

# PELÍCULAS DE SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO DOPADAS CON NANOPARTÍCULAS Y TIERRAS RARAS OBTENIDAS POR SOL-GEL PARA GUÍAS DE ONDA.

## SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO FILMS DOPED WITH NANOPARTICLES AND RARE EARTHS OBTAINED BY SOL-GEL FOR WAVEGUIDES.

M.V. Roldán\*, N. Pellegrini y O. de Sanctis

Laboratorio de Materiales Cerámicos - Universidad Nacional de Rosario - IFIR - CONICET  
Av. Pellegrini 250 - Rosario (S2000BTP)- Argentina  
e-mail: vroldan@fceia.unr.edu.ar

La búsqueda de nuevos materiales para la preparación de películas altamente transparentes a través de todo el espectro visible para aplicaciones en comunicaciones es de gran importancia. En particular para la generación de guías de ondas dopadas con tierras raras, usadas como amplificadores ópticos, es necesario ampliar sus límites por lo que en este trabajo presentamos una forma de reforzar la intensidad de la fluorescencia por un fenómeno resonante entre el Er<sup>3+</sup> y las nanopartículas junto con el efecto dieléctrico de la matriz.

En este trabajo presentamos la preparación de films de SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO, dopados con nanopartículas y tierras raras, para producir guías de onda planas. Las nanopartículas de Ag incorporadas son preparadas por un método de reducción química en medio continuo, y aisladas del medio mediante modificadores superficiales anclados a su superficie y químicamente compatibles con la composición de la matriz elegida. Presentamos un estudio del método de preparación de las guías codopadas con Er<sup>3+</sup> y Ag<sup>0</sup> y su caracterización. Analizamos el rol de los parámetros de síntesis en las propiedades finales y comparamos con guías hechas en otras composiciones de matrices.

Palabras clave: nanopartículas, sol-gel, films delgados, guías de onda

The search of new materials for the preparation of highly transparent films throughout the complete visible spectra for communication developments is of great importance. In particular for the generation of planar waveguides doped with rare earth, used as optical amplifiers, is necessary to expand their limits. For this reason in this work we present a way to reinforce the fluorescence intensity due to a resonant phenomena between Er<sup>3+</sup> and the nanoparticles with the dielectric effect of the matrix.

In this work we present the SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO films preparation, doped with nanoparticles and rare earths to obtain planar waveguides. Ag nanoparticles were prepared by chemical reduction in a continuous media and they were isolated using surface modifiers attached to the surface who have chemical affinity with the matrix composition. We present an study of the preparation method of Er<sup>3+</sup>,Ag codoped waveguides and their characterization. We analyze the role of the synthesis parameters on the final properties and we compare this material with others waveguides made of different compositions.

Key Word: nanoparticles, sol-gel, thin films, waveguides

### I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha vuelto de suma importancia para la optoelectrónica, la búsqueda de nuevos materiales para la preparación de películas altamente transparentes a través de todo el espectro visible, desde los 500 nm y hasta el infrarrojo cercano con el objeto de obtener guías de onda.

Los vidrios con composición de óxidos de SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-MgO (SKM) resultan altamente transparentes en las regiones del espectro antes mencionadas. En particular la composición 75SiO<sub>2</sub>.15K<sub>2</sub>O.10MgO (en % molar) <sup>(1)</sup> presenta además muy bajo scattering tipo Rayleigh por lo que se convierte en un material ideal para la

fabricación de componentes ópticos como por ejemplo fibras ópticas o guías de onda.

Para la fabricación de amplificadores ópticos integrados en circuitos optoelectrónicos se propone utilizar guías de onda dopadas con Er<sup>3+</sup> que presentarían funciones similares a las análogas fibras ópticas (EDFAs) <sup>(2)</sup> también dopadas con Er<sup>3+</sup>, pero mucho más compactas y con mayor concentración de agentes activos para alcanzar así similares resultados que las fibras. Pero cuando se usan técnicas de preparación de estos materiales a partir de precursores líquidos, se genera una alta concentración de (OH)<sup>-</sup> residuales que incrementan las pérdidas ópticas debido a absorciones en el rango de las comunicaciones ópticas. Además puede reducirse la fluorescencia debido a un proceso de

\* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

scattering multifotónico y en consecuencia se requerirán mayores concentraciones de erbio.

Por otro lado, la fabricación de guías de onda dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  presenta el inconveniente de que el reforzamiento de la señal tiene un límite superior dado que a altas concentraciones de  $\text{Er}^{3+}$  se extingue este efecto debido a la aparición de interacciones ion-ion. El codopado con nanopartículas es un camino para evitar este inconveniente.

Por lo tanto el objetivo es reforzar la intensidad de la fluorescencia por un fenómeno resonante entre el  $\text{Er}^{3+}$  y las nanopartículas junto con el efecto dieléctrico de la matriz.

En este trabajo presentamos la preparación de films de  $75\text{SiO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{MgO}$  (SKM) para producir guías de onda planas por un método de síntesis a partir de precursores líquidos o sol-gel modificado. Las nanopartículas de Ag (Ag NPs) incorporadas son preparadas por un método de reducción química en medio continuo (ex-situ) y aisladas del medio mediante modificadores superficiales (MS) anclados a su superficie y químicamente compatibles con la composición de la matriz elegida. Como MS se escogió un aminosilano. Finalmente, presentamos un estudio del método de preparación y la caracterización final de las guías codopadas con  $\text{Er}^{3+}$  y Ag obtenidas. Se analizó el rol de los parámetros de síntesis en las propiedades finales y se comparó con guías hechas en otras composiciones de matrices [( $\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.09}$ )( $\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}$ ) $\text{O}_3$  (PLZT) y  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$ , (SB)].

## II. EXPERIMENTAL

### Preparación de nanopartículas de Ag

Las nanopartículas de plata (NPs) se prepararon según un método optimizado en trabajos anteriores<sup>(3)</sup>. Se preparó una solución 8 mM de  $\text{AgNO}_3$  (Fluka; 99,95%) en etanol (Merck; 99,8%). La solución se almacenó en oscuridad hasta su uso.

Separadamente se preparó una solución 25 mM de N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilentriamina (ATS) en ambiente de  $\text{N}_2$ . A continuación se mezclaron ambas soluciones y se homogeneizó. Se colocó la mezcla así obtenida en un baño de temperatura a 40 °C en reflujo en ambiente de  $\text{N}_2$  y con agitación constante por 4 horas. Al final de este procedimiento se obtuvo una solución transparente con tonalidad amarilla.

Se tomaron los espectros de absorción UV-visible de la solución con un espectrofotómetro Jasco V-530. Se hicieron imágenes de las nanopartículas obtenidas con un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Nanotec ELECTRONICA operando en modo tapping usando una punta de SiN de 0,76 N/m de constante elástica y 71 Hz de frecuencia de resonancia.

### Preparación de soluciones precursoras sol-gel

Para la preparación del material compuesto para la fabricación de las guías de onda, se eligió la técnica de sol-gel usando alcóxidos como precursores de los óxidos a obtener.

Primeramente para sintetizar el vidrio base de composición SKM, se preparó una solución de tetraetilortosilicato (TEOS; Merck, 98%) en etanol absoluto (Merck; 99,8%), se le agregó solución 0,1 M de ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Cicarelli; 99,5%). Se homogeneizó y se llevó a reflujo por 4 horas a 70 °C para realizar la pre-hidrólisis del TEOS.

Separadamente se mezcló etóxido de potasio ( $\text{K}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ ; 24wt% en etanol, Aldrich) con metóxido de magnesio ( $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{O})_2$ ; 6-10% en metanol; Aldrich) estabilizado con 3-hidroxi-2-butanona (Acetoin, Aldrich), en atmósfera de  $\text{N}_2$  y se diluyó en etanol absoluto. Luego se agregó esta última mezcla a la solución de TEOS gota a gota en atmósfera de  $\text{N}_2$ . De esta manera se obtuvo la solución madre de concentración 1 M de óxido con composición molar final  $75\text{SiO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{MgO}$  (SKM).

Para la fabricación de películas, se diluyeron todas las soluciones precursoras a una concentración final adecuada para la formación de películas libres de fisuras sobre los sustratos elegidos.

Para preparar la solución precursora de películas dopadas con  $\text{Er}^{3+}$  (SKM E5) se agregó a la solución madre una solución 0,1 M de  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9%; Aldrich) en etanol. Para preparar la solución precursora de películas dopadas con nanopartículas (SKM A1) se mezcló la solución madre SKM con una solución de las NPs concentradas y completando, para la composición co-dopada (SKM E5 A1) se agregó NPs a la solución SKM E5. Finalmente se diluyó con etanol cada solución precursora hasta obtener iguales concentraciones en óxidos para recubrir.

En la Tabla 1 se muestra la composición de todas las soluciones precursoras preparadas.

TABLA 1: COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES PRECURSORAS.

Nombre	$\text{Er}^{3+}$ [ $\text{Er}^{3+}$ ]/[SKM]	Ag Ag/SKM (V/V)
SKM	-	-
SKM E5	0,005	-
SKM A1	-	0,01
SKM E5 A1	0,005	0,01

### Preparación de las películas

Para la preparación de las películas, las soluciones precursoras se depositaron sobre sustratos de vidrio de  $\text{SiO}_2$  (cuarzo) y de wafers de Si cristalino (100) por el método de *spin-coating* en un proceso multicapas dentro de una campana de aire limpio (*clean bench*). Cada una de las soluciones precursoras se depositó por goteo sobre el correspondiente sustrato en atmósfera de  $\text{N}_2$ . El *spinning* se realizó a 2500 rpm durante 30 s. Cada sustrato recubierto fue tratado térmicamente a 200 °C durante 7 minutos para producir el denominado "secado" de las muestras. Luego se trataron a 400 °C durante 10 minutos y por último a la temperatura final elegida (500 °C) durante 10 minutos.

Para la caracterización óptica de las soluciones precursoras y de las películas obtenidas sobre sustratos

de SiO<sub>2</sub>, se realizaron espectros Uv-visible operando el espectrofotómetro en modo de transmitancia. Además, se tomaron imágenes por microscopía de fuerza atómica (AFM) operando el equipo en modo contacto, con el objetivo de ver la topografía y de medir los espesores de las mismas.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Obtención de nanopartículas de Ag

Se obtuvieron nanopartículas de plata modificadas superficialmente con el aminosilano elegido (ATS). La caracterización completa de este sistema se puede ver en el trabajo de M.V.Roldán *et al*<sup>(3)</sup>. En la preparación de NPs de Ag por este método, se determinó el tiempo óptimo de reflujo necesario para la generación de las mismas. En la Figura 1 se muestra el espectro UV-Vis de las nanopartículas en solución para distintos tiempos de reflujo, en donde puede verse que con 4 hs de reacción el rendimiento en la generación de las NPs de Ag a partir de la reducción química en medio continuo es eficiente. Esto es debido a la intensificación de la banda atribuida al plasmón de superficie en 416 nm, que es el principal indicador de la presencia de nanopartículas<sup>(4)</sup>. Para mayores tiempos de reflujo (no mostrado aquí) no hay intensificación marcada de la señal del plasmón, por lo que el tiempo de 4 hs de reflujo es el que finalmente se elige para la obtención de las mismas.

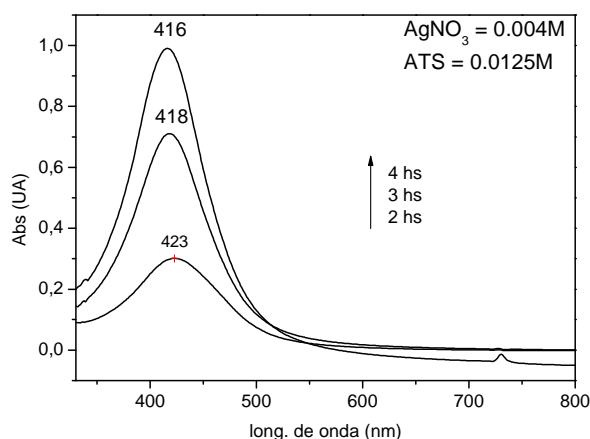


Figura 1: Espectro Uv-Vis de NPs en solución para diferentes tiempos de reflujo a 40°C.

En la Figura 2 se presenta la imagen AFM de las nanopartículas obtenidas con su correspondiente valor medio de 5,2 nm de diámetro. Se puede ver que las mismas son de forma esférica y que se corresponde esto con la señal de los plasmones obtenidos en los espectros UV-Vis.

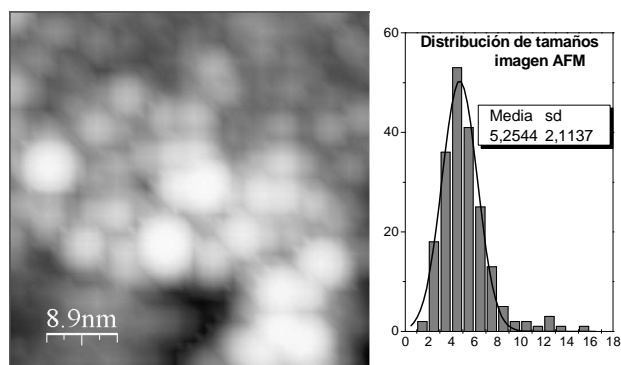


Figura 2: Imagen AFM de NPs de Ag depositadas sobre HOPG y su correspondiente distribución de tamaños donde se indican media y desvío standard.

#### Obtención de películas co-dopadas

Las soluciones precursoras obtenidas fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis. En la Figura 3 se muestran los espectros correspondientes a las mismas y se comparan con el espectro original de las nanopartículas empleadas en solución etanólica.

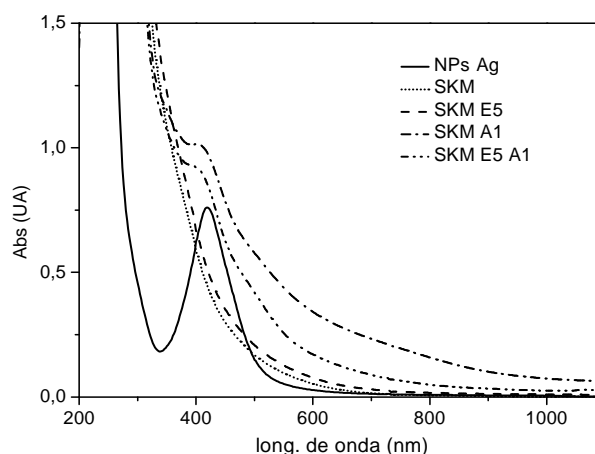


Figura 3: Espectros UV-Vis de las soluciones precursoras.

La solución de composición **SKM** presenta absorción por debajo de los 550 nm. La adición de Erblio no produce prácticamente ningún efecto sobre el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones precursoras **SKM E5**. No se observan las bandas de absorción características de los niveles del Er<sup>3+</sup>: 362, 376, 404, 486, 519 y 539 nm, aparentemente apantalladas por la fuerte absorción de la solución precursora de **SKM** por debajo de los 550 nm. Además tampoco se observa la absorción del Er<sup>3+</sup> a 974 nm, por ser de baja intensidad.

En el espectro de las nanopartículas de plata (Ag NPs) en solución se observa un máximo de absorción centrado en 420 nm correspondiente a la absorción del plasmón de superficie característico para NPs de Ag esféricas. Esta absorción aparece en los espectros de las

soluciones precursoras que contienen NPs desplazado a menores longitudes de onda debido al cambio del medio dieléctrico. Evidentemente las nanopartículas fueron incorporadas a las soluciones precursoras de composiciones **SKM** y **SKM E5**, modificando el espectro de absorción como se muestra en la figura.

Una vez depositadas las películas sobre sustratos de  $\text{SiO}_2$ , también se analizaron por espectroscopia UV-Vis. En la Figura 4 se muestran los espectros de transmisión de las mismas en donde se pueden observar bandas de interferencia por efecto de película delgada. La Figura 4 presenta suaves bandas de interferencia por película delgada en el espectro de la película de **SKM** a partir de los 250 nm. Para la película de **SKM E5**, el dopado con  $\text{Er}^{3+}$ , produce aparentemente un aumento en el índice de refracción, ya que se acentúan las diferencias entre máximos y mínimos de transmisión y el número de bandas de interferencia cambia por efecto del espesor de la película<sup>(5)</sup>. En el caso de la película de composición **SKM A1**, se observa un pico de absorción a los 411 nm que se solapa con las bandas de interferencia, indicando la presencia del material dopado con las NPs. Para el caso de la película co-dopada **SKM E5 A1**, se observa principalmente una banda muy marcada de absorción a los 418 nm correspondiente a la presencia de las NPs. Esta banda mantiene la forma típica de absorción del plasmón de superficie de nanopartículas esféricas, y solo se desplaza levemente hacia el rojo respecto de las NPs en etanol por efecto del cambio del medio dieléctrico. Esto nos está garantizando que las nanopartículas mantienen su forma e individualidad en la nueva matriz. A simple vista el color de las películas dopadas con NPs de Ag es de tonalidad amarillenta a diferencia de las de **SKM** o **SKME5** que son incoloras.

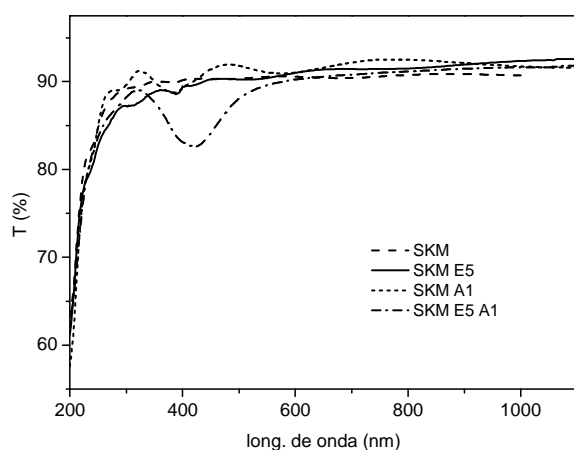


Figura 4: Espectroscopia de transmisión UV-Vis de recubrimientos depositados sobre vidrio de  $\text{SiO}_2$ .

Para la determinación del espesor de las películas depositadas se realizaron escalones a los recubrimientos depositados sobre Si mediante un lixiviado con HF al 25% y luego se hizo la adquisición del perfil generado mediante microscopia de fuerza atómica. En la Figura 5

se muestra que el espesor obtenido para una monocapa de composición **SKM** es de aproximadamente 300 nm, por lo que para obtener películas cercanas a  $1 \mu$  de espesor solo se necesitaron de 3 a 4 capas. El hecho de llegar a espesores de recubrimientos del orden de la micra en un proceso de pocas capas es de suma importancia a la hora de considerar posibles aplicaciones de estos materiales como guías de onda plana en dispositivos optoelectrónicos. Este resultado es muy relevante si lo comparamos con estudios previos obtenidos en nuestro laboratorio para películas ópticas de otras composiciones tales como PLZT o  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  fabricadas por métodos similares<sup>(6,7)</sup>. Estos espesores son alcanzados en procesos de multicapas pero debido al menor espesor de la monocapa aumenta considerablemente el número de capas necesarias con consecuentes complicaciones como aparición de fisuras en el material o una excesiva demanda de tiempo.

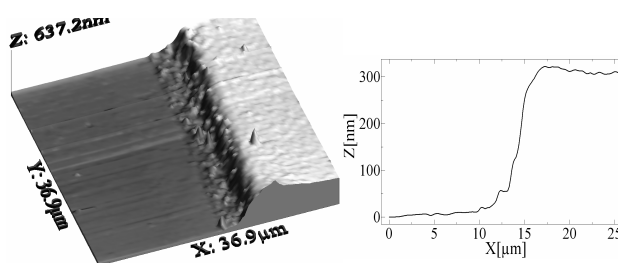


Figura 5: Imagen AFM de la topografía de una capa de composición **SKM** sobre Si, mostrando un escalón inducido para la determinación del espesor de la película.

Finalmente comparamos las propiedades ópticas obtenidas en estos recubrimientos con las de materiales de otras composiciones.

En la Figura 6 se muestran los espectros UV-Vis de películas de **PLZT** y **80SiO<sub>2</sub>-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** sobre  $\text{SiO}_2$  preparadas según se describió en trabajos anteriores<sup>(6,7)</sup>. Comparando los espectros de **PLZT** con **SKM** se observa que este último material resulta transparente en un rango más amplio de longitudes de onda desde los 250 nm hasta los 1100 nm.

En los espectros de las muestras **80SiO<sub>2</sub>-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (**SB**) se observa que el umbral de absorción se desplaza a mayores longitudes de onda con el agregado de NPs de Ag, disminuyendo el rango de transparencia, este efecto no ocurre en las muestras de **SKM**. Además, en los espectros de **SKM** dopado con NPs se observa la absorción del plasmón de superficie con mayor claridad que en los otros casos, indicando esto que las nanopartículas mantienen su integridad e individualidad en los materiales dopados más contundentemente.

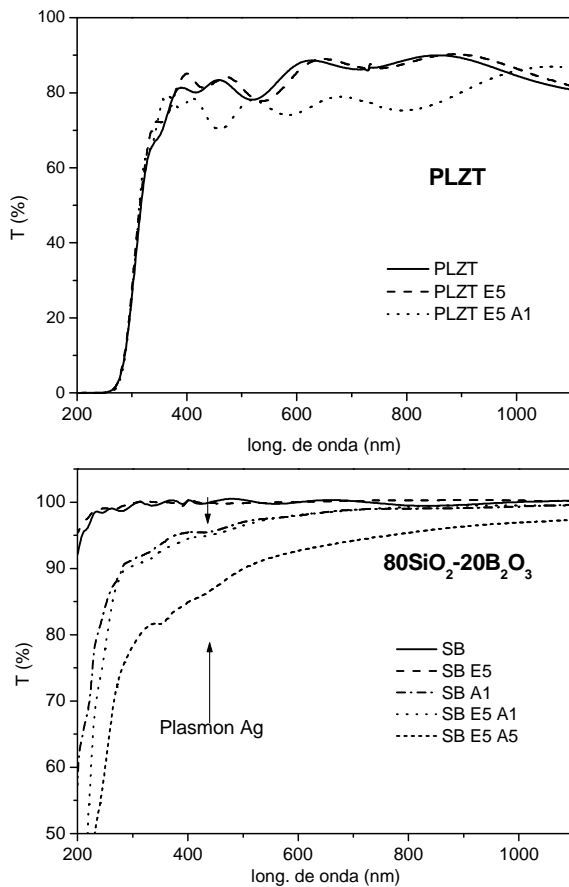


Figura 6: Espectros de transmisión UV-Vis de películas en composiciones de PLZT y SB dopadas con Er y NPs de Ag en concentraciones similares a las de SKM depositadas sobre  $\text{SiO}_2$ .

#### IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de plata esféricas con un tamaño promedio de 5,2 nm. Durante la síntesis la superficie de las NPs es recubierta por los aminosilanos. Estos compuestos orgánicos aportan la funcionalización que les da a estas NPs compatibilidad con las soluciones precursoras de sol-gel.

Se obtuvieron películas de  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-MgO}$  (SKM) de más de 1  $\mu\text{m}$  de espesor sin fisuras y en pocos pasos, a diferencia de la gran cantidad de capas que se necesitaban para obtener espesores similares en composiciones de SB o PLZT.

Se utilizó un tratamiento térmico de baja temperatura para la sinterización de las películas debido a la composición de la matriz. Esta característica es importante ya que permite combinarlas con otros materiales para distintas aplicaciones como ser en circuitos ópticos integrados.

Las películas obtenidas resultaron altamente transparentes en el rango Uv-visible (250 a 1100 nm).

Luego de la incorporación de las NPs, se observó la absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata en los espectros de las soluciones precursoras y las películas de SKM dopado, obteniéndose de este modo evidencia experimental de la estabilidad de las mismas durante el proceso completo de formación de films y tratamiento térmico seleccionado.

Se continuará la caracterización óptica del material obtenido para determinar su utilidad como guía de onda y en particular como amplificador óptico mediante estudios de pérdida óptica, fluorescencia, etc.

#### Referencias

- 1- K. Tsujikawa, *Optical Fiber Technology*, **6**, 74-82, (2000).
- 2- R. Almeida, *J. of Non-Cryst. Solids*, **259**, 176-181, (1999).
- 3- M. V. Roldán, L. B. Scaffardi, O. de Sanctis, N. Pellegrini, *Materials Chemistry and Physics*, **112**, 984-990, (2008).
- 4- K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668-677, (2003).
- 5- R. Swanepoel, *J. Phys. E*, **16**, 1214-1222, (1983).
- 6- M.V. Roldán, A. Frattini, O. de Sanctis, H. Troiani, N. Pellegrini. *Applied Surface Science*, **254**, 281-285, (2007).
- 7- N. Pellegrini, M. V. Roldán, O. de Sanctis y A. Frattini, *Ferroelectrics*, **338**, 127-136, (2006).