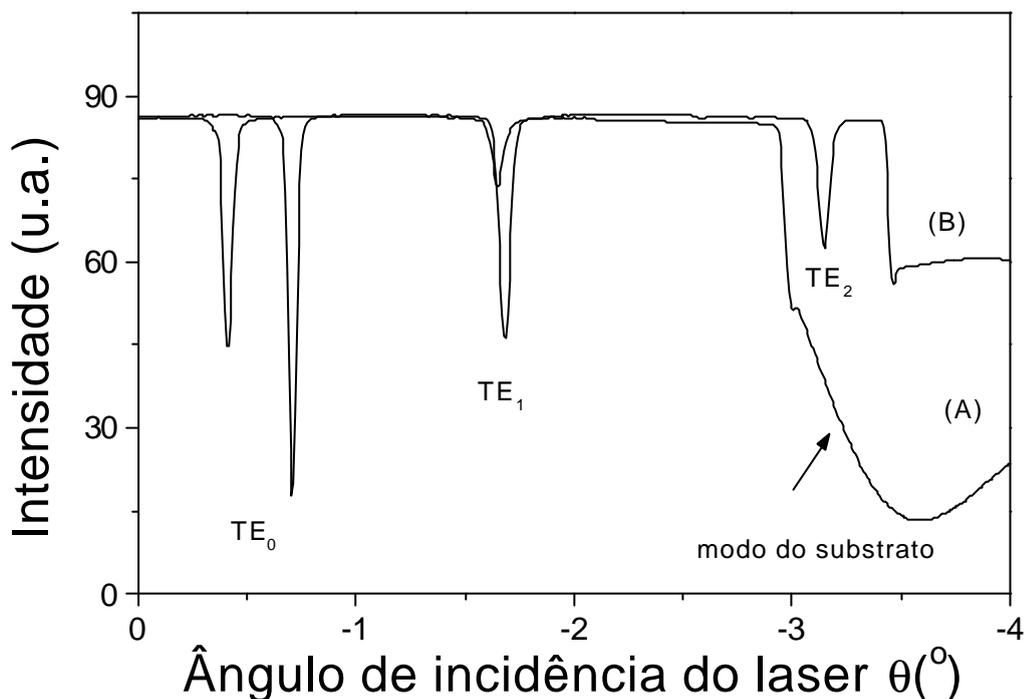


Figura 9.3.11. Espectro m-line para o filme GPTS:Ta onde a razão molar Si:Ta é 90:10. Laser em (A)632,8nm e (B).543,5 nm, prisma GGG, polarização TE.

Uma das principais aplicações desses guias de onda concentra-se na região do infravermelho próximo, em 1550nm, que, como descrito anteriormente, refere-se a uma das janelas usada em telecomunicações.

A tabela 9.3.1 mostra os resultados obtidos para o filme GPTS-Ta₂O₅ (razão molar Si:Ta=90:10) depositado sobre borosilicato, onde são descritos os resultados das medidas realizadas usando laser em 543,5, 632,8 e 1550nm no modo TE. Foi observado que o índice de refração dos filmes diminui em função do comprimento de onda. A concentração final do sol foi ajustada de maneira a evitar os problemas que surgem decorrente da metodologia empregada para a deposição. Os substratos possuem área 50x50 mm, sendo o filme homogêneo em toda a extensão.

Tabela 9.3.1 Parâmetros ópticos medidos em 543,5, 632,8 and 1550 nm (polarização Te) para os guias de onda planar GPTS-Ta₂O₅. Coeficiente de atenuação é medido por excitação do modo TE₀.

Ta ₂ O ₅ /GPTS (T1) (razão molar)	10:90
Espessura (±0,1µm)	2,5
Índice de refração em 543,5nm (±0,0005)	1,5081
Índice de refração em 632,8nm (±0,0005)	1,5038
Índice de refração em 1550nm (±0,001)	1,488
Número de modos em 543,5nm	3
Número de modos em 632,8nm	2
Número de modos em 1550nm	1
Coeficiente de atenuação em 632,8nm (±0,1dB/cm)	1

O aumento no número de modos guiados será sempre proporcional à espessura e aumento no índice de refração. Assim, filmes multimodais usando laser em 543,5 e 632,8 nm foram caracterizados.

O índice de refração do substrato borossilicato usado neste trabalho é de 1,4732, 1,4703 e 1,4560 em 543,5, 632,8 e 1550 nm respectivamente, esses valores foram apresentados tanto para TE como TM.

Os guias de onda suportam muito modos de propagação dependendo da sua espessura, índice de refração e comprimento de onda de excitação.

O gráfico abaixo representa a dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para o sistema estudado (razão molar Si:Ta= 90:10).

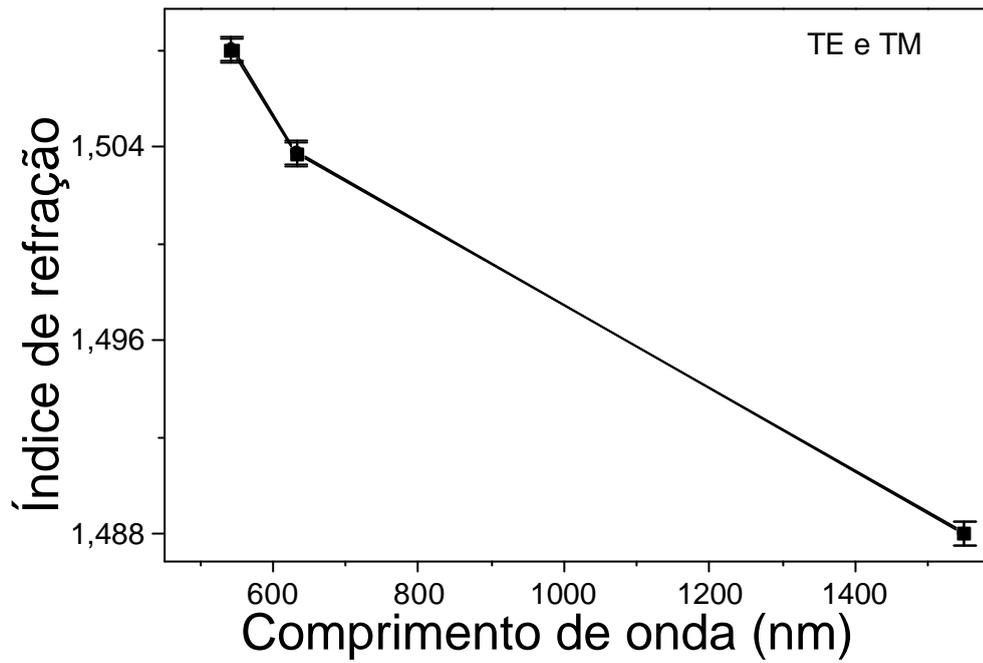


Figura 9.3.12. Dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda para o sistema Si:Ta, razão molar Si:Ta= 90:10.

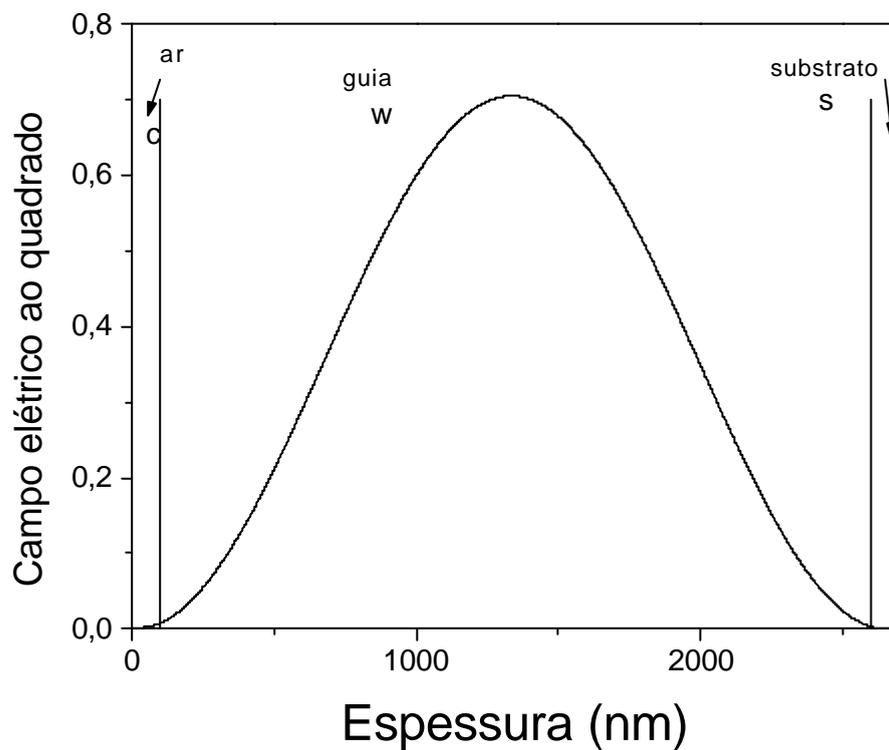


Figura 9.3.13. Perfil calculado do campo elétrico ao quadrado do modo TE₀ em 632,8nm.

A figura 9.3.13 mostra o perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda, calculado em 632,8 nm utilizando os parâmetros obtidos por espectroscopia de m-line.

Um confinamento de 0,99 em 632,8 nm foi calculado, mostrando que a parte evanescente é relativamente pequena.

As medidas dos coeficientes de atenuação, usando fibra óptica, demonstram razoáveis valores de atenuação na região de interesse em óptica integrada.

Este sistema comporta-se semelhantemente ao sistema híbrido contendo HfO_2 e ZrO_2 . As propriedades ópticas são similares com por exemplo: transparência, variação do índice de refração com a concentração do óxido de metal e ainda em função do comprimento de onda. Com relação ao aumento da viscosidade e espessura dos sois também notamos idêntico comportamento para os sistemas. Os coeficientes de atenuação indicam perdas da mesma ordem (1dB/cm).

9.4-Conclusões

Em conclusão, sóis transparentes e estáveis contendo nano partículas de óxido de tântalo foram preparados usando a metodologia sol-gel através da hidrólise e condensação do precursor etóxido de tântalo em solvente. Melhores resultados foram obtidos usando isopropoxietanol que apresenta propriedade coordenante ao metal, reduzindo a velocidade de hidrólise.

O processo de hidrólise pode ser controlado ainda através de quantidades precisas de água, acompanhado através de espalhamento dinâmico de luz. Foi observado o aumento no diâmetro médio com a concentração de água e tempo de hidrólise. Sóis estáveis e transparentes contendo razão molar Ta:H₂O = 1:1 apresentaram uma distribuição fina de diâmetros de partículas da ordem de 2 a 3nm, foram utilizados para preparação dos filmes e dispersão em matrizes híbridas.

A introdução de íons lantanídeos nos colóides preparados não influenciou na transparência e homogeneidade macroscópica dos sois e filmes.

A dispersão dos sois de Ta₂O₅ puro e dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺ em matriz híbrida inorgânica-orgânica fotopolimerizável apresentou comportamento similar ao sistema contendo óxido de háfnio e ainda óxido de zircônio. A presença das nanoespécies, e formação de clusters com o aumento da concentração de Ta, foi confirmada por espalhamento dinâmico de luz.

Filmes de Ta₂O₅ estáveis e homogêneos foram obtidos em depósitos usando quartzo e borosilicato como substratos. Filmes monocamadas com espessura de 40 a 180nm foram obtidos sem trincas apresentando transparência na região visível e infravermelho próximo. O aumento da espessura foi otimizado em função da concentração do sol e do número de depósitos.

Os filmes foram tratados a várias temperaturas diferentes. A difração de raios x mostra que para temperaturas até 900°C todos materiais são amorfos. Um valor alto do índice de refração para este sistema foi encontrado, sendo de 1,9285 em 630nm.

A análise de espectroscopia eletrônica de emissão de íons Eu³⁺ mostrou a presença de alargamento inhomogêneo típico de materiais amorfos, sugerindo que os íons lantanídeos ocupam vários sítios de simetria diferente.

A matriz híbrida contendo Ta_2O_5 disperso também apresentou bons resultados na preparação de guias de onda passivos, resultados estes similares ao sistema contendo hafnia.

O guia de onda planar suporta três modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo. Exibe um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda, calculado em 632,8 indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda são suficientes para um confinamento de 99% da energia dentro do guia.

Este sistema comporta-se semelhantemente ao sistema híbrido contendo HfO_2 e ZrO_2 . As propriedades ópticas são similares com, por exemplo: transparência, variação do índice de refração com a concentração do óxido de metal e ainda em função do comprimento de onda. Com relação ao aumento da viscosidade e espessura dos meios também notamos idêntico comportamento para os sistemas. Os coeficientes de atenuação indicam perdas da mesma ordem (1dB/cm).

9.5-Referências Bibliográficas

- [1] CHANELIERE, C.; AUTRAN, J.L.; DEVINE, R.A.B.; BALLAND, B. A Review Journal. *Materials Science and Engineering*, v.R22, p. 269-322, 1988.
- [2] GHODSI, F.E.; TEPEHAN, F.Z.; TEPEHAN, G.G. *Thin Sol. Films*, v.295, p.11, 1997.
- [3] SILVERMAN, L.A.; TEOWEE, G.; UHLMANN, D.R. MRS SYMP. PROC., v.73, p.725, 1986.
- [4] FABES, B.D.; TAYLOR, D.J.; WEISENBACH, L.; STUPPI, M.M.; KLEIN, D.L.; RAYMOND, L.J.; ZELINSKI, B.J.J.; BIRNIE, D.P. SPIE, v.1328, p.319, 1990.
- [5] LING, H.C.; YAN, M.F. AND RHODES, W.W. Preparation of Bulk and Thin Film Ta₂O₅ by the Sol-Gel Process. In: *Science of Ceramic Chemical Processing*. Hench, L.L. and Ulrich, D.R. New York : eds. Wiley, 1986, p.285-303.
- [6] BRAUNE, B.; MÜLLER, P.; SCHMIDT, H. SPIE, v.3469, p.124, 1998.

10-Conclusões e Perspectivas

A preparação de diversos sistemas através da metodologia sol gel foi objetivo central do trabalho onde foram apresentados resultados para suspensões coloidais, sólidos (géis, xerogéis e pós), e filmes finos preparados por spin-coating.

Materiais nanoparticulados à base de óxidos (SnO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5) puros e dopados com íons lantanídeos (Eu^{3+} e Er^{3+}) foram preparados e caracterizados. A exploração de propriedades de emissão de luz e propriedades ópticas serviram de base para este trabalho.

Resultados promissores de aplicações destes materiais visando as propriedades estudadas foram apresentados. Como por exemplo pode-se citar: -as suspensões coloidais altamente luminescentes para dispositivos foto e eletroluminescentes e amplificação óptica; -a preparação de filmes finos dos óxidos cerâmicos como materiais luminescentes ou guias de onda ativos; -filmes híbridos como guias de onda passivos e filmes à base de sílica como guias de onda passivos e ativos.

Suspensões coloidais de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} foram preparadas utilizando-se caprolactama como modificadores de superfície. Os pós contendo até 2% em mol do íon dopante se apresentaram totalmente redispersáveis em meio aquoso com ajuste do pH (básico). Diâmetro médio de nanocristalitos de 6nm com estrutura cassiterita foi observado por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica de transmissão. Uma diminuição neste valor de diâmetro médio das nanopartículas foi observada para o sistema dopado com íons lantanídeos, (2 a 3 nm).

No composto SnO_2 , o íon Eu^{3+} ocupa diferentes sítios de simetria. Um referente ao íon Eu^{3+} na rede cristalina de SnO_2 , substituindo átomos de Sn^{4+} , sítio de alta simetria (D_{2h} ou C_{2h}). O espectro de emissão neste caso é obtido excitando se na banda relativa a transição entre a banda de valência e condução do SnO_2 , apresentando praticamente somente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, com três componentes Stark, uma vez que as outras transições são proibidas por simetria. O outro sítio corresponde ao Eu^{3+} adsorvido na

superfície da partícula e o espectro de emissão é decorrente da excitação diretamente no nível excitado do íon Eu^{3+} , $^5\text{L}_6$. Medidas cinéticas de decaimento de emissão desse material mostrou diferentes tempos de vida do nível excitado $^5\text{D}_0$. Tempo de vida longo, de 6ms, foi observado para o Eu^{3+} presente na rede cristalina e tempo de vida de 0,3ms representativo de Eu^{3+} na superfície da nanopartícula.

A proteção da superfície da partícula com beta dicetona (BFA e TTA) agindo como ligantes originou suspensões coloidais altamente luminescentes quando excitadas sob UV, mesmo em meio aquoso. Além disso, deve-se ressaltar aqui que, a emissão de Eu^{3+} não sofre a conhecida supressão devido à presença de osciladores OH do solvente, resultando em um material muito interessante com promissor potencial para aplicação em dispositivos com alta emissão e dispositivos para amplificação óptica.

Filmes finos de SnO_2 dopados com íons Eu^{3+} (0,05 a 2% em mol) apresentaram interessantes propriedades ópticas: como guias de onda e materiais luminescentes.

Os filmes foram obtidos através de spin coating com espessura máxima de 200nm para monocamadas a partir das suspensões coloidais contendo até 40% em peso de material. Análises através de transmitância e reflectância dos filmes mostraram que estes são transparentes no VIS-IV próximo.

Notou se que a espessura aumenta linearmente com a concentração das suspensões coloidais, bem como, com o numero de depósitos.

Curva de dispersão do índice de refração em função do comprimento de onda revela um valor alto do índice desses materiais e uma porosidade de 26% foi calculada.

Guias monomodais na região do visível apresentaram ainda um coeficiente de atenuação menor que 3,4 dB/cm em 632,5nm.

Filmes dos compostos altamente luminescentes contendo complexo Eu-BFA e TTA na superfície das nanopartículas foram depositados em quartzo e papel. Além de apresentar alta fotoluminescência, ensaios qualitativos de eletroluminescência desses filmes revelaram uma forte emissão de luz vermelha.

Sóis estáveis contendo nanopartículas de HfO_2 dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} foram preparadas em meio etanólico, apresentando tamanho médio de nanocristalitos de 4-6nm. Estrutura monoclinica do HfO_2 é observada nos nanocristalitos analisados através de microscopia eletrônica.

Os difratogramas de raios X dos compostos sólidos tratados a 600°C , indicaram a presença de duas fases cristalinas conforme a dopagem. Assim, estrutura monoclinica foi observada para o composto dopado com 1% em mol de lantanídeo, e estrutura cúbica foi estabilizada a baixa temperatura quando dopados com 10% em mol de lantanídeo. A análise estrutural foi acompanhada através de luminescência de Eu^{3+} onde espectros diferentes foram observados para as diferentes estruturas.

Em relação a emissão do Er^{3+} na região do infravermelho próximo quando os óxidos são dopados com 0,1 e 1% em mol, o íon ocupa os sítios de simetria referentes à estrutura monoclinica, apresentando os principais componentes em 1472, 1524, 1538, 1556nm. Quando dopados com 10% em mol os íons Er^{3+} podem ocupar os inúmeros diferentes sítios disponíveis na estrutura como já mostrado no caso de Eu^{3+} , apresentando os principais componentes em 1448, 1504, 1526 e 1571 nm. Uma diminuição importante do tempo de vida de emissão do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} foi observada à medida que aumenta-se a concentração de Er^{3+} . Para 0,1% em mol de Er^{3+} um tempo de vida de 13,6 ms foi observado. Para 1 e 10% de Er^{3+} obteve-se 3,3 e $<1\text{ms}$ respectivamente. O aumento da concentração implica na presença de íons Er^{3+} a uma distância suficientemente curta, promovendo a supressão por concentração. O longo tempo de vida encontrado para a amostra dopada com 0,1% Er^{3+} faz com que apresente propriedades satisfatórias e promissoras para futuras aplicações em óptica.

Filmes finos estáveis e homogêneos de HfO_2 dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} foram depositados sobre quartzo e borossilicato usando a técnica de spin-coating. Filmes monocamadas com espessura de 70nm foram obtidos sem trincas apresentando alta transparência na região UV-visível e infravermelho próximo. Espessuras de até 400nm foram obtidas para filmes constituídos por 10 camadas.

Curvas de índice de refração em função do comprimento de onda mostram valores alto dos índices, 1,895 em 600nm, característico deste

material. Os filmes não apresentaram propagação da luz devido a elevadas perdas por espalhamento.

Híbridos orgânicos-inorgânicos foram preparados a partir das suspensões coloidais e o precursor 3-glicidiloxipropilsilano (GPTS). As reações de hidrólise e condensação foram acompanhadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Modos vibracionais da ligação Si-O-Si foram identificados, bem como a redução de pico referente ao modo vibracional C-H do grupo metóxido ligado ao Si, e aparecimento de modos referentes ao metanol puro, produto decorrente da hidrólise do alcóxido de Si. As reações foram ainda seguidas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^1H , ^{13}C e ^{29}Si) onde foram utilizadas técnicas normais e avançadas como DEPT (^{13}C), HETCOR (^1H e ^{13}C) e COSY($^1\text{H}^1\text{H}$) para as amostras líquidas.

A adição de HfO_2 promoveu a abertura do anel epóxido, caracterizado pela redução de modos vibracionais na região do infravermelho característicos do grupo epóxido. A técnica de RMN também forneceu resultados muito claros do desaparecimento dos sinais de átomos de carbono do anel epóxido, tanto nas amostras líquidas como nas amostras sólidas.

Espectros de RMN em estado sólido de ^{29}Si forneceram informações sobre as espécies de condensação presentes nos materiais. À medida que a concentração de hafnia é aumentada, o sinal referente à espécie T^3 aumenta em relação aos demais

No líquido apenas as espécies T^1 e T^2 foram identificadas. A condensação total (T^3) é detectada somente nas amostras gelificadas. Através do cálculo das áreas relativas de cada pico no espectro de RMN de ^{29}Si , temos os graus de condensação aumentando de 0,82 para 0,88 com concentração de 10 e 50 % em mol de Hf.

Observa-se ainda que quando os géis são então tratados a 120°C , somente as unidades condensadas T^2 e T^3 são observadas, sendo claramente notado o aumento no grau de condensação dos materiais com o tratamento térmico.

A presença das nanopartículas no meio híbrido foi confirmada por espectroscopia de correlação de fótons e microscopia eletrônica de

transmissão. À medida que se aumenta a concentração de óxido de háfnio no sol híbrido, ocorre o aparecimento de clusters.

Filmes híbridos à base de sílica contendo óxido de háfnio foram depositados usando a técnica de spin coating. O aumento da concentração de nanopartículas de HfO_2 no sol híbrido, leva ao aumento da viscosidade do sistema, permitindo a formação de filmes mais espessos. A presença do óxido de Háfnio deve provocar ligações cruzadas o que leva ao aumento da viscosidade.

Filmes com espessura da ordem de 1 a 5 micra, foram obtidos variando as concentrações de hafnia no sistema híbrido, concentração final do sol e a hidrólise parcial do precursor à base de Si.

Foram analisadas as propriedades ópticas dos filmes, como, transmitância e reflectância na região UV-VIS-IR, índice de refração em função do comprimento de onda e da quantidade de óxido de háfnio, perfil do índice de refração, número de modos guiados, coeficiente de atenuação da luz guiada no filme e perfil do campo elétrico ao quadrado do modo TE_0 .

A matriz híbrida contendo hafnia dispersa mostrou resultados satisfatórios na preparação de guias de onda passivos os guias de onda planar suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo (no caso exemplificamos o guia de onda W1). Além disso, exibem um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

Como esperado, ocorre um aumento no índice de refração com a concentração de óxido de háfnio variando de 1,50 para 1,53 em 543,5nm quando presente 10% em mol de Háfnio e 50% em mol de Háfnio. A variação observada é de mesma magnitude que aquela relatada na literatura para sistemas orgânico-inorgânico contendo nanopartículas de zirconia modificada.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda W1, calculado em 632,8 e 1550 nm indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W1, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. Na verdade, a razão entre a intensidade de luz no guia de

onda integrada, ou seja, a integral do campo elétrico ao quadrado, e a intensidade total, a qual inclui também o quadrado do campo evanescente, é 0,99 e 0,90 em 632,8 e 1550 nm respectivamente. Isto significa que uma injeção eficiente em 1550 nm é possível para o guia de onda produzido.

A preparação de do sistema híbrido e ZrO_2 foi realizada similarmente ao HfO_2 . Sóis contendo mesmas razões molares Si:Zr foram preparadas e filmes guias de onda foram depositados e caracterizados.

O aumento da viscosidade com a concentração de ZrO_2 ocorreu, como no caso anteriormente com o HfO_2 , devido à presença do aumento de ligações cruzadas. Com isso ocorre um aumento da espessura dos filmes em função do aumento da concentração. Pode ser observada similaridade nas propriedades ópticas deste sistema em relação ao sistema híbrido contendo HfO_2 .

A matriz híbrida contendo zirconia dispersa também mostrou resultados satisfatórios na preparação de guias de onda passivos, resultados estes similares ao sistema contendo hafnia. Os guias de onda planar suportam muitos modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo (no caso exemplificamos o guia de onda W1Z e W2Z). Exibem um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda W2Z, calculado em 632,8 e 1550 nm indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda W2Z, ou seja, índice de refração, espessura, indicam ser apropriados para aplicação na terceira janela de telecomunicação. Na verdade, a razão entre a intensidade de luz no guia de onda integrada, ou seja, a integral do campo elétrico ao quadrado, e a intensidade total, a qual inclui também o quadrado do campo evanescente, é 0,99 e 0,97 em 632,8 e 1550 nm respectivamente. Isto significa que uma injeção eficiente em 1550 nm é possível para o guia de onda produzido.

A distribuição das nanopartículas de óxido de háfnio em matrizes de sílica produziu sois homogêneos e estáveis. Filmes finos depositados sobre

substratos de quartzo e borosilicato usando spin coating, apresentaram transparência na região VIS-IV próximo. Foram submetidos a tratamento térmico a temperaturas elevadas (700⁰C) , de maneira a eliminar o material orgânico e grupos OH.

A análise estrutural dos filmes foi realizada através de difratometria de raios X e espalhamento Raman em configuração de luz guiada do filme (excitando o modo TE₀). Análise térmica diferencial e termogravimétrica foi utilizada para análise dos géis de mesma composição que os filmes, verificando-se a ausência de fase cristalina até 1200⁰C, confirmado através da difração de raios X dos filmes, onde não foram observados picos de difração referente ao óxido de háfnio, mesmo após tratamento a 700⁰C.

Através do Raman do guia contendo razão molar Si:Hf= 70:30 foram observados modos referentes ao sistema vítreo de SiO₂. O aparecimento de modos vibracionais na região entre 875-990cm⁻¹ atribuído à ligação Si-O-Hf sugere a formação de um sistema vítreo binário. Não foram observadas linhas finas referentes aos modos vibracionais do HfO₂.

A espectroscopia de íons Eu³⁺ nos géis indica a ocupação de inúmeros sítios de simetria no sistema, visto através do alargamento inhomogeneo das linhas. No entanto, macroscopicamente se observa separação de fase nos géis contendo 30 e 50% em mol de Hf. Esta evidencia reflete diretamente na propriedade espectroscópica do íon Eu³⁺. Foi possível, para o sistema contendo 1% em mol de Eu³⁺ detectar separação de fase presente nos xerogéis tratados a 700⁰C contendo 50%em mol de Hf.

Filmes contendo uma ou mais camadas foram depositados de maneira a apresentar espessura entre 0,3 e 0,6 nm suficientes para guiar um modo em 543,5 e 632,8nm.

Observou-se um aumento do índice de refração do guia em função da concentração de óxido de háfnio, porém, o comportamento do sistema inorgânico SiO₂-HfO₂. se apresenta diferente daquele sistema híbrido contendo háfnio, em relação ao aumento do valor do índice de refração com a concentração dos componentes. Neste último caso, a expansão de Lorenz-Lorenz é válida para descrever o sistema binário SiO₂-HfO₂ inorgânico; o que não ocorre com o sistema híbrido.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE_0 do guia de onda, calculado em 632,8 nm indica 80% da luz se apresenta confinada no guia em 632,8 nm. Isto significa que uma ocorre um razoável confinamento neste sistema, sendo a parte evanescente de 20%, que poderia ser reduzido com o aumento da espessura do filme.

Novamente aqui, quando comparamos com os guias de onda descritos no capítulo anterior, podemos afirmar que o confinamento de energia no caso dos filmes híbridos é muito maior que no sistema SiO_2-HfO_2 , uma vez que a espessura dos filmes é relativamente menor e a parte de onda evanescente.

O coeficiente de atenuação dos guias de onda apresenta Valores de aproximadamente 6,08dB/cm demonstrando que há perdas razoáveis nestes guias de onda.

Com relação à atenuação, podemos afirmar que os filmes híbridos são melhores guias de onda passivos que os filmes de SiO_2-HfO_2 . A origem desta alta atenuação pode estar associada à presença de partículas grandes, causando um espalhamento Rayleigh significativo. Foi observado nos géis de mesma composição que ocorre separação de fase, isto pode gerar uma oscilação muito grande de diferentes índices de refração no material, o que justificaria em parte a atenuação. Outro fator pode estar associado a microdeformações, principalmente associado ao método de deposição envolvendo mais de uma camada usando sóis relativamente viscosos.

Em conclusão, sóis transparentes e estáveis contendo nano partículas de óxido de tântalo foram preparados usando a metodologia sol-gel através da hidrólise e condensação do precursor etóxido de tântalo em solvente. Melhores resultados foram obtidos usando isopropoxietanol que apresenta propriedade coordenante ao metal, reduzindo a velocidade de hidrolise.

O processo de hidrólise pode ser controlado ainda através de quantidades precisas de água, acompanhado através de espalhamento dinâmico de luz. Foi observado o aumento no diâmetro médio com a concentração de água e tempo de hidrolise. Sóis estáveis e transparentes contendo razão molar $Ta:H_2O = 1:1$ apresentaram uma distribuição fina de diâmetros de partículas da ordem de 2 a 3nm, foram utilizados para preparação dos filmes e dispersão em matrizes híbridas.

A introdução de íons lantanídeos nos colóides preparados não influenciou na transparência e homogeneidade macroscópica dos sois e filmes.

A dispersão dos sois de Ta₂O₅ puro e dopados com íons Eu³⁺ e Er³⁺ em matriz híbrida inorgânica-orgânica fotopolimerizável apresentou comportamento similar ao sistema contendo óxido de háfnio e ainda óxido de zircônio. A presença das nanoespécies, e formação de clusters com o aumento da concentração de Ta, foi confirmada por espalhamento dinâmico de luz.

Filmes de Ta₂O₅ estáveis e homogêneos foram obtidos em depósitos usando quartzo e borossilicato como substratos. Filmes monocamadas com espessura de 40 a 180nm foram obtidos sem trincas apresentando transparência na região visível e infravermelho próximo. O aumento da espessura foi otimizado em função da concentração do sol e do número de depósitos.

Os filmes foram tratados a várias temperaturas diferentes. A difração de raios x mostra que para temperaturas até 900°C todos materiais são amorfos. Um valor alto do índice de refração para este sistema foi encontrado, sendo de 1,9285 em 630nm.

A análise de espectroscopia eletrônica de emissão de íons Eu³⁺ mostrou a presença de alargamento inhomogêneo típico de materiais amorfos, sugerindo que os íons lantanídeos ocupam vários sítios de simetria diferente.

A matriz híbrida contendo Ta₂O₅ disperso também apresentou bons resultados na preparação de guias de onda passivos, resultados estes similares ao sistema contendo hafnia.

O guia de onda planar suporta três modos de propagação na região espectral do visível e um modo de propagação na região do infravermelho próximo. Exibe um perfil de índice de refração de única etapa com uma uniformidade do índice de refração em toda espessura do filme.

O perfil do quadrado do campo elétrico do modo TE₀ do guia de onda, calculado em 632,8 indica que os parâmetros ópticos apresentados do guia de onda são suficientes para um confinamento de 99% da energia dentro do guia.

Este sistema comporta-se semelhantemente ao sistema híbrido contendo HfO_2 e ZrO_2 . As propriedades ópticas são similares com por exemplo: transparência, variação do índice de refração com a concentração do óxido de metal e ainda em função do comprimento de onda. Com relação ao aumento da viscosidade e espessura dos sois também notamos idêntico comportamento para os sistemas. Os coeficientes de atenuação indicam perdas da mesma ordem (1dB/cm).

Perspectivas de trabalho:

O sistema híbrido, apresentando ótimos resultados como guias de onda passivos, apresenta grandes perspectivas de preparação de dispositivos passivos onde há a possibilidade de controle do índice de refração com a introdução dos óxidos aqui estudados. A utilização de escrita a laser, holografia e máscaras para exposição ao UV são algumas das técnicas que podem ser empregadas para preparação de canais, divisores de feixe, etc...

A proteção das nanopartículas de óxido contendo íons lantanídeos com semicondutores, CdS, CdSe pode ser um caminho viável para a preparação de dispositivos guias de onda ativos, onde se evitaria a supressão da emissão de luz do íon lantanídeo pelos osciladores presentes na matriz híbrida.

No caso de filmes guias de onda dos óxidos, a redução do valor do coeficiente de atenuação pode ser realizada com um estudo sistemático de redução de microdeformações, tratamento térmico em tempo e temperaturas distintas visando a obtenção de filmes com menor porosidade e tamanho de cristalito ainda menor.

Sistemas à base de sílica podem ser ainda muito explorados. A preparação de sistemas vítreos binários a temperaturas relativamente baixas apresenta promissoras aplicações.

A preparação de filmes multicamadas envolvendo compostos com índice de refração bastante distinto como SiO_2 e SnO_2 , HfO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 contendo dopagem, visando a produção de microcavidades.

Estudo da emissão de Er^{3+} nas diferentes estruturas do óxido de háfnio: monoclinica, tetragonal e cúbica usando o óxido de itérbio para obtenção dessas fases e dopagem de 0,1 a 1% de Er, obtendo assim o seguinte sistema $\text{HfO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{: Er}^{3+}$.

Apêndice I

I.1-Espectroscopia m-line

A espectroscopia m-line permite a determinação do índice de refração e espessura de filmes, número de modos de propagação, sendo, portanto de grande relevância na caracterização de sistemas guias de onda planares. As figuras que seguem descrevem de forma esquemática a instrumentação utilizada para tais fins.

É possível ainda, para guias de onda multimodais (3 ou mais modos guiados) obter um perfil de índice de refração, onde teremos a distribuição de índices de refração em toda a espessura do filme.

Princípio do método e instrumentação

O princípio do método baseia-se no acoplamento por um prisma permitindo injeção de luz em um guia de onda, material a ser analisado (onde o índice de refração do prisma deve ser maior que o do filme). Variando-se a incidência da luz em diferentes ângulos de entrada no prisma, poderemos ter várias trajetórias diferentes para a luz (como descrito na introdução).

Acoplamento e Prisma

O instrumento m-line utilizado dispõe de um prisma, figura 2.4, e através de um pistão contendo gás Nitrogênio é mantido com certa pressão, suficiente para acoplar a luz. A luz que entra no prisma segue a lei de refração (Lei de Snell): o índice de refração do prisma deve ser $n_p > n_f$ para que ocorra reflexão total na face do prisma que está em contato com o guia de onda. Nesta condição, a projeção ao longo do eixo y do vetor de onda no prisma vale:

$$\mathbf{b}_p = k\mathbf{h}_p \text{sen}(\mathbf{q}_p) \quad (1)$$

Neste ponto, para excitar seletivamente os modos do guia é suficiente variar os ângulos θ_p , ângulo de incidência da luz no filme dentro do prisma (ver figura), que é equivalente a variar o ângulo de incidência da luz na face externa do prisma no ar. Para determinados ângulos temos então a relação:

$$b_{pm} = kh_{pm} \text{sen}(q_{pm}) \quad (2)$$

onde m é a ordem do modo, $m=1,2,3\dots$

Nestes determinados ângulos ocorrerá entrada da luz no material dielétrico observando-se o fenômeno de reflexão total interna neste. A transferência da luz do prisma para o guia se faz devido à parte da onda evanescente que se propaga no ar (entre o prisma e o filme). Como se observa na figura, entre o prisma e o filme resta sempre uma camada de ar, que diminui com a pressão do pistão.

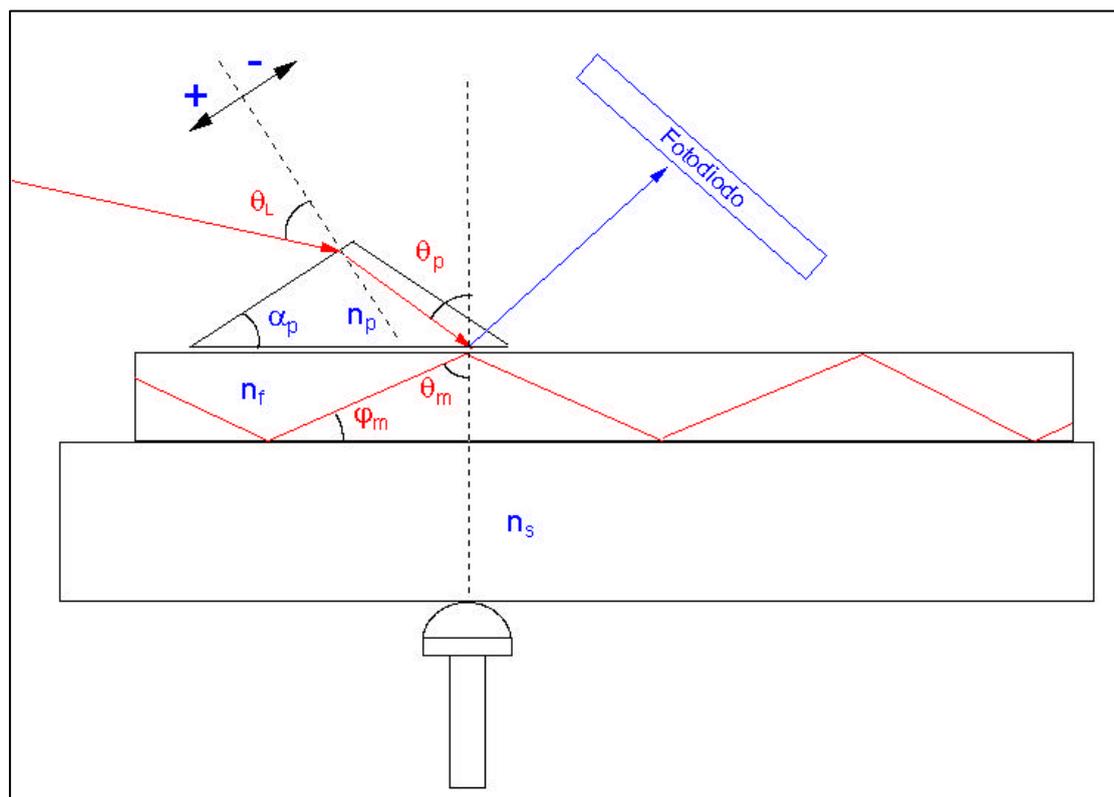


Figura I.1. Esquema utilizado para as medidas de espectroscopia de m-line.

Foram realizadas medidas em três comprimentos de onda 543,5nm, 632,8 (lasers de He-Ne) e 1550nm (laser de diodo), usando equipamento da Metricon, modelo 2010, com polarização em TE e TM. Prisma utilizado foi um

GGG (Gadolinium Gallium Garnet) com índice de refração de 1,9644 em 632,8nm. O aparelho foi equipado com detectores de Si e Ge para coletar luz na região do visível e infravermelho próximo respectivamente. A resolução na determinação dos ângulos foi de 0,0075°.

A figura I.2. descreve um gráfico típico obtido através deste tipo de medida.

O detector, que antes estava detectando intensidade máxima de luz proveniente das faces do prisma, passa então a não detectar mais luz quando esta é guiada no filme. Teremos então, como resultado, uma série de picos, correspondentes aos modos guiados e os respectivos ângulos. Assim, pode-se calcular o índice de refração efetivo e a constante de propagação para cada modo guiado no material.

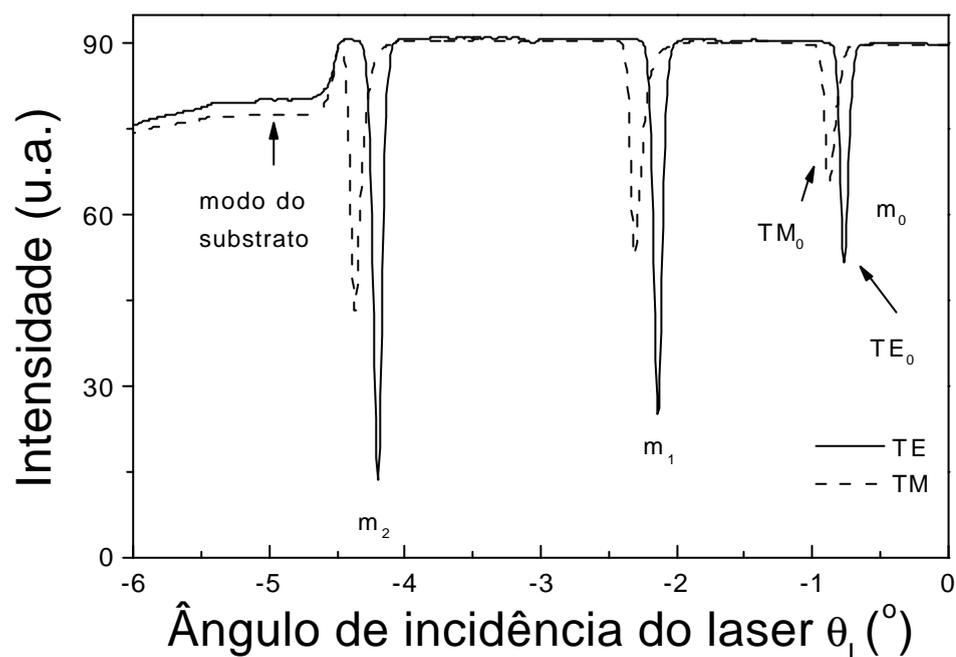


Figura I.2. Espectro de m-line.

Através da curva acima, o programa calcula primeiro os índice de refração efetivo através da formula:

$$h_{ef} = \frac{b}{k} = h_p \operatorname{sen} \left[+ \sin^{-1} \left(\frac{\operatorname{sen} q_L}{h_p} \right) \right] \quad (3)$$

Onde δ é o ângulo do prisma indicado na figura I.1, η_p é o índice de refração do prisma.

Para calcular o índice de refração e a espessura do filme são suficientes dois modos guiados (2 equações e 2 incógnitas); se os modos são mais numerosos é possível fazer uma média das soluções encontradas. Para os guias monomodais se pode utilizar a princípio as equações do modo TE e do modo TM, assumindo $\eta_{TE} = \eta_{TM}$, no entanto deve se estar atento aos erros que em alguns casos são enormes, principalmente quando as duas polarizações nas medidas produzem modos praticamente sobrepostos [1]. Pode se ainda assumir valores de espessura, quando estes são conhecidos (medidos por alguma outra técnica), sendo possível a obtenção de valores de índice de refração dos filmes monomodais.

Reconstrução do perfil de índice

Utilizando os resultados obtidos através das medidas de m-line é possível calcular a evolução do índice de refração ao longo da espessura do filme. Essas curvas de dispersão podem ser calculadas segundo dois métodos: (1) o primeiro é proposto por White e Heidrich [ref] e (2) proposto por Chiang [2].

Ambos os métodos se baseiam na resolução aproximada (WKB [1]) da equação característica do m-ésimo modo:

$$2k_0 \times \int_0^{x_m} \sqrt{h^2(x) - h_m^2} dx = \Phi_t + \Phi_s + 2m\pi \quad (4)$$

Determinando assim uma função contínua dos índices de refração efetivo.

I.2-Técnicas de medida de coeficiente de atenuação

As técnicas geralmente utilizadas para determinar as perdas nos guias de onda planar envolve acoplamento e desacoplamento da luz por prisma e medida de intensidade da luz espalhada, seja utilização de fibra óptica ou uma câmera de vídeo.

No primeiro caso, temos um prisma A que é utilizado para injetar a energia no guia e um outro prisma B que é colocado na direção de propagação [2](figura I.3). Os prismas são colocados a uma distancia AB como demonstrado na figura I.3.

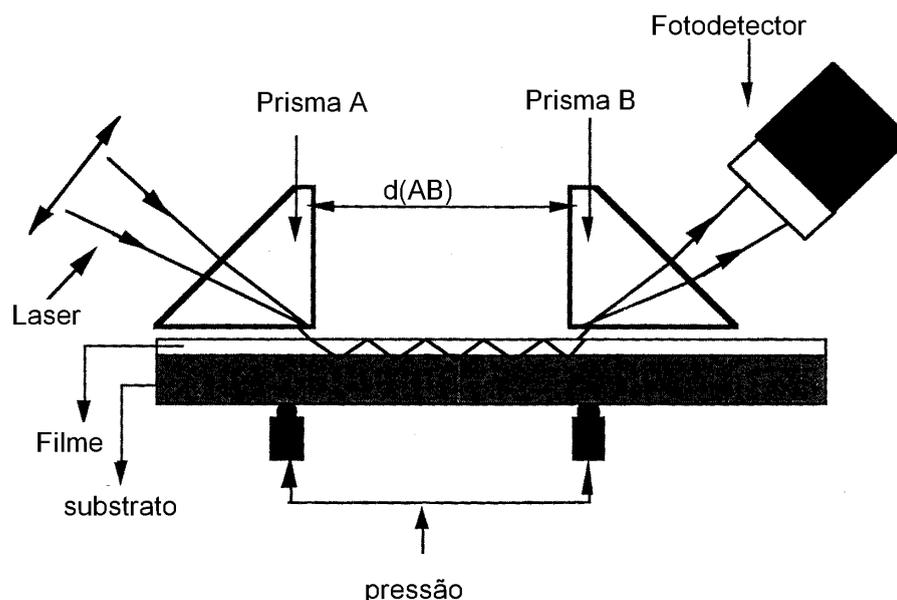


Figura I.3. Medida dos coeficientes de atenuação usando dois prismas.

As perdas no guia são então calculadas a partir da variação da intensidade (desacoplada pelo prisma B) em função da distancia $d(AB)$. A determinação das intensidades acopladas e desacopladas é muito delicada.

O segundo método a ser descrito, apresenta-se mais simples, foi desenvolvido por Tiefenthaler et al[2]. Esta técnica utiliza a variação do espalhamento Rayleigh ao longo da propagação. A medida neste caso é realizada mediante utilização de uma fibra óptica conectada a um detector, figura 4.

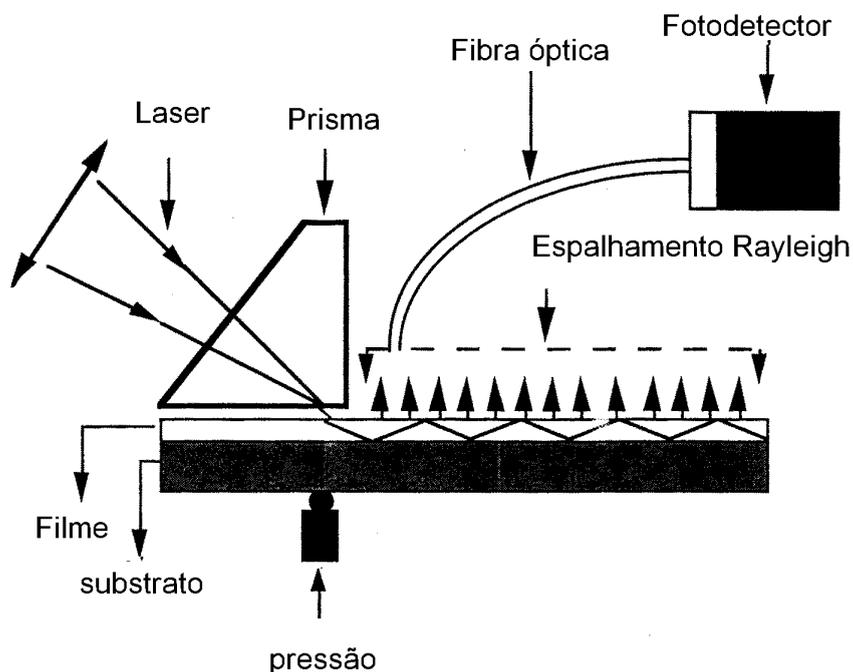


Figura I.4. Medida do coeficiente de atenuação através do espalhamento Rayleigh.

No caso de um guia homogêneo, as propriedades de difusão não são em função de x ; a intensidade de luz espalhada (I_{esp}) é proporcional à intensidade de luz transportada pelo modo guiado em determinado ponto x . Nestas condições, o coeficiente de atenuação é dado pela relação:

$$a[dB/cm] = -\left(\frac{10}{\Delta x}\right) \log \left[\frac{I_{esp}(x + \Delta x)}{I_{esp}} \right] \quad [5]$$

A intensidade da luz espalhada pode ainda ser medida através do registro da linha de propagação por uma câmera de vídeo posicionada a 90° , em relação a linha de propagação, figura I.5. A câmera é conectada a uma placa de vídeo de um computador, equipado com um programa de análise de imagem.

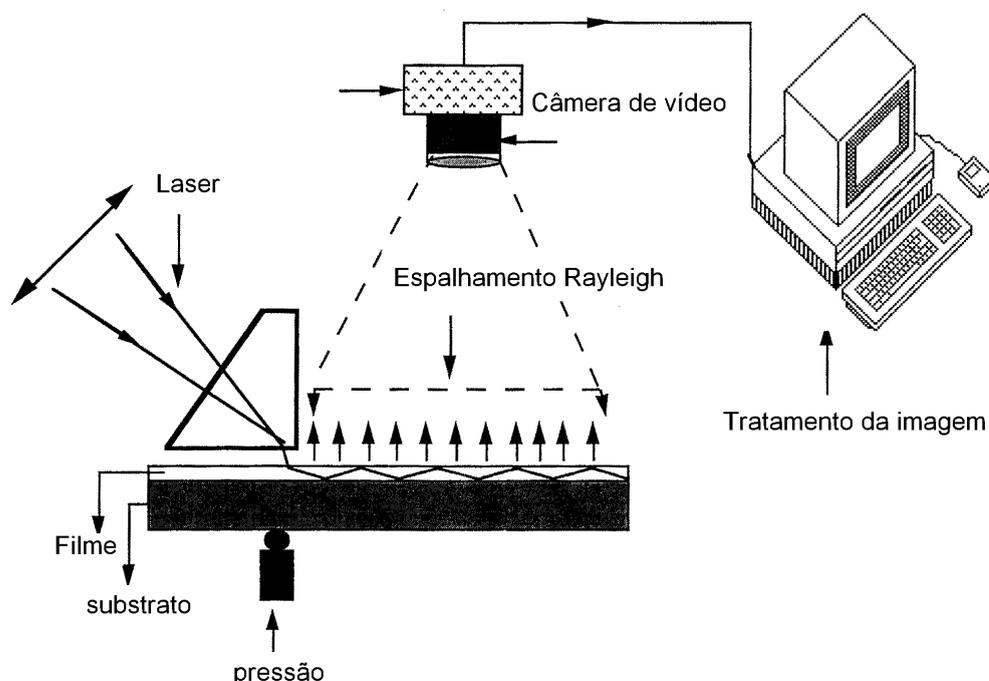


Figura I.5. Medida do coeficiente de atenuação através do espalhamento Rayleigh.

I.3-Referencias Bibliográficas

- [1] RONCHIN, S. "Caratterizzazione di guide d'onda planari $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: Er^{3+} prodotte per rf-sputtering", Tesi di Láurea in Física, Università Degli Studi di Padova, 1997.
- [2] BAHTAT, A. "Elaboration et etude spectroscopique de couches minces de TiO_2 optiquement guidantes: role du dopage par les ions Eu^{3+} e Er^{3+} ", These de Doctorat, 1996.

Apêndice II

I.1-Espectroscopia de Correlação de Fótons- PCS

As técnicas de espalhamento permitem a obtenção de informações em meios desorganizados, ou seja em meios que não apresentam uma estrutura apresentando ordem a longa distância e que podem portanto ser estudados por técnicas de difração por exemplo. Desta forma as técnicas de espalhamento são muito importantes no estudo da estrutura e evolução de agregados moleculares como os deste trabalho.

O objetivo central de uma experiência de espalhamento é o da caracterização da estrutura e organização de partículas ou agregados dispersos num meio homogêneo. Em função da escala e da natureza do material pode-se utilizar espalhamento de luz visível, espalhamento de raios x ou de nêutrons a baixo ângulo, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela II.1- dimensões e grandezas acessíveis pelas diferentes técnicas de espalhamento (Rg- raio de giro; ξ - distância de correlação; Df- dimensão fractal; Rh- raio hidrodinâmico)

técnica	tamanhos característicos	grandezas acessíveis
Espalhamento de Luz	300-1500Å	Rg, ξ , Df
Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos	10-1000Å	Rg, ξ , Df
Espalhamento de raios X a baixos ângulos	5-200Å	Rg, ξ , Df
Espalhamento Quasi-Elastico de Luz	20-1000Å	Rh

Na técnica de Espalhamento de Nêutrons a Baixos ângulos, os nêutrons interagem com os núcleos de certos átomos presentes no meio.

Considera-se a densidade do vetor de espalhamento e as flutuações destas distâncias que permitem o estudo estrutural.

O Espalhamento de Raios X a baixos ângulos determina as variações em densidade eletrônica no meio. É a técnica mais indicada, portanto em sistemas envolvendo elementos mais pesados (possuindo mais elétrons).

O espalhamento de luz permite o estudo de materiais através de basicamente duas técnicas distintas. O Espalhamento "estático" ou "espalhamento elástico de luz", complementar ao estudo do espalhamento de raios x, consiste no estudo da variação angular da intensidade espalhada de mesma frequência da radiação incidente.

O espalhamento dinâmico envolve a detecção de radiação com frequência diferente da radiação incidente. Atribui-se a origem deste campo de estudo ao trabalho de Leo Brillouin de 1914, descrevendo teóricamente a observação da distribuição de frequências da luz espalhada pela flutuação na densidade de um corpo excitado termicamente. Brillouin previu o que hoje conhecemos como dublete de Brillouin ou seja o dublete que ocorre simetricamente em relação a radiação incidente com frequência ω proporcional a velocidade do som no meio (v_s) e ao comprimento do vetor de propagação da flutuação de densidade \vec{q} .

$$\mathbf{w} = \pm v_s \vec{q} \quad (1)$$

O vetor de propagação \vec{q} é relacionado com o comprimento de onda da luz no meio (λ) e o ângulo de espalhamento (θ):

$$\vec{q} = \frac{4\mathbf{p}}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

Se uma varredura é realizada em \vec{q} (variando-se o ângulo de observação da luz espalhada) o dublete devido a flutuação será observado. A primeira observação experimental foi feita por Gross, estudando líquidos. Além do dublete Gross observou uma linha central, com frequência igual à da

luz incidente e que Landau e Placzek atribuíram a flutuações de densidade produzidas por flutuações de entropia à pressão constante que não apresentam propagação. De acordo com Landau e Placzek o dublete de Brillouin seria devido a flutuações da pressão a entropia constante ("ondas de som adiabáticas"). A partir de sua teoria os autores definiram o que hoje conhecemos por razão de Landau-Placzek que relaciona a intensidade de luz espalhada com frequência igual a da radiação incidente (I_c) e a intensidade da luz espalhada no dublete (I_d):

$$\frac{I_c}{I_d} = \frac{C_p - C_v}{C_v} \quad (3)$$

Onde C_p e C_v são respectivamente as capacidades caloríficas a pressão constante e a volume constante. A largura espectral dos dubletes vai depender do coeficiente de atenuação do som e a largura da linha central vai depender da difusividade térmica.

As dificuldades que impediram o rápido desenvolvimento destes estudos se deveram principalmente a dificuldades experimentais de observação desta luz espalhada. Foram estas mesmas dificuldades que impediram o desenvolvimento do espalhamento Raman que envolve

a detecção de frequências maiores que aquelas do espalhamento dinâmico.

Somente nos anos 60 com desenvolvimento de fontes monocromáticas (lasers) e da utilização de tubos fotomultiplicadores na detecção do sinal é que o espalhamento dinâmico (e também o espalhamento Raman) puderam se desenvolver. Hoje com fontes bastante estáveis e a utilização de interferômetros de Fabry-Perot pode-se medir deslocamentos de frequências da ordem de MHz (10^{-3} - 10^{-4} cm^{-1}). As técnicas interferométricas são hoje aplicadas nos mais variados campos no estudo, por exemplo, de relaxação estrutural em polímeros, propagação do som em materiais como fibras e cristais líquidos, reorientação de moléculas em líquidos e polímeros, fenômenos fora do equilíbrio, entre muitos outros [8].

Em 1964 Pecora previu um alargamento de linha na luz espalhada por soluções de macromoléculas e que este alargamento deveria conter

informações sobre a difusão das macromoléculas no meio. O deslocamento de frequência em relação à radiação incidente seria muito pequeno e não poderia ser medido mesmo com o melhor interferômetro de Fabry-Perot.

Em 1955 Forrester, Gudmunsen e Johnson propuseram uma maneira alternativa à espectroscopia de alta-resolução para a medida de pequenos deslocamentos de frequência- o chamado "optical-beating" ou batimento óptico. Estes autores colocaram uma lâmpada de mercúrio num campo magnético. A luz emitida pela lâmpada continha agora a contribuição dos componentes Zeeman dos níveis eletrônicos do Hg desdobrados pelo campo e cuja separação é da ordem de 10^{10} Hz. Ao invés de tentarem separar os componentes com um monocromador convencional os autores observaram o sinal detectado diretamente por um tubo fotomultiplicador. Os componentes Zeeman interagem entre si produzindo uma oscilação na saída do tubo fotomultiplicador na frequência de 10^{10} Hz. A precariedade dos equipamentos utilizados naquela época (1955) fez com que a relação sinal-ruído fosse bastante pobre o que impediu a utilização plena da técnica.

Variações da técnica proposta por Forrester foram utilizadas nos anos 60 para a confirmação da previsão de Pecora. Cummins, Knable e Yeh mediram desta forma o coeficiente de difusão de esferas de latex dispersas em água. O desenvolvimento nos anos 60 e 70 se deram principalmente na aplicação de funções de correlação ao sinal detectado. Novos termos surgiram para descrever a técnica como "espectroscopia de flutuação de intensidade" ou "espectroscopia de correlação de fótons" (PCS, do inglês "photon correlation spectroscopy"). Este último termo tem implícita no nome, a utilização de técnicas digitais para a medida das flutuações de intensidade no detetor. Os "autocorreladores digitais" contam repetidamente o número de fótons que chegam no detetor num dado intervalo de tempo e computam a função de autocorrelação que será então utilizada para se obter informações como o coeficiente de difusão.

As técnicas de correlação digital melhoram muito a relação sinal-ruído em experimentos de espalhamento dinâmico de luz e são utilizadas hoje na maior parte dos trabalhos na área, sendo possível a medida de deslocamentos de frequência na faixa de 1 a 10^6 Hz. Ainda se utiliza o termo mais antigo de "Espalhamento Quasi-elástico de Luz" mas seguindo Pecora,

adotaremos nesta tese o termo "Espectroscopia de Correlação de Fótons" utilizando o acrônimo PCS vindo do nome inglês da técnica.

A escala de tempo envolvida em estudos de técnicas de correlação de fótons correspondem em escala molecular a fenômenos de longa distância e tempos relativamente longos. Portanto estas técnicas se adaptam perfeitamente para a medida de constantes dinâmicas associadas com sistemas particulados e macromoleculares como difusão (translacional, rotacional e intramolecular) em soluções e suspensões diluídas e efeitos de interação entre as espécies em sistemas mais concentrados. O leitor interessado no imenso potencial da técnica e suas variações para as mais variadas aplicações é remetido para a referência de Pecora.

Assim a técnica é muito interessante para a medida de tamanhos de partículas submicrométricas suspensas num meio líquido. Basicamente a suspensão é iluminada por um feixe de luz e a intensidade de luz espalhada é medida em função do tempo.

As partículas suspensas difundem no meio líquido de maneira aleatória devido a colisões com moléculas do solvente, num movimento conhecido por movimento Browniano. Assim, quando esta suspensão for iluminada por um feixe de luz coerente a intensidade espalhada numa determinada direção irá flutuar devido à flutuação na posição das partículas responsáveis pelo espalhamento. A dependência temporal destas flutuações em intensidade pode ser relacionada ao coeficiente de difusão das partículas no meio e conseqüentemente ao seu tamanho através da Equação de Stokes-Einstein. O livro de Pecora traz os detalhes e limitações da teoria

A função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, medida pelo equipamento é definida pelo produto da intensidade luz no detector num instante t pela intensidade num instante $t+\tau$.

$$G^{(2)}(\mathbf{t}) = \langle I(t)I(t+\mathbf{t}) \rangle \quad (4)$$

O símbolo $\langle \rangle$ indica uma soma tomada para diferentes tempos t .

Normalmente esta função é expressa em termos da função normalizada de autocorrelação de primeira ordem do campo elétrico da luz espalhada, $g^{(1)}(\tau)$:

$$G^{(2)}(\mathbf{t}) = B \left(1 + \beta |g^{(1)}(\mathbf{t})|^2 \right) \quad (5)$$

Para $\tau \rightarrow \infty$

$$G^{(2)}(\infty) = \langle I(t) \rangle^2 \quad (6)$$

que é o quadrado da média da intensidade espalhada e que equivale a linha de base B da função de autocorrelação. β é uma constante do instrumento ($0 < \beta < 1$).

Para suspensões de partículas com tamanho uniforme $g^{(1)}(\tau)$ é uma função de decaimento exponencial do tipo

$$g^{(1)}(\mathbf{t}) = e^{-\Gamma t} \quad (7)$$

A constante de decaimento Γ , cujo inverso é chamado tempo de relaxação, é proporcional ao coeficiente de difusão D_t

$$\Gamma = D_t \bar{q}^2 \quad (8)$$

\bar{q} é o vetor de onda da luz espalhada, que depende do comprimento de onda da luz incidente (λ_0), do índice de refração do solvente (n) e do ângulo de espalhamento (θ)

$$\bar{q} = \frac{4pn}{I_0} \text{sen}\left(\frac{q}{2}\right) \quad (9)$$

Se não há interação entre as partículas difundindo no meio o coeficiente de difusão das partículas individuais pode ser determinado pelas equações acima. Se o meio é Newtoniano e as partículas são esferas, D_t pode ser relacionado com o raio hidrodinâmico R através da equação de Stokes-Einstein

$$R = \frac{kT}{6\pi\eta D_t} \quad (10)$$

O raio hidrodinâmico R corresponde ao raio de uma esfera equivalente num meio de viscosidade η . k é a constante de Boltzmann e T a temperatura (em Kelvins).

Portanto o tamanho das partículas numa suspensão monodispersa pode ser obtido da função de autocorrelação medida experimentalmente.

Se a suspensão é polidispersa a conversão de dados de autocorrelação para distribuição de tamanhos de partículas é um problema de difícil solução. $g^{(1)}(\tau)$ será dada por uma soma de funções exponenciais, cada uma correspondendo a diferentes difusividades das partículas com constantes de decaimento Γ_i :

$$g^{(1)}(\mathbf{t}) = \sum_i F_i e^{-\Gamma_i t} \quad (11)$$

onde F_i é a amplitude correspondendo a constante de decaimento Γ_i . Para uma distribuição de decaimentos podemos escrever

$$g^{(1)}(\mathbf{t}) = \int_0^{\infty} F(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (12)$$

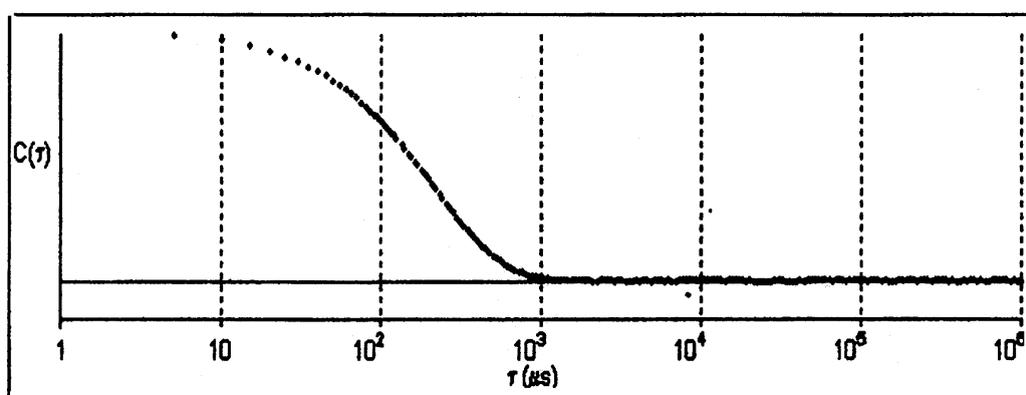
onde $F(\Gamma)$ é a distribuição normalizada de constantes de decaimento que deve ser determinada. Cada equipamento usa um algoritmo diferente para

esta resolução. Em alguns $g^{(1)}(\tau)$ e $F(\Gamma)$ são relacionadas por uma transformação de Laplace com um ajuste de quadrados mínimos.

Se as distribuições de tamanho são unimodais $F(\Gamma)$ tem a forma de uma gaussiana e uma análise cumulantes pode ser empregada. Assim $\ln(g^{(1)}(\tau))$ (que no caso de uma amostra monodispersa é uma função linear) é ajustada com funções quadráticas ou cúbicas de τ . A vantagem deste método está ligada a rapidez e precisão dos resultados com grande confiabilidade estatística [11]

Uma revisão dos algoritmos possíveis é feita por Stock and Ray [11]

A figura I.1. abaixo mostra os resultados obtidos no equipamento existente no Instituto de Química- UNESP (Brookhaven, laser em 543nm, fotomultiplicador como detector), para uma suspensão de esferas de látex (diâmetro médio de 90nm).



Função de Correlação

Figura I.1. Autofunção de correlação do sistema coloidal contendo esferas de látex.

I.2-Referências Bibliográficas

- [1] BRILLOUIN, L. *C.R.Acad.Sci.* v.158, p.1331, 1914.
- [2] BRILLOUIN, L. *Ann.Phys.*, v.17, p.88, 1922.
- [3] GROSS, E. *Nature*, v.126, p.201, 1930; v.129, p.722, 1932.
- [4] LANDAU, L.D.AND PLACZEK, G. *Phys.Z.Sowjetunion*, v. 5, p.197, 1934.
- [5] PECORA, R. *J.Chem.Phys* , v.40, p.1604, 1964.
- [6] FORRESTER, A.T.; GUDMUNDSEN R.A. AND JOHNSON, P.O. *Phys.Rev.*, v.99, p.1691, 1955.
- [7] CUMMINS, H.Z.; KNABLE, N.AND YEH, Y. *Phys.Rev.Lett.* v.12, p.150, 1964.
- [8] PECORA, R. *Dynamic Light Scattering, Applications of Photon Correlation Spectroscopy.* New York: Plenum Press, 1985.
- [9] DAHNEKE, B.E. *Measurement of Suspended Particles by Dynamic Light Scattering.* New York: Wiley-Interscience, 1983.
- [10] STEPANEK, P.; KONAK, C. *Adv.Colloid Interface Sci.*, v.21, p.195, 1984.
- [11] Stock, R.S.and Ray, W.H. *J.Polim.Sci.:Polym.Phys.Edit.*, v.23, p.1393, 1985.
- [12] CHAUMONT, D. "Light Scattering: theories and application to materials science"- Curso oferecido no período de 14/04 a 17/05 de 1998 no IQ-UNESP, Araraquara.

Apêndice III

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado líquido e sólido

Aspectos Fundamentais da RMN

Todo sinal de RMN pode ser descrito como um somatório de vários Hamiltonianos (Equação 1)[1].

$$H = H_Z + H_{CS} + H_{SC} + H_Q + H_D \quad (1)$$

onde H_Z é a interação de Zeeman, H_{CS} é função do ambiente químico ao redor do núcleo frente à isotropia do sistema, e H_{SC} e H_Q correspondem às interações spin-spin e quadrupolares e H_D são as interações dipolares.

Interação de Zeeman

Quando um núcleo atômico é colocado em um campo magnético estático, B_0 , o núcleo tende a se alinhar com o campo externo aplicado. Essa interação é conhecida como interação de Zeeman, H_Z , descrita pelo Hamiltoniano da Equação 2,

$$H = -\gamma \frac{h}{2\pi} B_0 I_z \quad (2)$$

onde γ é a constante giromagnética, h a constante de Planck, B_0 campo magnético externo e I_z é o vetor spin na direção z.

A interação de Zeeman ocorre somente com núcleos que possuem número de spin, 1, maior do que zero e produz $2I + 1$ níveis de energia, com separação igual a frequência de Larmor.

A frequência de precessão, ν , ou frequência de Larmor, é função da força do campo magnético B_0 sentido pelo núcleo e da constante giromagnética do núcleo γ (Equação 3).

$$\nu = \gamma \cdot \frac{B_0}{2\pi} \quad (3)$$

Se um pulso de rf é aplicado ao longo do eixo x, na frequência de Larmor, isto equivale a aplicação de um campo magnético estático (B_1) ao longo do eixo x' no sistema de coordenadas rotatórias. Como a magnetização líquida M_0 é percebida parada neste sistema, o efeito da aplicação de um campo magnético constante ao longo de x' , seria a rotação de M_0 em uma direção próxima a x' , no sentido horário, com frequência (ν), dado pela Equação 4:

$$\mathbf{n} = \mathbf{g} \cdot \frac{\overline{B_1}}{2\mathbf{p}} \quad (4)$$

Assim, se um pulso é aplicado por t segundos, então M_0 , será inclinado de um ângulo θ , dado pela Equação 5:

$$\mathbf{q} = \mathbf{g} \cdot \frac{\overline{B_1}}{2\mathbf{p}} \quad (5)$$

Este efeito é mostrado na Figura III.1. A inclinação de M_0 , de um ângulo θ gera um componente no eixo y' que é dada por $M_0 \sin \theta$. Esta componente será o sinal detectado pelo equipamento

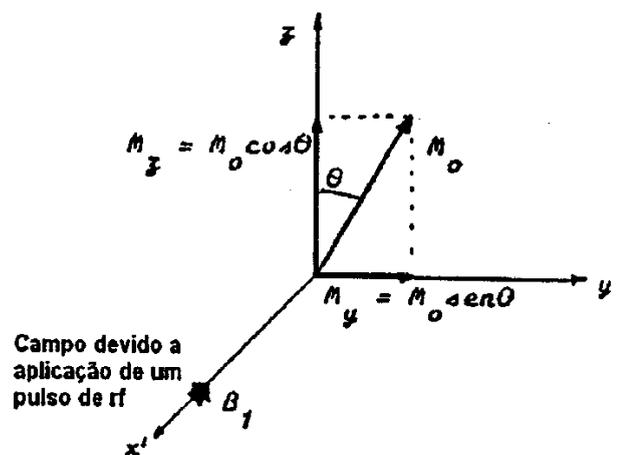


Figura III.1. Efeito da aplicação de um pulso de rf na frequência de Larmor, por t segundos, sobre o vetor magnetização M_0 . [1]

Acoplamentos Spin-Spin e Interações Quadrupolares

A interação spin-spin (H_{SC}) origina-se do acoplamento entre dois spins, através da interação entre os núcleos e os elétrons da ligação. A

magnitude dessa interação é da ordem de $0-10^2\text{Hz}$, e ocorre tanto no estado sólido quanto em solução.

A interação quadrupolar (H_Q) resulta do acoplamento dipolar com um núcleo que apresenta número quântico de spin maior do que $1/2$, e que portanto possui um gradiente de campo elétrico. A magnitude desta interação pode alcançar valores da ordem de 10^9 Hz .

Interações do Deslocamento Químico

A ocorrência de sinais em diferentes frequências para um mesmo nuclídeo é uma indicação de que o campo magnético sentido pelo núcleo, é dependente do ambiente químico a sua volta e devido à presença dos elétrons. Este fenômeno, denominado diamagnetismo, é devido às correntes induzidas pelo campo aplicado B_0 sobre os elétrons de ligação, que criam um campo magnético que se opõe a esse campo e faz com que campo magnético B' , efetivamente experimentado pelos núcleos presentes na amostra, seja inferior ao campo aplicado B_0 . A constante de proporcionalidade σ que correlaciona B_0 e B' denomina-se constante de proteção magnética ou constante de blindagem (Equação 6), e está presente tanto em solução quanto no estado sólido.

$$\vec{B}' = -\sigma \vec{B}_0 \quad (6)$$

O Hamiltoniano que descreve a interação dos elétrons de ligação com o campo magnético aplicado, denominada interação de deslocamento químico, está mostrada na Equação 7. Por ser muito sensível a mudanças no ambiente químico do núcleo é uma das informações mais valiosas de um experimento de RMN.

$$H_{CS} = \mathbf{g} \frac{h}{2\mathbf{p}} \mathbf{I} B_0 \mathbf{S} \quad (7)$$

A constante σ é dependente da orientação dos eixos moleculares em relação ao B_0 . Em solução, os movimentos brownianos da amostra fornecem

um valor isotrópico para a constante de proteção. No estado sólido, por outro lado, o valor do deslocamento químico também é característico do ambiente magnético de cada núcleo, porém como se trata de um sistema rígido, as várias orientações possíveis do vetor magnetização em relação ao campo externo B_0 não são observadas no seu valor médio, ou seja, são observados os vários deslocamentos químicos anisotrópicos, em função da posição do núcleo em observação em relação com o campo magnético aplicado. Na Figura III.2 estão ilustrados os formatos de um sinal de RMN de um grupo funcional específico orientado perpendicularmente (III.2-a) ou paralelamente (III.2.b) em relação ao campo B_0 . Assim, para a maioria das amostras, a distribuição ao acaso em todas as orientações de todas as moléculas irá produzir um sinal muito largo, que contém o conjunto de todas as orientações possíveis (III.2-c) [1,2].

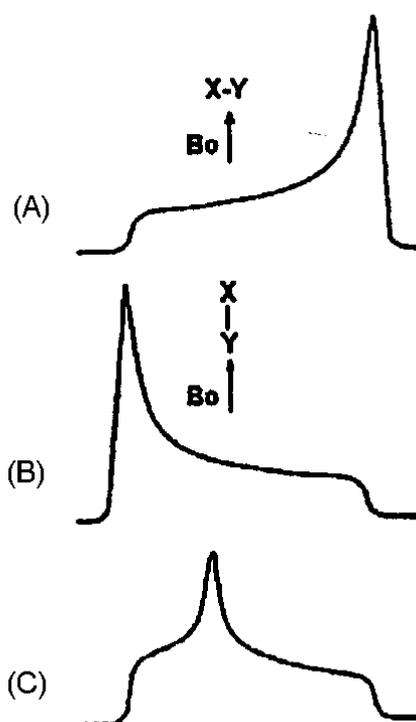


Figura III.2. Representação esquemática de um sinal de RMN¹³C de um único cristal contendo o grupo funcional X-Y, orientado: (A) perpendicularmente ao campo externo B_0 ; (B) paralelamente ao campo externo B_0 e (C) representa o espectro de RMN da amostra policristalina, que possui distribuição de orientações ao acaso, e gera o padrão de anisotropia de deslocamento químico para essa amostra[1,2].

Interações Dipolo-Dipolo

Em geral, não é possível observar em sólidos os efeitos devidos a anisotropia do deslocamento químico, descrito anteriormente, pois estes são obscurecidos pelas interações dipolo-dipolo ou acoplamentos dipolares, que alargam muito os sinais anisotrópicos. O acoplamento dipolar é o acoplamento direto de dois núcleos magnéticos através do espaço e é dependente da distância internuclear, do tensor acoplamento dipolar, das razões giromagnéticas dos núcleos e do ângulo que o tensor de acoplamento dipolar faz com o campo magnético externo. Entretanto, esta interação decresce rapidamente com a distância internuclear (r), sendo importante apenas para núcleos diretamente ligados ou núcleos espacialmente bem próximos²⁷.

A interação dipolo-dipolo para um par de núcleos não equivalentes, como o ^1H e o ^{13}C , pode ser descrita pela Equação 8.

$$H_d = \frac{\mathbf{g}_C \mathbf{g}_H}{r^3} \left(\frac{h}{2\mathbf{p}} \right)^2 \hat{D} \quad (8)$$

Como o tensor acoplamento dipolar, D , contém o termo $(3\cos^2\theta-1)$, esta interação é dependente também da orientação da molécula. Em solução, devido aos movimentos brownianos rápidos, o termo $(3\cos^2\theta-1)$ é integrado para todos os ângulos possíveis, ocasionando numa resultante nula. No sólido, as moléculas apresentam orientações preferenciais em relação ao B_0 , e dessa forma a constante de acoplamento dipolar não é totalmente anulada. Esta interação é a principal causa do alargamento do sinal de RMN em um sólido, e este acoplamento pode alcançar valores da ordem de 10^5 Hz.

No estado sólido, ocorre a diminuição dos movimentos moleculares que, em solução, permitem na maior parte dos casos considerar como zero as interações entre os dipolos nucleares. Assim como as constantes de

acoplamento escalares, da ordem de hertz, são os fatores determinantes dos desdobramentos observados nos espectros de RMN de moléculas em solução, os acoplamentos devidos às interações dipolares, da ordem de kHz, são as interações que dominam os espectros de RMN de amostras no estado sólido.

Algumas Técnicas Avançadas de RMN de uma dimensão e bidimensionais

Espectros Desacoplados (Decoupled Spectra): irradiação em específicas frequências durante a aquisição de sinal removendo o acoplamento com outros núcleos.

DEPT (Distortionless Enhancement of NMR Signals by Polarization Transfer): um procedimento o qual aumenta as intensidades dos sinais de ^{13}C e também fornece informação sobre o número de prótons ligados. Carbonos quaternários não são observados. O pulso de 135° resulta em sinal positivo para grupos CH e CH_3 e sinal negativo para grupo CH_2 . O pulso em 90° resulta em sinal positivo para grupos CH e sinais nulos para grupos CH_2 e CH_3 . O pulso em 45° resulta em sinais positivos para grupos CH, CH_2 e CH_3 .

INEPT (Intensive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer): trata-se de um precursor do DEPT que gera resultados similares.

NOE (Nuclear Overhauser Effect): é realizado com irradiação em específica frequência antes da aquisição do sinal aumentando a intensidade de núcleos próximos. Os núcleos vizinhos induzem a relaxação, a qual leva ao aumento do sinal através de interações dipolo-dipolo. O efeito usualmente diminui em função de $1/r^6$.

Técnicas Bidimensionais

NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy): trata-se da versão bidimensional do experimento de NOE produzindo uma visualização de todos os átomos que estão próximos no espaço. A diagonal e a projeção sobre cada eixo são os espectros em uma dimensão. Os picos fora da diagonal indicam a presença da intensificação “Overhauser” entre pares de prótons.

COSY (Correlated Spectroscopy): um experimento bidimensional que produz uma visualização de todos os prótons que estão acoplados. A diagonal e a projeção sobre cada eixo são os espectros em uma dimensão. Os picos que estão fora da diagonal indicam a presença de acoplamento entre pares de prótons.

SECSY (Spin Echo Spectroscopy): técnica que permite a mesma informação que o procedimento COSY, mas com a diferença no formato de apresentação.

RMN bidimensional “J-Resolved”: uma técnica bidimensional que resulta no espectro normal projetado sobre um dos eixos e acoplamento projetado sobre o outro eixo.

HETCOR (Heteronuclear Shift Correlation): o experimento que correlaciona o espectro de ^{13}C em um eixo e o espectro de ^1H sobre o outro eixo. Picos cruzados indicam conectividade C-H.

INADEQUATE (Incredible Natural Abundance Doublé Quantum Transfer Experiment): procedimento usado para diretamente obter conectividades entre C-C e , ultimamente, o esqueleto de carbono de uma molécula.

INSIPID (Inadequate Sensitivity Improvement by Proton Indirect Detection): uma detecção inversa do experimento INADEQUATE que reduz drasticamente o tempo de aquisição.

Referências Bibliográficas

- [1] GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C. Ressonância Magnética Nuclear, Fundamentos de Aplicações, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [2] AGUIAR, M.R.M.P.; GEMAL, AL.; SIL, R.A.S.S, Química Nova, v.22, n.4, p.553, 1999.

Apêndice IV

Processo de deposição Spin-coating

O processo de deposição conhecido como “spin-coating” pode ser dividido em quatro estágios .

Estágio1:

O primeiro estágio é a deposição do fluido sobre o substrato. A aplicação pode ser automatizada ou dosada manualmente sobre a superfície levemente em movimento ou estacionária. Em ambos os casos exigem-se uma superfície limpa e um bom molhamento.

Usualmente neste estágio se utiliza um substancial excesso do material a ser depositado.

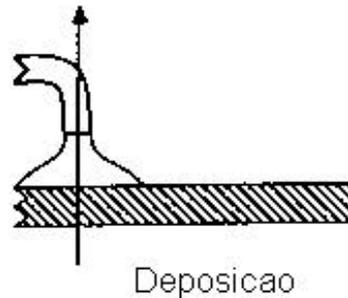


Figura IV.1. Primeiro estágio.

Estágio2:

No segundo estágio o substrato é acelerado até a velocidade final de rotação desejada. Este estágio (spin-up) é caracterizado pela expulsão agressiva do fluido da superfície do substrato por um movimento rotacional. A velocidade de rotação (rpm) é aumentada de maneira que a força centrífuga distribui o depósito em toda superfície. Devido ao deslocamento inicial do fluido na superfície do substrato, espirais podem brevemente estar presentes durante este estágio. Como resultado do movimento em espiral, criado pela inércia no topo da camada de fluido enquanto o substrato segue rodando cada vez mais rápido e rápido.

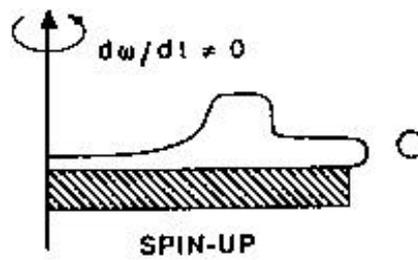


Figura IV.2. Segundo estágio.

Estágio3:

No terceiro estágio o substrato é mantido a velocidade de rotação constante (spin-off) e a viscosidade domina o comportamento de diminuição da espessura e a uniformidade da camada depositada. Como a espessura da solução varia com o tempo, é possível às vezes observar o depósito através de uma série de cores de interferência, como arco íris. Se a solução contém uma razoável quantidade de solventes voláteis, então estes podem aparecer como anéis coloridos que são eliminados à medida que a espessura vai diminuindo.

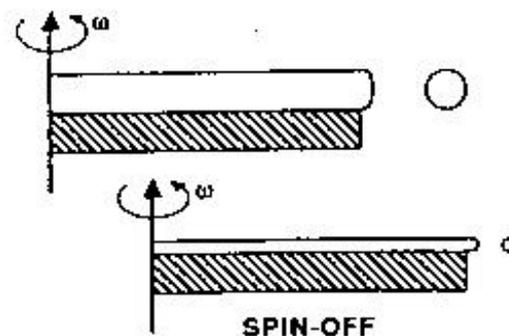


Figura IV.3. Terceiro estágio.

Na figura IV.3. a perda de massa é representada pelo círculo, que diminui após o referente estágio.

Estágio4:

No quarto estágio o substrato ainda é mantido a velocidade de rotação constante e a evaporação do solvente domina o comportamento de diminuição da espessura do depósito. A espessura do filme alcança um ponto onde os efeitos de viscosidade produzem somente um pequeno fluxo de fluido. A transição para este estágio final depende da volatilidade do solvente, uma vez que a taxa de fluxo é calibrada em relação à taxa de evaporação. Assim que a evaporação de voláteis se torna o processo dominante, o depósito tende a “gel”. Neste ponto, a viscosidade da solução remanescente aumentará devido a remoção dos solventes do depósito.

A dependência da espessura do filme com a velocidade de spin e viscosidade e sua relação com a taxa de evaporação foi quantificada por

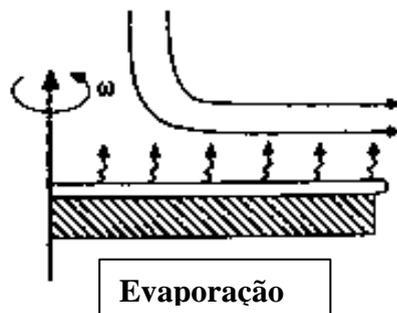


Figura IV.4. Quarto estágio.

Em geral é desejável que exista um controle de umidade e temperatura no ambiente onde é realizado o depósito, uma vez que alguns dos parâmetros citados como viscosidade e pressão de vapor vão depender dessas condições ambientais. Além disso, alguns defeitos aparecem comumente nos filmes depositados por spin coating:

“Cometas”: Ocorrem quando partículas sólidas de área relativamente grande impedem o fluxo normal da solução ou sol no disco ou substrato em movimento. A presença de cometas podem ser reduzida ou eliminada pelo trabalho de limpeza do ambiente (trabalhar em sala limpa, livre de poeira) e por filtração das soluções. A figura 1 apresenta um exemplo de foto obtida da observação sob microscópio óptico de um filme de PZT obtido sobre

silício[ref]. As diferentes cores (interferência) indicam espessuras distintas do depósito em diferentes pontos.

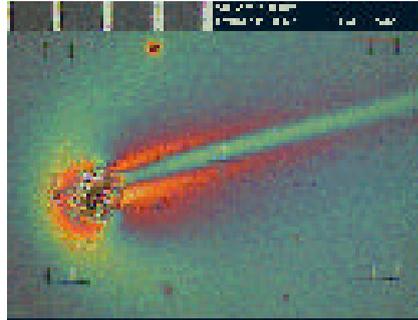


Figura IV.5. Filme de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sobre silício preparado por sol-gel, usando spin coating, 1000rpm, espessura 300nm [1].

Estrias: são linhas orientadas radialmente de variação de espessura sobre o substrato contendo depósito, correspondendo à direção preferencial de fluxo de fluido durante o ciclo de spin. Tais anomalias indesejáveis ocorrem principalmente devido à tensão superficial gerada durante a eliminação de solventes; por exemplo, a evaporação precoce de solventes mais leves podem causar um enriquecimento de água e/ou solventes menos voláteis na superfície da camada. Sob estas circunstâncias, a tensão superficial mais elevada pode levar a secagem do material em intervalos regulares. A evaporação irregular causa o efeito da “estrias”.



Figura IV.6. Efeito de estrias radiais num filmes de PZT preparado por sol-gel, usando spin coating, 3000rpm [1].

[1] BORNSIDE, *J. Imaging Technology*, v.13, p.122, 1987.