Vanessa Duarte Del Cacho

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDA DE
TELURETO E GERMANATO PARA APLICAÇÕES EM
OPTOELETRÔNICA**

SÃO PAULO

2010

Vanessa Duarte Del Cacho

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDA DE
TELURETO E GERMANATO PARA APLICAÇÕES EM
OPTOELETRÔNICA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo para obtenção do título de

Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:

Microeletrônica

Orientadora:

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 26 de abril de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Del Cacho, Vanessa Duarte

**Produção e caracterização de guias de onda de germanato e telureto para aplicações em optoeletrônica / V.D. Del Cacho. -- ed.rev. -- São Paulo, 20010
150 p.**

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Filmes finos 2. Vidro 3. Optoeletrônica 4. Laser I. Univer - sidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

"Não contavam com minha astúcia!"

Chapolin Colorado

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, apoio e amizade demonstrada ao longo do trabalho.

Ao Prof^o Dr. Marcos Massi, do Laboratório de Plasmas e Processos do ITA, por ceder o equipamento de “sputtering” para as primeiras deposições deste trabalho.

Ao Prof^o Dr. Antonio Domingues dos Santos, do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP, pelo equipamento e colaboração nas deposições por “sputtering”.

Ao Dr. Acácio Luiz Siarkowski, do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP, pelo apoio, colaboração e discussões sobre os processos de fabricação dos guias, simulações e cálculo de atenuação.

Ao Prof^o Dr. Anderson Stevens Gomes, do laboratório de NANOFENTOLAB do Departamento de Física da UFPE por ceder o laser de femtosegundos, e colaboração na caracterização dos guias escritos em vidro.

Ao Prof^o Dr. José Roberto Martinelli do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN) pela realização e análise das medidas de EDX.

Ao Prof^o Dr. Marco Alayo, do grupo de novos materiais e dispositivos do LME, da EPUSP, por disponibilizar o arranjo óptico para realização de medidas de atenuação dos guias.

Aos técnicos Adir José Moreira, do LSI (EPUSP), e Liz Zanchetta D'Agostino, do Laboratório de Caracterização Tecnológica (PMI-USP) pela colaboração para a realização das imagens de MEV (Microscopia eletrônica de varredura) dos guias.

Ao Dr. João Paulo Machado do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE pela realização e análise das medidas de AFM.

À minha mãe Luzinete Duarte e meu irmão Alessandro pelo amor e incentivo.

Ao meu namorado Gabriel Landi, que tive a sorte de conhecer durante este trabalho, pelo apoio incondicional na conclusão da tese; por ter me dado forças nos momentos difíceis, pelo companheirismo, paciência, compreensão e principalmente por todo amor.

Aos colegas do Laboratório de Vidros e Datação e amigos (em ordem alfabética): Alexandre, Carlos, Diego Renan, Diego Silvério, Élcio, Fábio, Flávia, Francisco, Giuliano, Kátia, Leonardo, Márcio, René, Silvio, Thiago, pela amizade, apoio e momentos de descontração. Em especial, aos amigos Davinson, pela ajuda na utilização do sputtering e José, pelo auxílio na utilização do difratômetro de Raios-X. Aos amigos do LSI: Zaíra,

Sérgio, Carlos Alberto, Ricardo Rangel, Marciel, entre outros, pela amizade, ajuda e companheirismo. Aos amigos que fiz na UFPE: Adalberto, Betson, Claudia, Marly, gaúcho e Thiago.

Agradeço também às amigas: Juliana, Angélica e Regis pela amizade e momentos ímpares inestimáveis.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de doutorado do Plano Nacional de Microeletrônica.

A todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, meu muito obrigada!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a confecção e caracterização de guias de onda de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Os guias de onda foram produzidos a partir de filmes finos e vidros usando diferentes procedimentos. Os filmes foram produzidos usando a técnica de RF "magnetron sputtering" e foram caracterizados por meio de várias análises. Em especial, a microscopia eletrônica de varredura foi indispensável para definição dos melhores processos para a construção dos guias de onda, o maior desafio do trabalho, pois não havia na literatura trabalhos desta natureza com os materiais em questão.

Os guias nos filmes foram construídos sobre substratos de silício, utilizando-se os processos convencionais de microeletrônica: limpeza química, oxidação térmica, deposição por "sputtering", litografia óptica e corrosões úmidas e por plasma. Os diversos testes realizados com estes processos permitiram encontrar as melhores condições (corrosão por plasma de SF_6 , resiste AZ-5214 e remoção com microstripper 2001) para a implementação de guias de onda "rib" com largura de 1 à 10 μm usando profundidades de 70 nm para o guia de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e de 90 nm para o guia de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$.

Os guias de ondas "rib" de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ foram analisados opticamente quanto às perdas por propagação. Ambos apresentaram guiamento multimodo (TE) e os valores de atenuação experimentais obtidos foram de 2,2 dB/cm para o guia de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e 1,5 dB/cm para o guia de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ em 633 nm. Estes valores dependem da rugosidade superficial e lateral dos guias de ondas, da uniformidade dos filmes empregados e da diferença entre os índices de refração. Realizamos simulações do guiamento óptico em estruturas planares e tipo "rib", para obter as atenuações no guiamento. Os resultados calculados foram compatíveis aos encontrados experimentalmente.

Os guias de onda feitos com vidros de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ utilizaram a técnica de escrita direta de laser de femtosegundos. Os melhores parâmetros de escrita dos guias produzidos foram para a velocidade de 0,05 mm/s e potência do laser de 10 μW . Para esta condição, o vidro de $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ apresentou perdas de 6,8 dB (para comprimento de 0,75 cm) e o vidro de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$, 7,0 dB (para comprimento de 0,9 cm), em 633 nm.

Este trabalho apresentou o desenvolvimento da tecnologia adequada para a produção de guias de onda formados por novos materiais, teluretos e germanatos, promissores para a optoeletrônica e fotônica.

Palavras-chave: Filmes finos, germanato, telureto, guia de onda, sputtering, optoeletrônica, microfabricação laser.

ABSTRACT

The objective of this work is the production and characterization of $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ and $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ waveguides. The waveguides were produced using thin films and glasses by means of different procedures. The films were produced using the RF magnetron sputtering method and characterized by a variety of techniques. In particular, scanning electron microscopy was essential to optimize the processes involved in producing the waveguides. This was one the fundamental challenge of this work since there are no reports in the literature describing these processes on such materials.

The thin film waveguides were produced on top of a silicon substrate using conventional microelectronic procedures: chemical cleaning, thermal oxidation, sputtering deposition, optical lithography and wet chemical corrosion or plasma etching. Several tests performed using these processes enabled the determination of the best condition (SF_6 etching, AZ-5214 resist and resist removal with microstripper 2001) for the implementation of rib waveguides with 1 to 10 μm width and average depth of 70 nm for $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ and 90 nm for $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$.

For the rib waveguides of PbO-GeO_2 and $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ the propagation losses were optically measured. Both systems presented a multimode (TE) guiding with attenuation values of 2.2 dB/cm for PbO-GeO_2 and 1.5 dB/cm for $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ at 633 nm. These values depend heavily on the surface and lateral roughness, on the uniformity of the films and on the difference between the refractive index. We conducted computer simulations of optical guiding in planar and rib structures in order to estimate the guiding losses. The calculated values were compatible with the experimental results.

Glasses waveguides of $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ and $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ were produced using the direct writing technique with a femtosecond laser. The structures were analyzed optically in order to determine the overall propagation losses. The optimized writing parameters were 0.05 mm/s speed with 10 μW laser power. Using these parameters we obtained for the propagation losses at 633 nm, 6.8 dB (for 0.75 cm length) and 7.0 dB (for 0.9 cm length) for $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ and $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$, respectively.

This work presents the development of an adequate technology for the production of waveguides composed of new materials with promising applications for optoelectronics and photonics.

Keywords: Thin film, germanate, tellurite, waveguide, sputtering, optoelectronic, laser microfabrication.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
ESTADO DA ARTE.....	3
1.1 Filmes de Germanato.....	3
1.2 Filmes de Telureto.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1 Vidros	8
2.2 Vidros de Óxidos de Metais Pesados	8
2.3 Vidros de Germanato.....	9
2.4 Vidros de Telureto.....	11
2.5 Filmes Finos: Definição.....	14
2.6 Filmes Finos: Aplicações	15
2.7 Filmes Finos: Processos de Produção.....	17
2.8 Etapas de Processo de Formação de Filmes Finos	17
2.9 Filmes Finos: Deposição	21
2.10 Filmes Finos Amorfos	24
2.11 Óptica Integrada	25
2.12 Guias de Onda	27
2.13 Princípios dos guias de onda ópticos.....	29
2.14 Guias de Onda Vítreos.....	31
2.15 Guias de Onda Vítreos Passivos e Ativos	32
2.16 Equações Básicas para o Guiamento Planar.....	33
2.17 Perdas na Propagação da Luz	41
2.18 Microfabricação Usando Pulsos de Laser de Femtosegundos	44
2.19 Microestruturas em Vidro Produzidas por Laser de Femtosegundos.....	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Procedimento experimental para produção dos alvos vítreos	53
3.2 Procedimento experimental para produção dos filmes finos.....	58
3.3 Processos de fabricação dos guias de onda ópticos	63
3.4 Deposição dos filmes vítreos por "Sputtering"	65
3.5 Tratamento térmico dos filmes de germanato	66
3.6 Fotogravação dos guias ópticos por litografia.....	67
3.7 Corrosão dos filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	70
3.8 Remoção do fotorresiste	74
3.9 Técnicas de análise	76
3.10 Caracterização Óptica dos Guias	84
3.11 Microfabricação de guias de onda em vidros	89
3.12 Caracterização Óptica dos Vidros	92
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1 Perfilometria	94
4.2 Elipsometria.....	95

4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM):	95
4.4 Espectrometria de Transmitância no UV-VIS:.....	98
4.5 Difração de Raios-X	99
4.6 Medidas de EDX	102
4.7 Medidas FTIR.....	103
4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	104
4.9 Simulações numéricas	113
4.10 Medidas de atenuação nos guias de ondas "rib"	Erro! Indicador não definido.
4.11 Caracterização dos guias de onda em vidros	129
 5. CONCLUSÃO.....	 132
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	133
5.2 Divulgação dos resultados	133
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 136

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do núcleo do guia de onda de SiO ₂ -GeO ₂ após tratamentos térmicos à 1100°C (a) e 1270°C (b), respectivamente	4
Figura 1.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos guias de onda de GeO ₂ produzidos por corrosão por plasma	5
Figura 1.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do guia "rib" de TeO ₂	7
 Figura 2.1 - Estruturas básicas presentes em vidros de teluretos com número de coordenação 4, 3+1 e 3, respectivamente em (a), (b) e (c).....	11
Figura 2.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um dispositivo microeletrônico construído a partir de filmes finos.....	15
Figura 2.3 - Etapas de processo de fabricação de filmes finos. Em todas as etapas, o controle do processo é importante, e a contaminação deve ser evitada	19
Figura 2.4 - Desenho esquemático de uma câmara de "sputtering" convencional.....	22
Figura 2.5 - Cinética de partículas. (a) "sputtering" convencional. (b) "magnetron sputtering".....	23
Figura 2.6 - Configuração do plasma: (a) "Sputtering" convencional (b) "Magnetron Sputtering".....	24
Figura 2.7 - Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias "slab" do tipo step index (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: "raised strip" (c), canal (d) e "rib" (e)	28
Figura 2.8 - Diagrama de um guia de onda de três camadas com índices de refração n_1 , n_2 e n_3 . A luz é guiada no meio de índice n_2	29
Figura 2.9 - Princípio físico de um confinamento de luz, sendo $n_2 > n_1, n_3$	29
Figura 2.10 - Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado.....	30
Figura 2.11 - Um exemplo de um dispositivo óptico integrado usado como um receptor/transmissor óptico. A luz de entrada é acoplada em um guia de onda dirigida a um fotodiodo onde é detectado. A luz do laser é guiada, modulada, e acoplada em uma fibra.....	31

Figura 2.12 - Guia de onda planar (slab)	37
Figura 2.13 - Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM).....	37
Figura 2.14 - Diagrama do vetor de onda	39
Figura 2.15 - Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência.....	40
Figura 2.16 - Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado B) Camada de “buffer” insuficiente, ocorrendo absorção.....	42
Figura 2.17 - Ilustração esquemática (a) do processo de fabricação de guias de onda por laser de femtosegundos no interior de um vidro e (b) ampliação da estrutura.....	45
Figura 2.18 - Desenho esquemático da irradiação do laser de femtosegundos.....	47
Figura 2.19 - Diferentes estruturas produzidas por lasers de femtosegundos pulsados.....	48
Figura 2.20 - (a) Elétrons semente sendo excitados para a banda de condução via ionização multifotônica nos primeiros fs do pulso. b) Elétrons na banda de condução absorvendo fótons por absorção de portadores livres. c) Elétrons na banda de valência sendo excitado para a banda de condução por ionização por impacto.....	49
Figura 2.21 - Guias de onda foto-escritos dentro de um vidro de fluoreto. Os guias foram escritos movendo a amostra (a) paralela ou (b) perpendicularmente ao eixo do feixe de laser a uma velocidade de 20 m/s, e focalizando os pulsos de laser através de uma objetiva de microscópio com aumento de 10X e 50X, respectivamente.....	51
Figura 2.22 - Guias de ondas com raio de curvatura de 30 a 40 mm (a). Pontos brilhantes em (b) correspondem à luz guiada na extremidade dos guias de onda curvados.....	52
Figura 3.1 - Fluxograma das etapas usadas na produção dos alvos vítreos.....	53
Figura 3.2 - Pesagem dos reagentes.....	54
Figura 3.3 - Fusão dos reagentes.....	55
Figura 3.4 - Amostra sendo vertida no molde de grafite.	55
Figura 3.5 - Alvos vítreos dos sistemas PbO-GeO ₂ (a) e TeO ₂ -ZnO (b) utilizados na deposição dos filmes finos.....	56
Figura 3.6 - Alvo vítreo do sistema TeO ₂ -ZnO utilizado na deposição dos filmes finos.....	57

Figura 3.7 - Sistema de "sputtering" do ITA utilizado inicialmente para a deposição dos filmes finos.....	58
Figura 3.8 - Diagrama do equipamento de RF "magnetron sputtering" do ITA.....	59
Figura 3.9 - Sistema de RF "magnetron sputtering" utilizado no IF.....	60
Figura 3.10 - Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.....	61
Figura 3.11 - Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.....	62
Figura 3.12 - Resultado da oxidação térmica, obtendo-se a camada de isolamento óptica.....	63
Figura 3.13 - Deposição dos filmes vítreos PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ por "sputtering".....	65
Figura 3.14 - Fotografação dos guias ópticos sobre o filme de guiamento.....	67
Figura 3.15 - Layout da máscara utilizada para os guias de onda de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	68
Figura 3.16 - Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos.....	69
Figura 3.17 - Corrosão e definição dos guias "rib" no filme de guiamento.....	70
Figura 3.18 - Perfil de corrosão utilizando o BHF	71
Figura 3.19 - Aspecto do plasma e bacia em um reator RIE.....	72
Figura 3.20 - Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).....	73
Figura 3.21 - Resultado da limpeza e remoção do fotorresiste.....	75
Figura 3.22 - Diagrama esquemático do elipsômetro utilizado neste trabalho.....	78
Figura 3.23 - Princípio de um equipamento de microscopia de força atômica.....	80
Figura 3.24 - Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.....	82
Figura 3.25 - Desenho esquemático da Difração de Raios-X.....	83
Figura 3.26 - Montagem experimental para o acoplamento do laser pela borda clivada.....	85
Figura 3.27 - Montagem experimental empregado nas medidas de atenuação óptica.....	86
Figura 3.28 - Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels.....	86
Figura 3.29 - Atenuação óptica se propagando de Z_1 para Z_2 em um guia de onda.....	87
Figura 3.30 - Ilustração da montagem utilizada na medida de atenuação pela técnica de clivagem.....	88
Figura 3.31 - Desenho esquemático da gravação em vidros.....	90
Figura 3.32 - Imagem da focalização do laser de femtosegundos na amostra vítrea.....	90
Figura 3.33 - Imagem do arranjo experimental utilizado na escrita dos guias de onda.....	91
Figura 3.34 - Desenho esquemático do interior da amostra vítrea.....	91

Figura 3.35 - Diagrama esquemático do arranjo experimental usado para medir as perdas totais dos guias de onda.....	93
Figura 4.1 - Perfil das regiões medidas no AFM.....	96
Figura 4.2 - Imagens 3D de AFM do guia de germanato utilizando o modo de contato intermitente.....	97
Figura 4.3 - Transmitâncias na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos vítreos depositados.....	98
Figura 4.4 - Imagens dos filmes de germanato (a) sem tratamento e (b) com tratamento térmico.....	99
Figura 4.5 - Difratoograma do filme de germanato sem tratamento térmico. O maior pico em torno de 70° corresponde ao substrato de Si.....	100
Figura 4.6 - Difratoograma do filme de germanato após tratamento térmico. O maior pico em torno de 70° corresponde ao substrato de Si.....	101
Figura 4.7 - Difratoograma do filme de telureto.....	101
Figura 4.8 - Espectro de FTIR do filme de germanato.....	103
Figura 4.9 - Espectro de FTIR do filme de telureto.....	104
Figura 4.10 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/H_2 usando resiste V90.....	105
Figura 4.11 - Imagens do perfil das camadas: resiste SU-8, $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, SiO_2 e Si.....	105
Figura 4.12 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/H_2	106
Figura 4.13 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/Ar . Nota-se uma parte do resiste SU-8 (de $5\mu\text{m}$) não eliminado sobre o filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$	106
Figura 4.14 - Imagens de MEV do resiste SU-8 (de $10\mu\text{m}$) sobre o filme de germanato corroído com plasma de CF_4/Ar	107
Figura 4.15 - Imagem de MEV do guia de germanato corroído com BOE.....	108
Figura 4.16 - Imagens de MEV do guia de germanato corroído com plasma de SF_6 usando resiste AZ-5214.....	109
Figura 4.17 - Imagens de MEV do guia de telureto corroído com plasma de SF_6 usando resiste AZ-5214.....	110

Figura 4.18 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de SF ₆ após remoção com a solução Microstripper 2001.....	111
Figura 4.19 - Imagens de MEV do filme de telureto corroído com plasma de SF ₆ após remoção com a solução Microstripper 2001.....	111
Figura 4.20 - Imagens de MEV do filme de telureto corroído com BOE.....	112
Figura 4.21 - Estrutura de um guia planar utilizado na simulação.....	113
Figura 4.22 - Desenho esquemático do guia de onda tipo “rib” usado na simulação.....	115
Figura 4.23 - Estrutura utilizada na simulação dos guias de onda tipo “rib”.....	116
Figura 4.24 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO ₂ para W _{core} de 3μm.....	117
Figura 4.25 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO ₂ para W _{core} de 5μm.....	117
Figura 4.26 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO ₂ para W _{core} de 10μm.....	118
Figura 4.27 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de TeO ₂ -ZnO para W _{core} de 3μm.....	118
Figura 4.28 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de TeO ₂ -ZnO para W _{core} de 5μm.....	119
Figura 4.29 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de TeO ₂ -ZnO para W _{core} de 10μm.....	119
Figura 4.30 - Valores de rugosidade nos guias “rib”.....	121
Figura 4.31 - Atenuação por espalhamento (dB/cm) para o guia SiO ₂ /PbO-GeO ₂ em função dos valores de rugosidade lateral e largura do guia “rib” (valores calculados).....	121
Figura 4.32 - Atenuação por espalhamento (dB/cm) para o guia SiO ₂ /TeO ₂ -ZnO em função dos valores de rugosidade lateral e largura do guia “rib” (valores calculados).....	122
Figura 4.33 - Imagens do guiamento óptico em uma estrutura “rib” de germanato (largura de 10 μm) utilizadas nas medidas de perdas por atenuação. Imagem de campo claro (à esq.), e campo escuro (à dir.).....	123
Figura 4.34 - Imagens do guiamento óptico em uma estrutura “rib” de telureto (largura de 10 μm) utilizadas nas medidas de perdas por atenuação. Imagem de campo claro (à esq.), e campo escuro (à dir.).....	124

Figura 4.35 - Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels para um guia de PbO-GeO_2	124
Figura 4.36 - Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels para um guia de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	125
Figura 4.37 - Imagens do guiamento óptico em uma estrutura “rib” de telureto utilizando a técnica de clivagem.....	128
Figura 4.38 - Imagem de microscopia dos guias de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ escritos com 5 e $10\mu\text{W}$ para a velocidade de 0,05 mm/s.....	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estudo das propriedades ópticas dos vidros de germanato do grupo.....	10
Tabela 2.2: Composições e índices de refração dos vidros de telureto.....	13
Tabela 2.3: Aplicações de filmes finos.....	16
Tabela 2.4: Parâmetros das Equações de Maxwell (SI).....	34
Tabela 3.1: Temperaturas e tempos de fusão dos alvos produzidos.....	54
Tabela 3.2: Temperaturas e tempos de tratamento térmico dos alvos estudados.....	56
Tabela 3.3: Temperaturas e tempos de tratamento térmico dos alvos prensados.....	57
Tabela 3.4: Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO ₂ térmico.....	65
Tabela 3.5: Parâmetros de deposição dos filmes finos de PbO-GeO ₂ e TeO ₂ -ZnO.....	66
Tabela 3.6: Parâmetros do processo de litografia utilizando o SU-8 como fotorresiste.....	69
Tabela 3.7: Processos de corrosão por plasma nos filmes de PbO-GeO ₂	74
Tabela 3.8: Processos de corrosão por plasma dos filmes de TeO ₂ -ZnO.....	74
Tabela 3.9: Sistemas vítreos estudados.....	89
Tabela 3.10: Parâmetros de gravação dos guias nos vidros GPG.....	92
Tabela 3.11: Parâmetros de gravação dos guias no vidro T1.....	92
Tabela 4.1: Medidas de espessuras dos filmes obtidas por perfilometria.....	95
Tabela 4.2: Valores de espessura e índice de refração para os filmes obtidos.....	95
Tabela 4.3: Valores de rugosidade (RMS) (σ) para as diferentes regiões dos guias.....	96
Tabela 4.4: Análise da composição dos filmes de germanato por EDX.....	102
Tabela 4.5: Análise da composição dos filmes de telureto por EDX.....	102
Tabela 4.6: Descrição dos materiais usados na implementação dos guias de onda.....	113
Tabela 4.7: Descrição das dimensões dos guias de onda tipo “rib” simulados.	
A camada de cobertura (H_{clad}) considerada nas simulações foi o ar.....	116
Tabela 4.8: Valores de índice de refração efetivo (N_{eff}) obtidos na simulação para os	
filmes de germanato e telureto antes e depois da corrosão.....	120
Tabela 4.9: Valores médios de atenuação dos guias de ondas produzidos.....	125
Tabela 4.10: Comparação dos guias de onda de germanato encontrados na literatura.....	126
Tabela 4.11: Comparação dos guias de onda de telureto encontrados na literatura.....	127
Tabela 4.12: Atenuações dos guias de ondas nos vidros GPG e T1.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	- Microscopia de Força Atômica
BOE	- Buffered Oxide Etch
CCD	- Dispositivo de Carga Acoplada
CCTM-IPEN	- Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN
CLA-IPEN	- Centro de Lasers e Aplicações do IPEN
CVD	- Deposição Química a Vapor
CW	- Onda contínua
DC	- Corrente Direta
DI	- Água deionizada
ECR	- Ressonância Ciclotrônica de Elétrons
EDX	- Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
EPUSP	- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FATEC	- Faculdade de Tecnologia de São Paulo
FTIR	- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GPG	- Vidro de germanato de chumbo. Composição: 17,1 GeO ₂ - 72,8 PbO - 10,1 Ga ₂ O ₃
HMDS	- Promotor de aderência hexametildissilazana
IFUSP	- Instituto de Física da Universidade de São Paulo
IPEN	- Instituto de Pesquisas Energéticas
ITA	- Instituto Tecnológico da Aeronáutica
JCPDS	- International Centre for Diffraction Data
LASER	- Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LFF	- Laboratório de Filmes Finos do IFUSP
LSI	- Laboratório de Sistemas Integráveis
LVD	- Laboratório de Vidros e Datação
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MW	- Microondas
Nd:glass	- Vidro dopado com Nd
NP	- Nanopartícula
PMMA	- Polimetil Metacrilato
PVD	- Deposição Física a Vapor

RCA	- Tipo de limpeza de lâminas de Silício (nome não relacionado)
RF	- Radiofrequência
RIE	- Reactive-Ion Etching
RIT	- Reflexão Interna Total
RMS	- Raiz Quadrática Média
T1	- Vidro de Telureto. Composição: 33,3 TeO ₂ - 33,3 GeO ₂ - 33,3 PbO
TE	- Modo de transmissão Transverso Elétrico
TM	- Modo de transmissão Transverso Magnético
USP	- Universidade de São Paulo
UV	- Ultravioleta
UV-VIS	- Intervalo do espectro Ultravioleta-Visível
WDM	- Multiplexação por Divisão de Comprimento de Onda
YAG	- Cristal de Y ₃ Al ₅ O ₁₂
XRD	- Difração de Raios X
Yb:glass	- Vidro dopado com Yb
Yb:YAG	- Cristal de Y ₃ Al ₅ O ₁₂ dopado com Yb

LISTA DE SÍMBOLOS

B	- Densidade de fluxo magnético
c	- Velocidade da luz no vácuo
d	- Espaçamento interplanar
D	- Campo de deslocamento
E	- Campo elétrico
H	- Campo magnético
I	- Intensidade do campo elétrico incidente
J	- Densidade de corrente
$\vec{k}$	- Vetor de onda
M	- Polarização magnética
n	- Índice de refração
p	- Constante de decaimento
P	- Probabilidade de absorção multifotônica ou potência no laser ou Polarização elétrica
Q	- Carga elétrica
$\vec{r}$	- Vetor posição
T	- Transmissão óptica
V_p	- Velocidade da luz no meio
W	- Largura do "rib"
ϵ_0	- Permissividade elétrica no vácuo
ϵ	- Permissividade elétrica do meio
γ	- Coeficiente de atenuação
θ_a	- Ângulo de reflexão total na interface filme-ar
θ_s	- Ângulo de reflexão total na interface filme-substrato
∇	- Operador <i>Nabla</i> . Em coordenadas cartesianas: $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}i + \frac{\partial}{\partial y}j$
ρ	- Densidade de carga
σ_k	- Coeficiente de absorção multifotônica
β_i	- Coeficiente de propagação
α_E	- Atenuação por espalhamento
σ	- Rugosidade da superfície

ω	- Frequência angular
λ	- Comprimento de onda
μ_0	- Permeabilidade magnética no vácuo
μ	- Permeabilidade magnética no meio

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

No campo da óptica integrada, os guias ópticos planares são elementos básicos constituídos por filmes com alto índice de refração que conduzem e direcionam a luz, numa estrutura de camadas com filmes de menor índice de refração. Pode ser implementado também utilizando-se várias composições de filmes finos. Em especial, os vidros apareceram como potenciais candidatos para produção de guias de onda, pois podem apresentar propriedades mecânicas e ópticas semelhantes às das fibras ópticas de sílica atualmente usadas.

No campo das telecomunicações ópticas, os guias ópticos estão ganhando destaque cada vez maior, devido à necessidade de miniaturização dos sistemas, transmissão de informações e amplificação de sinais cada vez mais rápida. Os guias planares favorecem a integração reunindo os requisitos necessários para os atuais sistemas de telecomunicações.

Vidros de germanato e telureto são candidatos para produção de guias de onda devido às propriedades que apresentam como larga transparência desde a região do visível até o infravermelho médio, baixa energia de fônon e alto índice de refração [1, 2, 3, 4]. Para que as aplicações dos filmes finos sejam viáveis é preciso que sejam realizados estudos prévios baseados na caracterização das amostras vítreas, que indiquem o potencial dos materiais para as aplicações desejadas. As matrizes vítreas devem ter boas propriedades ópticas (alto índice de refração), mecânicas (ausência de tensões internas), térmicas (resistência à radiação), durabilidade química (ausência de higroscopia e permanência no estado vítreo sem deteriorar) e larga janela de transmissão (desde a região do visível até o infravermelho). Assim sendo, a escolha dos materiais a serem usados neste trabalho para a produção dos filmes finos baseou-se em resultados obtidos anteriormente. Na pesquisa desenvolvida no Mestrado, foram produzidas e caracterizadas amostras vítreas da família de germanato, PbO-GeO_2 , dopadas com íons de itérbio [5]; com o intuito de dar continuidade, optamos por iniciar este trabalho com a referida matriz. Esta matriz também foi usada em vários outros trabalhos do grupo onde foi verificada a eficiência luminescente com íons de Er^{3+} [6, 7] assim como o aumento da referida emissão na presença de nanopartículas de prata [8].

Em pesquisas realizadas pelo nosso grupo, foi estudado, entre outros, o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopado com íons de terras-raras itérbio, praseodímio e érbio e também com

nanopartículas de prata [9]. Devido as dificuldades encontradas inicialmente na corrosão e remoção do resiste dos guias de germanato, resolvemos utilizar também esta composição de telureto, dada à ausência de metal pesado como o chumbo.

Ressalta-se também que apesar de haver alguns estudos sobre guias de onda de germanatos e teluretos, não há divulgação na literatura referente à produção de guias de onda a partir das referidas composições vítreas, o que também motivou o estudo em questão. Os guias produzidos neste trabalho são estruturas do tipo “rib” cuja escolha baseou-se na facilidade de confecção.

Passamos a expor a forma como o trabalho está organizado:

Neste capítulo, estão expostos os trabalhos encontrados na literatura sobre guias de onda de germanatos e teluretos.

O capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos para o entendimento desse trabalho. Serão descritas a formação, os processos de produção e as aplicações dos filmes finos. É apresentado também, um estudo dos dispositivos de guias de onda, princípios de confinamento da luz e suas características ópticas. Finalmente, estão descritos também, a microfabricação de guias de onda utilizando lasers de femtosegundos e os processos que podem induzir às modificações no material.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho: a confecção dos alvos vítreos, a produção dos filmes finos, os métodos de produção dos guias de onda, e as técnicas de caracterização dos filmes e guias de onda produzidos.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos na caracterização dos filmes e guias produzidos.

As conclusões, considerações finais, perspectivas futuras e lista de trabalhos publicados encontram-se no capítulo 5.

Finalmente, o capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas.

ESTADO DA ARTE

Vários trabalhos estão sendo realizados sobre fabricação de guias de onda vítreos ativos e passivos. A literatura apresenta alguns trabalhos com dispositivos feitos a partir de filmes de germanato e telureto utilizando diferentes métodos de produção. Entretanto, os filmes de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, produzidos neste trabalho para a fabricação de guias de onda do tipo "rib", não foram encontrados na literatura e são temas do trabalho em questão. Por este motivo faremos um breve resumo do que foi encontrado na literatura sobre filmes de germanato e telureto com outras composições, para produção de guias de onda

1.1 Filmes de Germanato

Utilizando "sputtering" como técnica de produção, podemos citar trabalhos de guias de onda de GeO_2 com "sputtering" RF reativo para a investigação de suas propriedades ópticas em diferentes condições de deposição [10]. Para os guias de onda planares produzidos, com espessura de 380 nm, foram medidas perdas de propagação menores do que 0,7 dB/cm para o comprimento de onda de 633 nm.

Guias de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, produzidos por "magnetron sputtering" RF, tratados termicamente, foram estudados para reduzir as perdas de propagação com relação às diferenças de índice de refração [11]. Observou-se que o núcleo retangular, inicialmente inalterado para tratamentos com temperaturas da ordem de 1100 °C, tornou-se semicircular para temperaturas maiores que 1270 °C (Figura 1.1). As perdas por propagação mínimas obtidas foram da ordem de 0,07 dB/cm para 1550 nm em guias do tipo canal feitos por corrosão por plasma no modo RIE ("*Reactive Ion Etching*") usando gases de CHF_3 .

Figura 1.1 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do núcleo do guia de onda de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ após tratamentos térmicos à 1100°C (a) e 1270°C (b), respectivamente [11].

As propriedades de filmes de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e também fabricados por "magnetron sputtering" RF, foram investigadas [12]. Os guias de onda foram produzidos pela mudança no índice de refração do material em regiões irradiadas por um laser de excímero (KrF de 248 nm). As perdas por propagação medidas foram da ordem de 0,8 dB/cm em 633 nm em guias planares.

Uma outra técnica citada na literatura para a produção de filmes finos de germanato é a deposição por laser pulsado. A produção de guia de onda planar foi reportada a partir de filmes de $\text{GeO}_2\text{-PbO-BaO-ZnO-K}_2\text{O}$ variando a pressão de O_2 no processo de deposição [13]. Foi utilizado no processo um laser de excímero de KrF (248 nm). As perdas medidas diminuem de 7 até 2,1 dB/cm aumentando a pressão parcial de O_2 durante a deposição do filme.

Uma investigação da influência da intensidade do laser nas propriedades de filmes de $\text{PbO-Nb}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ [2] foi feita com laser de excímero de ArF (193 nm). Foi observado que a composição do filme é fracamente influenciada pela intensidade luminosa ao passo que a morfologia da superfície é afetada fortemente. Superfícies lisas foram obtidas para um intervalo pequeno de intensidades em torno de $2,0 \text{ J/cm}^2$. Fora deste intervalo, particulados de superfície foram formados afetando as propriedades ópticas do guia planar. As perdas por propagação foram de 6,5 dB/cm para 633 nm.

Filmes de $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ foram produzidos por troca iônica de $\text{K}^+ - \text{N}^+$ dopados com Tm^{3+} [14] para fabricar guias de onda de canal por corrosão úmida. Foram obtidos valores elevados para o ganho de 0,48 dB/cm em 1482 nm, mostrando que este material é um bom amplificador.

A técnica de sol-gel é uma técnica utilizada na produção de materiais híbridos contendo GeO_2 e um material orgânico. A produção de guias de onda canal de GeO_2 /ormosil por meio da técnica foi reportada [15]. Os canais foram produzidos por corrosão por plasma no modo RIE utilizando gases de CF_4 e O_2 . As perdas por propagação medidas foram da ordem de 2,5 dB/cm em 1550 nm. A Figura 1.2 apresenta uma imagem de microscopia eletrônica de varredura dos referidos guias.

Figura 1.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos guias de onda de GeO_2 produzidos por corrosão por plasma [15].

A fabricação de guias de onda planares de SiO_2 - GeO_2 produzidos pela técnica de deposição química a vapor (CVD) usando como gases precursores SiCl_4 , GeCl_4 e O_2 foi estudada [16]. As perdas por propagação obtidas estão no intervalo de aproximadamente 1 à 2 dB/cm para 633 μm .

Resultados de guias de onda de $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ escritos com laser de femtosegundos apresentaram um aumento considerável no índice de refração [17]. Estas regiões são fortemente birrefringentes (formação de dupla refração devido a existência de índices de refração diferentes para as duas componentes em que pode ser separada a luz linearmente polarizada) e permitem eficiente propagação da luz em estruturas escritas transversalmente. Aumentos no índice de refração maiores que 10^{-3} foram obtidos. Perdas menores do que 0,7 dB/cm foram reportadas para 633 nm.

1.2 Filmes de Telureto

A produção de guias de onda "rib" de TeO_2 por "sputtering" RF reativo foi investigada [4]. O gás O_2 foi utilizado (junto com o Ar) para compensar o oxigênio perdido durante o processo de "sputtering". Nestes filmes a definição das estruturas "rib" foi feita por corrosão por plasma (RIE) usando gases de CF_4 , O_2 e CHF_3 . A altura do degrau dos guias produzidos foi de 27 nm. As perdas por acoplamento reportadas foram de 3,4 dB e as por propagação da ordem de 6,3 dB/cm para 1500 nm.

As características ópticas de filmes de TeO_2 depositados por "sputtering" reativo em diferentes concentrações de O_2 :Ar foram estudadas [18]. Foi observado que a condição 20:80 de O_2 :Ar se mostrou a mais eficaz para obter filmes uniformes e transparentes. Corrosão química com HNO_3 foi utilizada para fabricar os guias de onda do tipo canal. As perdas por propagação, para filmes tratados termicamente após o processo de deposição, foram da ordem de 0,26 dB/cm para guiamento multimodo em 633 nm.

A fabricação de guias de onda planares de TeO_2 - ZnCl_2 - ZnO depositados pela técnica de laser pulsado utilizando um laser de excímero de ArF (193 nm) foi reportada [19]. Foi observado que amostras produzidas com 5 Pa de O_2 durante a deposição tinham perdas de 11,2 dB/cm ao passo que, para as produzidas com 10 Pa, as perdas eram de 0,8 dB/cm, portanto, significativamente menores.

Guias de onda planares de Na_2O - WO_3 - TeO_2 - Er_2O_3 produzidos por troca iônica de Ag^+ - Na^+ à 330 °C por 5hs foram estudados [20]. Medidas de perda por propagação foram realizadas em diferentes comprimentos de onda. Os resultados obtidos foram de 6,46, 3,99, 6,67 e 7,90 dB/cm para 473, 632,8, 983,1 e 1548 nm respectivamente. Para os comprimentos de onda de 983,1 e 1548 nm as perdas são intensificadas pela absorção dos íons de Er^{3+} .

Um estudo das perdas por propagação em guias de onda de filmes finos de TeO_2 foi realizado em filmes produzidos por "magnetron sputtering" RF [21]. Os filmes obtidos, com espessuras de aproximadamente 1,8 μm , foram corroídos por plasma de CF_4 e H_2 e Ar para fabricar guias de onda "rib" com altura de 0,8 μm (Figura 1.3). As perdas por propagação obtidas foram menores que 0,1 dB/cm no comprimento de onda de 1550 nm.

Figura 1.3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do guia "rib" de TeO_2 [21].

Há ainda vários estudos de guias de onda planares fabricados em vidros de teluretos usando técnicas como a escrita direta com UV [22,23] e escrita direta com laser de femtosegundos [24-26].

Guias de onda escritos em vidros de telureto ($\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) dopados com érbio foram produzidos com laser de Ti:Safira de 806 nm com pulsos de 45 fs e frequência de 1 kHz [24]. Medidas de perdas por propagação em 1310 nm foram feitas e valores menores do que 2 dB/cm foram obtidos.

Experimentos de escrita em vidros de telureto ($\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) utilizando lasers de pico e femtosegundos foram realizados [25]. Para mostrar o aumento do índice de refração nos guias escritos, eles utilizaram um laser de He-Ne com guiamento através da estrutura. Os referidos guias apresentaram mudanças de índice de refração permanentes e temporárias. As mudanças temporárias de índice, de $\sim 10^{-4}$, eram causadas pelo laser de picosegundo e as temporárias, de $\sim 10^{-3}$, pelo de femtosegundos. Eles sugeriram ainda que a mudança do índice de refração devido à pulsos de picosegundo era causada pela quebra da ligação Te-O e as causadas pelos pulsos de femtosegundos decorriam da reorganização da estrutura do vidro.

A literatura também reporta escrita por laser de femtosegundo em vidros de silicato dopados com Er^{3+} . O ganho obtido neste caso é de 2 dB/cm em 1555nm [27]. Há vários trabalhos na literatura sobre escritas com laser de femtosegundos em vidros fosfatos [28, 29]. Cabe ressaltar os vidros comerciais da Kigre Incorporation dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} com ganho de 1,82 dB/cm em 1550 nm.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

Vidro é um material promissor para óptica integrada pois apresenta um custo relativamente baixo, excelente transparência, disponibilidade em tamanhos substancialmente grandes ou pequenos sendo mecanicamente muito rígido. Suas propriedades ópticas podem variar pela modificação de sua composição, podem ser fluorescentes e apresentar características ópticas não-lineares. Além disso, o índice de refração de vidros usados em óptica integrada (por exemplo, silicato, fosfato) encontra-se próximo do índice de refração das fibras ópticas, o que faz com que as perdas por acoplamento entre os guias de onda feitos em vidro e as fibras ópticas sejam menores.

São muitas as composições que atuam como bons hospedeiros para os íons de terras-raras o que permite aplicações em lasers.

Dos materiais ópticos, os vidros sempre desempenham um papel extremamente importante, tanto na ciência como no desenvolvimento da tecnologia de comunicação óptica.

2.2 Vidros de Óxidos de Metais Pesados

Vidros de óxidos de metais pesados são caracterizados por possuírem metais com alto peso molecular tais como óxidos de bismuto (Bi_2O_3) e chumbo (PbO). Estes têm energias de fônon relativamente baixas e maior transmissão na região do infravermelho do que os vidros de sílica, borato, etc. [30]. Eles são candidatos interessantes para a produção de guias de onda aplicados a sistemas de comunicação de baixa dissipação na região do infravermelho médio, lasers mais eficientes, amplificadores e dispositivos não-lineares [1, 3, 31]. Estes vidros são quimicamente estáveis e apresentam uma transparência considerável ao longo de uma faixa ampla do espectro (400-8000 nm) [1,3]. Além disso, possuem índices de refração lineares elevados ($n > 2$) favorecendo o confinamento da luz nos guias de onda quando utilizados juntamente com um substrato com índice de refração reduzido [13]. Devido a estas propriedades, estes vidros são bons candidatos para aplicações em dispositivos fotônicos.

2.3 Vidros de Germanato

Os vidros de germanato têm sido muito estudados pois são fortes candidatos para a criação de novos materiais para aplicações em optoeletrônica, fotônica, telecomunicações, etc. A habilidade do dióxido de germânio como formador de vidros já é conhecida há bastante tempo. Relatos da confecção de vidros de GeO_2 datam de 1926 (Dennis e Laubengayer). Entretanto, estudos detalhados sobre a estrutura dos vidros de germanato, suas propriedades e aplicações só começaram a ser feitos nas últimas décadas [32].

Uma das propriedades dos vidros de germanato é a habilidade de transmitir luz na região do infravermelho, tornando-o um material adequado para aplicações em telecomunicações como, por exemplo, fibras de baixa perda.

O vidro de germanato tem sua estrutura formada por tetraedros de GeO_4 . Entretanto, esta estrutura básica pode ser alterada para uma estrutura octaédrica (GeO_6), dependendo da composição do vidro. Esta alteração estrutural dos vidros de germanato em função da estequiometria provoca mudanças nas suas propriedades (temperatura de transição vítrea, viscosidade, coeficiente de expansão térmica, densidade, condutividade elétrica, etc). Este fenômeno é chamado de anomalia do germânio [33-35] e é mais observado em vidros do tipo $X_2\text{O-GeO}_2$, onde $X = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ e } \text{Cs}$. Ele também já foi observado para vidros de germanatos e óxidos de metais pesados, entretanto, a anomalia do Ge nesses vidros é mais incomum [35].

Quando associados a óxidos de metais pesados (Pb e Bi), os vidros de germanato apresentam diversas características que os tornam bastante interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos, como o alto índice de refração linear e não-linear [36-38] e larga janela de transmissão (400-4500nm), bem como boa estabilidade química e alta resistência mecânica [39, 40].

Nos últimos anos, o nosso grupo realizou diversas pesquisas com vidros de germanato com o objetivo de verificar a luminescência de íons de terras-raras nesses vidros. Foram utilizadas composições de germanatos com outros elementos (PbO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 e Nb_2O_5) e estudadas as diversas propriedades luminescentes. Estudos com nanopartículas (NPs) metálicas foram feitos nos últimos anos e constituem os únicos resultados da literatura sobre interferências das nanopartículas nas propriedades ópticas dos materiais. A Tabela 2.1 mostra resumidamente o estudo realizado em diversas matrizes de germanato.

Tabela 2.1 - Estudo das propriedades ópticas dos vidros de germanato do grupo.

Matrizes Vítreas	Íon de Terra-Rara	Estudo Realizado	Referência
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Bi ₂ O ₃	Yb ³⁺	Efeito Cooperativo (emissão em 500nm)	[5, 41]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Bi ₂ O ₃ GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃ GeO ₂ -PbO-Nb ₂ O ₅	Er ³⁺	Emissão em 1500nm e na região do visível associada à conversão ascendente (530, 550 e 670nm).	[6, 7, 42-44]
GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Er ³⁺ /Yb ³⁺	Aumento da emissão da conversão ascendente e intensificação da emissão em 670nm com a concentração de Yb ³⁺	[44]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Tm ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ Tm ³⁺ /Nd ³⁺ /Yb ³⁺	Conversão Ascendente (480nm)	[45]
GeO ₂ -PbO	Pr ³⁺ e NPs de prata	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de prata	[39, 46]
GeO ₂ -PbO GeO ₂ -PbO-Ga ₂ O ₃	Er ³⁺ e NPs metálicas	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de prata	[8]
GeO ₂ -Bi ₂ O ₃	Eu ³⁺ e NPs metálicas	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de ouro	[47]
GeO ₂ -PbO	Tm ³⁺ /Yb ³⁺	Aumento da Luminescência da terra-rara na presença de NPs de prata	[48]

A adição de outros elementos em vidros de germanato causa mudanças nas suas propriedades, como densidade, índice de refração, condutividade elétrica, viscosidade, entre outras. Essas mudanças se devem à alteração no número de coordenação do germânio com o oxigênio de 4 para 6, modificando a estrutura do material de um tetraedro para um octaedro [33,35], para concentrações menores do que 20% quando tratando de elementos alcalinos, e até 30% para o uso de PbO.

Além de características ópticas lineares, os vidros de germanato possuem ainda características ópticas não-lineares. A não-linearidade óptica, de maneira simplificada, é uma característica que os materiais apresentam quando submetidos a fontes de laser que produzem uma grande amplitude de campo elétrico, que modifica o campo elétrico das ligações dos

átomos [8]. Devido à influência desse campo, o índice de refração do material muda, deixando de ser linear. Foram feitos estudos pelo nosso grupo sobre a não-linearidade do filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ em vários comprimentos de onda [49].

2.4 Vidros de Telureto

Os vidros de telúrio começaram a ser estudados por Stanworth [50] na década de 50, juntamente com o aumento do interesse nos vidros para lasers e dispositivos ópticos. As pesquisas neste sistema vítreo vêm se desenvolvendo cada vez mais nesta área. A estrutura dos vidros de óxido de telúrio foi, durante anos, motivo de controvérsias sobre sua constituição, pois é completamente diferente dos vidros a base de sílica. O primeiro pesquisador a descobrir a estrutura básica de vidros de óxido de telúrio foi S. Neov, 1979, por intermédio da difração de nêutrons em um vidro de $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ [51]. As unidades básicas descobertas eram compostas por três estruturas básicas de poliedros que incluem átomos de telúrio com número de coordenação 4, 3+1 e 3 conforme a Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estruturas básicas presentes em vidros de teluretos com número de coordenação 4, 3+1 e 3, respectivamente em (a), (b) e (c) [52].

Com relação à estrutura da rede de sistemas vítreos contendo TeO_2 [52], a adição de outros elementos é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de TeO_4 para TeO_{3+1} e depois para TeO_3 , na forma de pirâmide trigonal, como mostra a Figura 2.1 [52]. Com isto, a densidade e o índice de refração diminuem, mas esta diminuição varia,

dependendo do peso atômico, estrutura ou polarizabilidade do elemento que está sendo adicionado [53]. No estudo do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, descobriu-se que o zinco entra na rede e se liga entre as bipirâmides na forma octaedral. A forma octaedral do óxido de zinco torna a rede mais compactada, como o TeO_4 .

Sistemas binários e ternários envolvendo óxido de telúrio, como os que combinam MoO_3 , TiO_2 , PbO , foram estudados visando-se a fabricação de novos materiais [54]. Eles apresentam diversas propriedades para aplicações como dispositivos ópticos; têm uma região de transmissão larga, boa estabilidade vítrea e resistência à corrosão, altos índices de refração linear e não-linear e alta solubilidade com relação à dopagem com íons de terras-raras. Além disso, não necessitam de atmosfera especial para a produção da fase vítrea possuindo baixa temperatura de transição vítrea, o que facilita a sua fabricação.

Os índices de refração linear e não-linear de óxidos de telúrio são menores apenas que os vidros de calcogenetos [31], mas estes apresentam a desvantagem de necessitar de atmosfera especial para fusão e têm região de formação vítrea bem restrita. Vidros de telureto apresentam baixas energias de fônon (600-850), características dos vidros que transmitem na região do infravermelho médio [55]. Tal fato se deve às fracas energias de ligação entre os cátions com grande massa atômica e os átomos de oxigênio.

Vidros de telureto possuem alto índice de refração ($n_{\text{efetivo}} = 2,35$), e um ótimo comportamento não-linear [56]. Valores medidos da susceptibilidade de terceira ordem não-linear $\chi(3)$, no intervalo de 10^{-12} esu, sugerem a utilização desses materiais em sistemas de processamento ópticos de sinais de infravermelho [3,57]. Estudos recentes sobre vidros de TeO_2 vêm demonstrando que seus índices de refração não-lineares podem ser até 100 vezes maiores do que os vidros de SiO_2 [58].

Além destas propriedades ópticas, outras vantagens destes vidros são alto "gap" de banda, alta constante dielétrica, baixa tendência a cristalização [59], baixa temperatura de transição vítrea e alta transmissão na região do ultravioleta até a do infravermelho próximo [60].

Vidros dopados com terras-raras vêm sendo extensivamente investigados para aplicações em fotônica [61-63]. Vidros de teluretos são considerados como um dos melhores hospedeiros para estes dopantes, tais como Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , mostrando transições adicionais não vistas por exemplo para a sílica, em 1300 nm e acima de 2000 nm. Essas propriedades são bem conhecidas e amplamente estudadas em dispositivos ópticos, na amplificação óptica baseadas em fibra [64], e processamento óptico não-linear [65].

Propriedades de vidros compostos de TeO_2 como matrizes hospedeiras de íons de terras-raras, amplificadores de fibras ópticas operando em $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$, e até a $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ já foram demonstradas [66, 67]. Guias de onda ópticos de teluretos dopados com Er [68] foram desenvolvidos e vêm sendo fabricados comercialmente (NTT Electronics Corp., Japão).

Os vidros de telureto começaram a ser estudados pelo nosso grupo em 2004 [9]. Foram desenvolvidas diferentes matrizes vítreas cujas composições são mostradas na Tabela 2.2. Estes vidros foram estudados usando como dopante o Yb^{3+} e o efeito cooperativo foi estudado [9]. Assim como processos de transferência de energia $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, propriedades não-lineares e térmicas foram estudadas [9].

Tabela 2.2 - Composições e índices de refração dos vidros de telureto [9].

Composições (%em peso)	Índice de refração
85,5 TeO_2 - 15,5 ZnO	2,10
83,93 TeO_2 - 16,61 BaO	2,06
82,77 TeO_2 - 17,23 Nb_2O_5	2,14
33,3 TeO_2 - 33,3 GeO_2 - 33,3 PbO	1,96
85,4 TeO_2 - 6,97 ZnO - 4,43 Na_2O - 3,2 PbO	2,06
88,35 TeO_2 - 7,5 ZnO - 2,65 Na_2O - 1,5 PbO	1,98
41,9 TeO_2 - 20,6 GeO_2 - 14,7 Nb_2O_5 - 20,1 BaO	1,89

Estudos de vidros contendo nanopartículas metálicas (NPs) têm sido feitos pelo nosso grupo e o primeiro trabalho a respeito da influência de NPs metálicas nas propriedades ópticas dos vidros de telureto, foi publicado em 2006 [69].

A presença de NPs em vidros dopados com íons de terras-raras também pode favorecer o aumento da intensidade luminescente dos íons de terras-raras [24, 25, 70, 71]. Diversos trabalhos foram publicados, pelo nosso grupo, sobre a interferência da presença de NPs metálicas nas propriedades luminescentes de íons de terras-raras (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}), em vidros de telureto [9, 47].

2.5 Filmes Finos: Definição

Um material sólido é chamado de filme fino quando é formado por uma fina camada sobre uma base sólida, chamada substrato, pela condensação controlada de espécies atômicas, moleculares, ou iônicas, por um processo físico, ou por uma reação química ou eletroquímica. Cabe ressaltar que não é simplesmente a pequena espessura que determina filmes finos com propriedades especiais e distintas, mas sua microestrutura resultante. Filmes espessos têm propriedades caracteristicamente diferentes dos filmes finos [72].

As propriedades de um material na forma de filme podem diferir das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição [73].

Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, e desempenham as mais diversas funções nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem.

Os filmes finos utilizados na fabricação dos circuitos integrados devem apresentar características rigorosamente controladas. A espessura, a estrutura atômica e a composição química devem ser uniformes, com baixa densidade de defeitos e mínima contaminação por partículas.

Dispositivos com alta integração (processadores, por exemplo) possuem diversos filmes finos para a formação de linhas de conexão e filmes de isolamento entre linhas, sendo necessário um excelente controle no processo de deposição desses filmes finos. A Figura 2.2 mostra uma imagem obtida por microscópio eletrônico de varredura (MEV) de um dispositivo microeletrônico ilustrando as diversas camadas necessárias para as conexões entre dispositivos [6]. Como pode ser observado na Figura, é necessária a deposição de diversos filmes para a construção de todo o dispositivo com as suas linhas de conexão.

Figura 2.2 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um dispositivo microeletrônico construído a partir de filmes finos.

A evolução e a miniaturização dos dispositivos, ocorrida devido aos avanços nas tecnologias de deposição de filmes finos, fez com que um dos mais consagrados materiais em microeletrônica, por exemplo, o SiO_2 de porta, fosse substituído por outros materiais, primeiramente pelo SiOxNy e atualmente pelos materiais de alta constante dielétrica. Com a evolução ocorrida ao longo do tempo e a conseqüente diminuição das dimensões dos dispositivos, entramos em uma nova escala tecnológica: a nanotecnologia [6].

2.6 Filmes Finos: Aplicações

A Tabela 2.3 apresenta as possíveis aplicações de filmes finos e suas respectivas áreas de atuação. Geralmente, múltiplas propriedades são obtidas simultaneamente. Por exemplo, camadas de Cr usadas em partes plásticas para automóveis dão dureza, lustre metálico, e proteção contra luz ultravioleta [74] além de reduzir o custo de produção. Camadas de nitreto de titânio (TiN) permitem proteger peças e ferramentas metálicas, garantindo à superfície uma excelente resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito, elevadíssima dureza e grande resistência ao desgaste.

Funcionalidade adicional em filmes finos pode ser alcançada depositando múltiplas camadas de materiais diferentes. Filtros de interferência óptica consistem em dezenas ou até mesmo centenas de camadas que variam os índices de refração. Quando são feitas camadas

alternadas usando espessuras nanométricas de materiais semicondutores como GaAs e (AlGa)As, o resultado é uma “super-rede” com propriedades elétricas dirigidas pela periodicidade construída em lugar da periodicidade atômica.

Assim, multicamadas de filmes finos podem se comportar como materiais completamente novos, desconhecidos na forma de “bulk”. Quando a formação de múltiplas camadas é combinada com um padrão litográfico no plano dos filmes, podem ser construídas microestruturas de variedades infinitas. Esta é a tecnologia básica da indústria de circuito integrado, e mais recentemente está sendo aplicada a circuitos ópticos de guias de onda e em microdispositivos mecânicos.

Tabela 2.3. Aplicações de filmes finos [74].

Categoria/Propriedade do filme fino	Aplicações
Óptica	Camadas refletiva/Antirefletiva Filtros de interferência Memória de discos (CDs) Guias de onda
Elétrica	Isolação Condução Dispositivos semicondutores Dispositivos piezoelétricos
Magnética	Memória de discos
Química	Barreira de difusão ou isolamento Proteção contra oxidação e corrosão Sensores de líquido/gás
Mecânica	Resistência à corrosão Dureza Adesão Micromecânicas
Térmica	Barreira de calor Dissipador de calor

2.7 Filmes Finos: Processos de Produção

Os processos de produção dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais [73]:

a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo. Fazem parte deste caso: a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato. Este caso pode ser subdividido em três subgrupos:

b.1) deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (Chemical Vapor Deposition), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia.

b.2) deposição física a partir da fase vapor: neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons ("Sputtering") na forma de vapor que se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em vácuo.

b.3) deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato.

As técnicas de deposição de filmes finos a partir da fase vapor têm três vantagens significativas em relação às técnicas a partir de líquidos: aplicabilidade em qualquer material, ajuste na temperatura do substrato, e acesso à superfície durante a deposição. A temperatura é uma variável fundamental nas propriedades do filme.

2.8 Etapas de Processo de Formação de Filmes Finos

Todos os processos usados na fabricação de filme finos contêm as etapas mostradas na Figura 2.3 [74]. Uma fonte de material do filme é fornecida, e em seguida o material é transportado ao substrato, e finalmente ocorre a deposição. O filme pode ser tratado subsequente, e analisado para avaliar o processo. Os resultados da análise são então usados para ajustar as condições para outras etapas para modificação da propriedade do filme. O entendimento e o controle de processo adicional são obtidos monitorando as primeiras três

etapas durante a deposição do filme. O recozimento pós-deposição pode ser usado para ativar o crescimento de grão, alterar a estequiometria, introduzir dopantes, ou causar a oxidação.

A fonte do material que forma o filme pode ser um sólido, líquido, vapor, ou gás. Materiais sólidos precisam ser vaporizados para se transportarem ao substrato, e isto pode ser feito através de calor ou por um feixe de elétrons, fótons (“laser ablation”), ou íons (sputtering). Estes métodos são classificados como deposição física a partir da fase vapor (PVD).

Ocasionalmente, fontes sólidas são quimicamente convertidas em vapores, como Ga para GaCl. Em outros casos, o material de fonte é fornecido como um gás ou como um líquido com pressão de vapor suficiente para ser transportado em temperaturas moderadas. Processos de filme finos que usam gases, líquidos evaporados, ou sólidos gaseificados quimicamente como materiais de fonte são classificados como deposição química a partir da fase vapor (CVD). Em ambos, PVD e CVD, a contaminação e a taxa de rendimento são fatores importantes. A contaminação interfere no transporte e nas etapas de deposição e a taxa de rendimento é importante porque as propriedades do filme variam com a taxa de deposição e com a relação aos elementos provenientes do filme.

Na etapa de transporte, torna-se relevante a uniformidade da taxa de chegada sobre a área do substrato. Os fatores que afetam esta uniformidade são muito diferentes, dependem do fato de o transporte médio estar à alto vácuo ou em fluido gasoso. Em alto vácuo, a uniformidade de taxa de chegada do material da fonte ao substrato é determinada pela geometria, enquanto em um fluido é determinada através de um padrão de fluxo de gás e por difusão das moléculas da fonte por outros gases presentes. Frequentemente, os processos em alto vácuo são comparados com deposição física a partir da fase vapor, e os processos de fluxo de fluidos são comparados com deposição química a partir da fase vapor. Porém, esta não é sempre uma associação válida. Embora muitos processos de deposição física operem em alto vácuo, outros como “laser ablation” e “sputtering” geralmente operam em pressões mais altas características de um fluido. Semelhantemente, embora a maioria dos processos de deposição química opere em pressões de fluido, a epitaxia de feixe químico opera em alto vácuo.

Figura 2.3 - Etapas de processo de fabricação de filmes finos. Em todas as etapas, o controle do processo é importante, e a contaminação deve ser evitada [74].

A 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.

O transporte de alto vácuo tem a importante vantagem de acesso limpo à superfície de deposição. O fluido tem a vantagem de funcionar em pressão atmosférica ou em níveis de vácuo moderado facilmente alcançados.

Muitos processos de filme fino operam em plasma, na Figura 2.3 o plasma é apontado como um terceiro transporte. Um plasma é um gás parcialmente ionizado e contém muita energia que pode ativar o processo de deposição de filme em baixa temperatura. Em alto vácuo, os átomos e as moléculas percorrem no menor tempo possível (livre caminho médio) a distância alvo/substrato e as dimensões da câmara de trabalho. Os plasmas são usualmente excitados e mantidos eletricamente por: corrente direta (DC), rádio frequência (RF), ou microondas (MW), fornecido a um gás.

A terceira etapa do processo de fabricação de filme fino é a deposição do filme sobre a superfície do substrato. O comportamento da deposição é determinado pela fonte, pelos fatores de transporte e pelas condições da superfície de deposição. Há três fatores de superfície principais que determinam o comportamento de deposição, como visto na Figura 2.3. Estes fatores são: a condição da superfície do substrato, reatividade do material da fonte, e energia de entrada. Entre as condições de superfície do substrato podemos citar a rugosidade, nível de contaminação, grau de ligação química com o material da fonte, e parâmetros cristalográficos no caso de epitaxia. O fator de reatividade se refere à probabilidade das moléculas da fonte reagirem com a superfície ficando incorporadas dentro do filme. Esta probabilidade é chamada de coeficiente de incorporação, geralmente menores para CVD do que para processos de PVD.

O terceiro fator de deposição é a energia de entrada à superfície. Pode acontecer de muitas formas e tem um efeito profundo em ambos, na reatividade do material da fonte e na composição e estrutura do filme. A temperatura do substrato é a fonte básica de energia de entrada, mas há muitas outras fontes. Fótons são usados em deposição assistida por laser. O bombardeamento de íon positivo leva a valores muito altos de energia. Está presente na maioria dos processos de plasma e em alguns processos de alto vácuo. A energia química é levada por uma fonte de moléculas reativas e por moléculas que foram dissociadas no caminho da vaporização ou transporte de plasma. Em resumo, os três fatores de deposição, as condições do substrato, reatividade, e energia de entrada trabalham juntos com os fluxos da fonte para determinar a estrutura e composição do filme depositado. A estrutura e composição determinam as várias propriedades dos filmes listadas na Tabela 2.3.

A etapa final no processo de deposição é a análise do filme. Uma análise consiste em medir diretamente as propriedades que são importantes para a aplicação de interesse, por

exemplo, o índice de refração de um filme óptico. Uma análise mais aprofundada depende da identificação da estrutura e da composição do filme, desde que estes sejam os fatores que determinam as propriedades observadas. Este tipo de análise é geralmente mais difícil, mas gera uma ponte entre as etapas de deposição e as propriedades finais do filme. Esta ponte leva a um entendimento melhor do processo total.

2.9 Filmes Finos: Deposição

2.9.1 Técnica de Sputtering

O processo de "sputtering" baseia-se no bombardeamento de um alvo sólido com íons extraídos de uma nuvem de plasma concentrada próxima à sua superfície. O gás argônio é geralmente utilizado devido a sua alta massa molecular e inércia química [75]. Ele é injetado na câmara de deposição e ionizado através da tensão aplicada entre os eletrodos. Os íons formados no plasma movem-se em direção ao alvo sólido e ejeta os átomos da sua superfície devido a este choque. Os átomos arrancados do alvo são em parte direcionados ao substrato onde se depositam para formar o filme.

O sistema é mantido em vácuo, com pressões que dependem da aplicação desejada. Durante o processo de deposição, as pressões típicas de Ar utilizadas são da ordem de alguns mTorr. A diferença de potencial é aplicada através de fontes de corrente contínua (DC) ou de radiofrequência (RF). Esta última é utilizada principalmente em materiais isolantes para evitar o acúmulo de cargas superficiais [76].

A Figura 2.4 ilustra esquematicamente uma câmara de "sputtering".

Figura 2.4 - Desenho esquemático de uma câmara de "sputtering" convencional.

Esta técnica apresenta uma série de vantagens sobre outros métodos de deposição [73]:

- permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grandes diâmetros;
- permite o controle preciso da espessura controlando apenas os parâmetros do processo;
- é capaz de depositar filmes de ligas e materiais multicomponentes;
- proporciona filmes com boa aderência;
- é capaz de depositar multicamadas com a utilização de alvos múltiplos;
- pode operar com o substrato em diferentes temperaturas, inclusive à temperatura ambiente.

As desvantagens são:

- alto custo do equipamento;
- a taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- pode ocorrer a degradação do alvo devido ao bombardeamento de alta energia.

2.9.2 Sputtering Convencional e Magnetron Sputtering

Em um sistema de “sputtering” convencional (pouco utilizado atualmente), a diferença de potencial é aplicada entre o alvo e o substrato fazendo com que as reações de ionização ocorram por toda câmara, como é mostrado esquematicamente na Figura 2.5a e também na Figura 2.6a. Neste caso, muitos dos íons formados não alcançam a superfície do alvo, o que resulta em baixas taxas de deposição. Além disso, os átomos perdem energia em sua trajetória até o substrato devido às colisões com o plasma comprometendo a aderência do filme. Outro inconveniente é o aquecimento do substrato uma vez que os elétrons secundários são continuamente acelerados em direção a ele.

Figura 2.5 - Cinética de partículas. (a) "sputtering" convencional. (b) "magnetron sputtering".

O sistema de “magnetron sputtering” utiliza campo magnético formado por ímãs permanentes ou eletro-ímãs colocados sob o alvo que confinam o plasma em um anel circular junto à superfície do alvo, como mostra esquematicamente a Figura 2.5b. A Figura 2.6b ilustra uma imagem de um plasma localizado. Como consequência tem-se:

- um acréscimo da probabilidade de ionização devido ao aumento da trajetória dos elétrons e o fato dela ser mais localizada. Aumenta também em mais de uma ordem de grandeza a densidade do plasma na região próximo do alvo;
- o maior número de íons formados desta maneira intensifica o bombardeamento do catodo, aumentando a taxa de “sputtering”. Isto promove a geração de taxas de deposição maiores que o "sputtering" convencional e maior reprodutibilidade;
- a pressão necessária para operar este tipo de sistema é significativamente menor aumentando o livre caminho médio dos átomos. Isso diminui o número médio de colisões que

cada átomo sofre em direção ao substrato. Devido à colisão ser mais energética, a aderência do filme é substancialmente maior.

- devido ao confinamento dos elétrons, o aquecimento do substrato é significativamente menor.

Para depositar os filmes de óxido, o gás O_2 é utilizado juntamente com o Ar para compensar o oxigênio perdido durante o “sputtering” [77]. A razão para isso é que a taxa de “sputtering” é diferente para cada elemento químico. Por exemplo, a taxa de átomos removidos por íon incidente (“sputter yield”) do Pb é três vezes maior que a do Ge [78].

Figura 2.6 - Configuração do plasma: (a) "Sputtering" convencional [79] (b) "Magnetron Sputtering".

2.10 Filmes Finos Amorfos

Materiais amorfos ou vítreos têm uma estrutura que apresenta desordem atômica, com ausência de periodicidade. Um aspecto interessante das técnicas de deposição de filme fino é que facilitam a formação de metais amorfos e estruturas semicondutoras.

A produção de filmes amorfos requer altas taxas de deposição e baixas temperaturas de substrato. Em meados de 1950, Buckel produziu filmes amorfos de metais puros como Ga e Bi por evaporação térmica sobre substratos mantidos a temperaturas de hélio líquido. Ligas de filmes de metal demonstraram facilidade na deposição em forma amorfa porque cada componente inibe efetivamente a mobilidade atômica do outro, o que significa que o substrato pode suportar temperaturas mais altas ($\sim 196^\circ\text{C}$). Filmes finos de Si amorfo, Se, GdCo, e GeSe

têm sido estudados para aplicações em células solares, xerografia, memórias magnéticas, e litografia óptica de alta resolução [80].

A maioria dos vidros conhecidos que formam ligas binárias estão dentro de quatro categorias:

1. Metais de Transição e semimetais.
2. Metais nobres Au, Pd, Cu e semimetais.
3. Metais de transição Zr, Nb, Ta, Ti e Fe, Ni, Co, Pd.
4. Ligas de metais da família IIA: Mg, Ca, Be.

Muitas das composições vítreas atuais mais comumente usadas correspondem aos semicondutores, semi-metais, óxidos, e calcogenetos (isto é, contendo S, Se e Te) preparados por uma variedade de técnicas. Entre as técnicas empregadas para produção de guias de onda a partir de materiais vítreos, podemos destacar:

1. Sputtering.
2. Deposição química de fase vapor (CVD).
3. Sol-gel.
4. Implantação iônica.
5. Troca iônica.

Neste trabalho os filmes de telureto e germanato foram produzidos pela técnica de "sputtering" detalhada anteriormente.

2.11 Óptica Integrada

A Óptica Integrada 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 [81]. O seu desenvolvimento efetivo, entretanto, foi alcançado somente nos últimos anos o que certamente está ligado ao desenvolvimento na obtenção dos materiais e sua caracterização.

Grande parte das pesquisas atuais se concentra em sistemas compactos, constituídos por guias de luz planares. Vários sistemas vem sendo propostos na literatura onde se procura aliar a redução das dimensões do meio amplificador de luz (seja para a construção de

amplificadores ópticos ou para a construção de microlasers) com o bombeamento por diodos emissores de luz.

Em 1969, S.E. Miller propôs o conceito de óptica integrada [82] que consiste no processamento e a transmissão do sinal por feixes ópticos em lugar da corrente elétrica e é de fundamental importância nos modernos sistemas de comunicação óptica. A óptica integrada iniciou-se como uma linha de pesquisa aplicada no final dos anos 60. Desde o início, a intenção foi desenvolver dispositivos ópticos de modo análogo aos circuitos integrados da eletrônica convencional.

Dispositivos ópticos integrados são atualmente usados para aplicações além de comunicação óptica (por exemplo, sensores e amplificadores ópticos). Um guia de onda forma a base para dispositivos ópticos integrados. Tecnologias diferentes têm sido empregadas para produzir guias de onda em vários materiais. Os dispositivos feitos nestes materiais podem ser divididos em quatro grupos principais: passivo ou ativo, eletro-óptico, optoeletrônico, e totalmente óptico.

Dispositivos ópticos integrados passivos são principalmente divisores de sinais em duas ou mais partes conduzindo-os nas direções desejadas. Vidros têm sido os materiais mais populares para aplicações como componentes passivos. Dispositivos ativos são usados na transmissão de dados tais como lasers e amplificadores ópticos e possuem sua própria fonte de radiação eletromagnética. Os amplificadores ópticos baseados em vidros dopados com altas concentrações de íons de terras-raras incluem-se entre os componentes ativos. Cabe lembrar que íons de terras-raras são responsáveis pela ação laser quando usados como dopantes em vidros e cristais.

Dispositivos eletro-ópticos integrados são feitos a partir de materiais dielétricos com grande efeito eletro-óptico. Um campo elétrico é usado para modificar o índice de refração do guia de onda para controlar sua operação. A tecnologia desenvolvida mais extensivamente para dispositivos eletro-ópticos usa substratos de LiNbO_3 .

Dispositivos optoeletrônicos são feitos a partir de materiais semicondutores e oferecem grande versatilidade para componente óptico integrado. O maior objetivo da pesquisa em dispositivos integrados optoeletrônicos é desenvolver uma tecnologia prática que pode integrar circuitos ópticos e elétricos no mesmo “chip”. Pesquisas em componentes feitos em GaAs resultaram na eletrônica de alta velocidade e diodos de laser de infravermelho próximo (janela de aproximadamente 0,7 a 1,0 μm). Porém, os comprimentos de onda satisfatórios para transmissão óptica em sistemas de comunicação atuais são de aproximadamente de 1,3 μm e 1,5 μm (menor dispersão e absorção em fibras de sílica,

respectivamente). Mais recentemente, substratos de GaSb tem atraído atenção pois lasers feitos a partir deles podem operar na região de 2 a 4 μm , comprimentos de onda de interesse em transmissão óptica em fibras de vidro de fluoreto de baixa perda.

Em dispositivos totalmente ópticos, uma interação óptica não-linear é empregada para alcançar, por exemplo, “switches” e moduladores. Este campo cresceu significativamente durante a última década, paralelamente com um melhor estudo das propriedades de microestruturas baseadas em semicondutores tais como poços quânticos e “superredes”. Mais recentemente, surgiu interesse em polímeros não-lineares, para aplicações em óptica devido a sua alta não-linearidade. A maior parte dos dispositivos totalmente ópticos de interesse atual é baseado no princípio de efeitos ópticos não-lineares pelos quais é possível alterar as propriedades do material (coeficiente de absorção e índice de refração) através da absorção de fóton próximo das ressonâncias do sistema [83].

2.12 Guias de Onda

Os guias de onda são dispositivos que permitem a condução da luz de forma controlada. O conceito básico do confinamento óptico é bastante simples. Um núcleo envolvido por uma cobertura de material com índice de refração menor do que o índice de refração do núcleo consegue confinar um feixe de luz por reflexão total interna. Este efeito facilita o confinamento da luz gerada dentro de um meio de índice de refração alto, onde é possível construir canais/guias que conduzem a luz de um local para outro através de um determinado caminho.

As configurações mais comuns utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda, em ambas as direções transversais ao eixo de guiamento são apresentadas na Figura 2.7 [84].

Figura 2.7 - Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo step index (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: “raised strip” (c), canal (d) e “rib” (e). [84].

Nas Figuras 2.7a e 2.7b são ilustrados guias do tipo “slab” do tipo “step index” e índice gradual, respectivamente. Nessas figuras, também são mostrados os perfis de índice de refração ao longo do eixo x. Os guias do tipo “slab” são estruturas ideais, compostas por camadas adjacentes, com diferentes espessuras e índices de refração. Essa estrutura é simétrica com relação ao eixo de propagação (eixo z, na figura) e a um dos eixos transversais ao eixo de propagação. Dessa forma, o perfil de índices só varia ao longo de uma direção (eixo x, neste caso). No caso dos guias “slab” do tipo “step index” convencional, temos uma camada com índice de refração maior que é adjacente a meios ou camadas de índice de refração menor. É dentro dessa camada de maior índice, que se costuma chamar de núcleo, que a luz se propaga.

Nos guias do tipo índice gradual, o índice de refração varia gradualmente de um valor maior na região do núcleo, para valores menores, na direção externa ao mesmo. As estruturas “slab” são muito úteis para a modelagem e simulação do comportamento eletromagnético, no projeto de guias de onda. Nas Figuras 2.7c a 2.7e, são ilustradas algumas configurações utilizadas para realizar o confinamento lateral em guias de onda. Na Figura 2.7c, é mostrada a configuração “raised strip”, cuja lateral do núcleo é totalmente corroída de forma a definir as paredes laterais de um guia retangular. Na Figura 2.7d, é mostrada a configuração canal, onde um núcleo formado por canal retangular fica envolto por meios de menor índice de refração. Na Figura 2.7e, é mostrada a configuração do tipo “rib”, cujo núcleo é parcialmente corroído

para a definição das paredes laterais. Nesta, pode ou não haver deposição de uma cobertura sobre o núcleo.

2.13 Princípios dos guias de onda ópticos

Um guia de onda planar padrão tem três camadas: uma camada de isolamento, uma camada de núcleo (espessura d) e uma camada de revestimento superior (Figura 2.8) [77].

Figura 2.8 - Diagrama de um guia de onda de três camadas com índices de refração n_1 , n_2 e n_3 . A luz é guiada no meio de índice n_2 .

O índice de refração das três camadas é n_1 , n_2 , n_3 , respectivamente, e satisfaz as seguintes condições:

$$n_2 > n_1, n_2 > n_3$$

De acordo com a óptica geométrica o confinamento de luz no interior de um filme fino é descrito pela reflexão total em duas interfaces representado na Figura 2.9.

Figura 2.9 - Princípio físico de um confinamento de luz, sendo $n_2 > n_1, n_3$ [85].

Um requisito importante para o entendimento da propagação de ondas eletromagnéticas em guias de onda é o conhecimento dos *modos guiados*. Estes modos são

soluções das equações de onda obtidas através das equações de Maxwell mostradas no item 2.16.

Uma das condições necessárias para a propagação dos modos normais é, portanto que $n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$ (onde n_1 , n_2 e n_3 representam, respectivamente, o índice de refração do ar, filme e do substrato na Figura 2.10). Considerando que o meio 1 é o ar, tem-se ainda que $n_3 > n_1 = 1$. Isto implica na existência de dois ângulos limite θ_a e θ_s para as reflexões totais nas interfaces 1-2 do filme com o ar e 2-3 do filme com o substrato, respectivamente. Têm-se, portanto três casos distintos, como representado na Figura 2.10.

Figura 2.10 - Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado [86].

Para ângulos de incidência pequenos $\theta < \theta_a$ e θ_s , a luz incidente a partir do substrato é refratada de acordo com a Lei de Snell e sai do guia como representado na Figura 2.10 (a). Este modo não confinado da luz é chamado de *modo de radiação*. Quando $\theta < \theta_a < \theta_s$ tem-se a situação descrita na Figura 2.10 (b) onde a luz é refratada na interface 3-2 e totalmente refletida na interface 2-1. Este é o *modo do substrato*. Finalmente quando $\theta > \theta_a$ e θ_s ocorre reflexão total nas duas interfaces, o que faz com que a luz seja confinada no filme, como representado na Figura 2.10 (c). Este é o *modo guiado*.

Um dos guias de onda mais amplamente usados é a fibra óptica que é feita de dois cilindros de material dielétrico, de baixa perda, como o vidro. Um exemplo de um guia de onda dentro de um circuito óptico integrado é mostrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Um exemplo de um dispositivo óptico integrado usado como um receptor/ transmissor óptico. A luz de entrada é acoplada em um guia de onda e dirigida a um fotodiodo onde é detectado. A luz do laser é guiada, modulada, e acoplada em uma fibra [87].

No campo das telecomunicações ópticas, os guias ópticos na forma planar ou canal estão ganhando destaque cada vez maior, devido à necessidade de miniaturização dos sistemas, transmissão de informações e amplificação de sinais cada vez mais rápida. Assim, os guias planares favorecem a integralização reunindo os requisitos necessários dos atuais sistemas de telecomunicações.

2.14 Guias de Onda Vítreos

Embora a fibra óptica seja na verdade um tipo especial de guia de onda, geralmente guias de onda referem-se a circuitos ópticos integrados em substratos. O conceito de guia de onda óptico veio no início de 1960. No entanto, o primeiro guia de onda utilizado com sucesso foi um laser de diodo semiconductor, com canais corroídos e empilhado entre materiais semicondutores do tipo-p e tipo-n com índices de refração um pouco mais baixo. Portanto, a luz é confinada em uma fina camada de ganho, e como resultado, o limiar de energia para ação do laser foi drasticamente reduzida [77].

Guias de onda vítreos são dispositivos que ganharam propulsão nos últimos anos, com o rápido desenvolvimento de sistemas de comunicações ópticas. Especialmente após a técnica de multiplexação por divisão de comprimento de onda (WDM) ser amplamente aceita como uma nova geração de plataforma padrão de comunicação óptica, muitos conceitos de novos

dispositivos foram propostos, dispositivos com excelente desempenho foram colocados no mercado em larga escala.

Um guia de onda óptico é na realidade a junção de três ou mais filmes finos, composto basicamente de um substrato, uma camada de isolamento, uma camada de guiamento (“core”) e uma camada de revestimento superior. Materiais para fabricação de guias de onda podem ser divididos em vidros de sílica (somente SiO_2), vidros de multicomponentes (óxidos variados) e materiais poliméricos. Vários métodos foram desenvolvidos para fabricar filmes para guias de onda, entre eles a deposição química a vapor (CVD), troca-iônica, sol-gel, sputtering, etc.

Usualmente, guias de onda vítreos convencionais são utilizados somente para guiar e dividir o sinal luminoso. No entanto, diferentes funções para estes dispositivos vêm sendo exploradas, o que expandiu consideravelmente sua gama de aplicações. Eles podem ser usados, por exemplo, como comutadores ópticos (“switches”) e filtros de frequência ajustável. Trabalhos vêm sendo feitos para investigar a possibilidade de utilizar estes materiais em chips de amplificadores de sinal óptico e moduladores eletro-ópticos [77].

2.15 Guias de Onda Vítreos Passivos e Ativos

Chips fotônicos (ou circuitos integrados fotônicos) e guias de onda passivos e ativos são importantes para a futura tecnologia de comunicações ópticas, processamento e computação. Os guias de onda passivos são usados para acoplamento, divisão e ramificação da luz. Guias de onda ópticos ativos são estruturas guiadoras de luz que contêm um material que possui ganho óptico e/ou propriedades não-lineares levando a várias funcionalidades ativas.

Os guias de onda ativos são sempre feitos por deposição de vidros dopados com íons de terras-raras em substratos de Si. A aplicação mais popular de guia de ondas ativo refere-se a amplificadores de guia de onda combinados com comutadores ópticos (“optical switch”) na nova geração de sistemas de comunicações ópticas [88].

No que diz respeito a dispositivos fotônicos ativos há ainda muito a ser feito; praticamente todas as áreas de dispositivos fotônicos baseados em guias de onda são exclusivamente estudadas do ponto de vista de estruturas passivas, exceto para semicondutores e amplificadores de fibra e lasers. Mesmo nesses casos, porém, o ganho óptico tem sido tradicionalmente usado tanto para gerar a saída coerente ou para fornecer um ganho linear de sinal. Como resultado, quando um meio linear é utilizado em um guia de

ondas passivo, apenas funções simples como a multiplexação por comprimento de onda ou filtragem óptica podem ser aplicadas.

Há uma grande quantidade de trabalhos científicos feitos na integração de guias de onda ópticos passivos e ativos, bem como guias de onda optoeletrônicos de forma eficaz e compacta para chips fotônicos [88].

2.16 Equações Básicas para o Guiamento Planar

2.16.1 Onda guiada em meios dielétricos

Neste item são apresentadas as equações básicas para a propagação de ondas eletromagnéticas em meios dielétricos. Inicialmente, abordamos a propagação em meios dielétricos planares (unidimensional) e, em seguida, a propagação em meios dielétricos retangulares (bidimensional).

2.16.2 Equações de Maxwell

As equações de Maxwell descrevem a natureza ondulatória da luz e fornecem os meios matemáticos para a interpretação da propagação óptica em meios dielétricos. Para meios dielétricos, lineares e isotrópicos temos as seguintes expressões para as equações de Maxwell [89]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Eq.1})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Eq.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Eq.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{Eq.4})$$

Os parâmetros que aparecem nestas equações e suas respectivas unidades no sistema internacional (SI) estão listados na Tabela 2.4, a seguir.

Tabela 2.4 - Parâmetros das Equações de Maxwell (SI)

Parâmetro	Descrição	Unidade (SI)
$\vec{E}$	Vetor campo elétrico	V/m
$\vec{H}$	Vetor campo magnético	A/m
$\vec{D}$	Vetor campo de deslocamento	C/m ²
$\vec{B}$	Densidade de fluxo magnético	Wb/m ²
$\vec{J}$	Densidade de corrente	A/m ²
ρ	Densidade de carga	C/m ³
Q	Carga	C

2.16.3 Relações constitutivas

Para construir a equação de ondas eletromagnéticas na sua forma mais geral, é necessário fazer algumas considerações sobre o meio que ocorre a propagação [89].

A **polarização elétrica** $\vec{P}$ constitui uma medida da resposta global sobre a propagação da luz no meio, ou seja, representa o momento dipolar elétrico resultante por unidade de volume. Como o campo no material é alterado, define-se um novo **campo deslocamento** $\vec{D}$, ou densidade de fluxo elétrico [C/m²], através de

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{Eq.5})$$

onde $\vec{E}$ é o campo elétrico e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo [F/m].

Para um dielétrico homogêneo, linear e isotrópico, $\vec{P}$ e $\vec{E}$ têm a mesma orientação e são proporcionais entre si

$$(\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} = \vec{P} \quad (\text{Eq.6})$$

onde ϵ é a permissividade elétrica no meio.

Consequentemente $\vec{D}$ é também proporcional a $\vec{E}$:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{Eq.7})$$

Do mesmo modo define-se uma *polarização magnética* $\vec{M}$ como o momento dipolar magnético por unidade de volume. Deste modo, define-se um *campo auxiliar* $\vec{H}$, ou intensidade do campo magnético [A/m], como

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (\text{Eq.8}),$$

onde $\vec{B}$ é a densidade de fluxo magnético e μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo [H/m].

Para um material dielétrico (usualmente diamagnético) homogêneo, linear (não ferromagnético) e isotrópico a polarização magnética é nula. Sendo assim, $\vec{B}$ e $\vec{H}$ serão paralelos e proporcionais entre si:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (\text{Eq.9}),$$

onde μ é permeabilidade magnética no meio.

As equações 7 e 9 constituem as equações constitutivas [90, 91], que permitem relacionar as densidades de fluxo $\vec{D}$ e $\vec{B}$ com os vetores $\vec{E}$ e $\vec{H}$, respectivamente.

Em um meio dielétrico, as expressões gerais para permissividade e a permeabilidade não são geralmente de natureza escalar. Como os campos são grandezas vetoriais, as relações constitutivas devem ser descritas por um tensor.

2.16.4 Equação de onda

Para simplificar o desenvolvimento matemático, usaremos apenas o campo elétrico $\vec{E}$ no desenvolvimento das equações, sendo que, para o campo magnético $\vec{H}$, o equacionamento é semelhante. A equação de onda pode ser derivada diretamente das equações de Maxwell [90], ficando na forma:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Eq.10})$$

e para a amplitude de campo magnético

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Eq.11})$$

Algumas das soluções para as equações 10 e 11, em módulo, seriam

$$E = E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{Eq.12})$$

$$H = H_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{Eq.13})$$

ou pela representação complexa

$$E = E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (\text{Eq.14})$$

$$H = H_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (\text{Eq.15})$$

onde E_0 e H_0 são, respectivamente, as amplitudes do campo elétrico e campo magnético, $\vec{k}$ é o vetor de onda [rad/m], ω é a frequência angular [rad/s] e $\vec{r}$ é o vetor posição.

O vetor de onda $\vec{k}$ aponta na direção de propagação de uma onda plana e seu módulo é definido como:

$$|\vec{k}| = \omega \sqrt{\mu \epsilon} = k \quad (\text{Eq.16})$$

que pode ser escrito em termos do comprimento de onda, λ :

$$k = 2\pi / \lambda \quad (\text{Eq.17})$$

O índice de refração de um meio é definido como sendo a razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo c e a velocidade da luz no meio V_p . Em relação às propriedades do material, o índice de refração n é definido como [91]:

$$n = \frac{\sqrt{\mu \epsilon}}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \quad (\text{Eq.18})$$

onde o subscrito (0) indica a referência ao vácuo.

2.16.5 Guia de onda planar

A estrutura básica de um guia óptico planar é mostrada na Figura 2.12, onde os índices de refração das camadas de cobertura ("clad"), guiamento (núcleo ou "core") e substrato são, respectivamente, n_c , n_f e n_s (onde n_c , n_f e n_s representam, respectivamente, o índice de refração do "cladding", filme e do substrato). Sendo que, a luz não pode ser guiada a menos que $n_f > n_c$, $n_f > n_s$ e a espessura da camada de guiamento favoreça um ângulo de incidência, θ_i , maior que o ângulo crítico θ_c , ocorrendo a reflexão interna total (RIT). Os perfis

característicos de distribuição espacial da onda eletromagnética guiada podem ser determinados matematicamente e são chamados de modos de propagação.

Figura 2.12 - Guia de onda planar (slab) [91].

Os ângulos críticos para as interfaces superior e inferior são, respectivamente.

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_c}{n_f}\right) \quad (\text{Eq.19})$$

$$\theta_s = \arcsen\left(\frac{n_s}{n_f}\right) \quad (\text{Eq.20})$$

O guia de onda planar mostrado na Figura 2.12 é também chamado de guia “slab”, uma vez que o confinamento da luz permanece somente na direção x e o plano (yz) é considerado infinito.

Devemos considerar duas possíveis polarizações do campo elétrico: elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM), como é ilustrado na Figura 2.13. A cruz indica o campo entrando e o círculo indica o campo saindo da página. Os casos TE e TM são distinguidos pelas características no modo, assim como suas polarizações.

Figura 2.13 - Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM).

Para o caso TE, onde o vetor campo elétrico é transversal ao plano de incidência estabelecido pela normal à interface e o vetor $\vec{k}$, vamos assumir que o guia de onda é excitado por uma fonte com frequência ω_o , onde $|k_o| = \omega_o/c$. Para encontrar os modos guiados do guia óptico, devemos primeiro resolver a equação de onda para região do dielétrico e então usar as condições de contorno para relacionar tais soluções [90]. As componentes de campo elétrico para cada região podem ser escritas na forma escalar:

$$\nabla^2 E_y - k_o^2 n_i^2 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{Eq.21})$$

onde $n_i = n_c, n_f$ ou n_s , dependendo da localização.

Podemos escrever uma solução para a equação 21, na forma:

$$E_y(x, z) = E_y(x) e^{-j\beta_i z} \quad (\text{Eq.22})$$

onde β_i é um coeficiente de propagação ao longo da direção z . Relacionando esta solução com a equação 21 e notando que $d^2 E_y / dy^2 = 0$, escrevemos.

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_o^2 n_i^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (\text{Eq.23})$$

Colocando a referência na interface inferior, a escolha do n_i depende da posição de x . A solução geral, para a equação 23, dependerá da amplitude relativa de β em relação a $k_o n_i$. Considere o caso onde $\beta > k_o n_i$. A equação de onda transversal (equação 23) terá uma solução geral com uma exponencial real na forma:

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm \sqrt{\beta^2 - k_o^2 n_i^2} x) \quad (\text{Eq.24})$$

onde E_0 é a amplitude do campo em $x=0$. Para ser fisicamente razoável, nós sempre escolhemos um decaimento negativo da equação 24. Esta solução deve estar relacionada com o campo evanescente de uma reflexão interna total (RIT) da onda na interface.

No caso onde $\beta < k_o n_i$, a solução tem a forma oscilatória:

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j \sqrt{k_o^2 n_i^2 - \beta^2} x) \quad (\text{Eq.25})$$

Então, dependendo do valor de β , a solução pode ser um decaimento oscilatório ou exponencial. Se $\beta < k_o n_i$, podemos definir o coeficiente de atenuação, γ , como:

$$\gamma = \sqrt{\beta^2 - k_o^2 n_i^2} \quad (\text{Eq.26})$$

e descrever o campo como $E_y(x) = E_0 \exp(-\gamma x)$. Então podemos definir o vetor de onda transversal, κ , como:

$$\kappa = \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} \quad (\text{Eq.27})$$

e

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j\kappa x) \quad (\text{Eq.28})$$

Usando a equação 27, podemos ver que κ pode ser geometricamente relacionado com o vetor de onda total $k=k_0 n_f$, no filme guiado.

Figura 2.14 - Diagrama do vetor de onda [90].

A relação entre o ângulo de incidência θ e as constantes de propagação ao longo de x e z são:

$$\kappa = k_0 n_f \cos \theta \quad (\text{Eq.29})$$

$$\beta = k_0 n_f \sin \theta \quad (\text{Eq.30})$$

β e κ são chamados de vetores de onda longitudinal e transversal, respectivamente, dentro do filme guia. Estes termos serão extensivamente empregados para caracterizar os vários tipos de modos nos guias ópticos.

2.16.6 O vetor de onda longitudinal β

Este vetor é usado para identificar os modos individuais e é definido como o parâmetro numérico do modo. A Figura 2.15 mostra a distribuição do campo elétrico transversal [90] em um guia planar para os vários valores de β , variando-se o ângulo entre k e o eixo z de 90° a 0° , considerando $n_c \leq n_s$. Portanto, o valor de β , no qual é simplesmente a componente do vetor de onda em z , varia de 0 a $\beta_{MAX} = k$.

Figura 2.15 - Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência [90].

Para $\beta < k_0 n_c$, as soluções da equação de onda em todas as regiões são oscilatórias, como na equação 25 e para $\beta \approx 0$, a onda se propaga quase que perpendicularmente ao eixo z do guia óptico, refratando nas interfaces dielétricas sem nenhum confinamento.

Para $k_0 n_c < \beta < k_0 n_s$, temos a reflexão total somente na interface superior, permanecendo um campo oscilatório no filme e no substrato.

Quando $\beta > k_0 n_s$, as condições de reflexão total são satisfeitas em ambas as interfaces, confinando o feixe dentro do filme e, portanto, teremos uma solução oscilatória somente na região do filme.

Para $\beta = k_0 n_f$, temos o ângulo de incidência igual à 90° . Deste modo, a onda guiada deve satisfazer a seguinte condição [90]:

$$k_0 n_s < \beta < k_0 n_f \quad (\text{Eq.31})$$

2.17 Perdas na Propagação da Luz

Há diferentes tipos de perdas que podem ocorrer durante a propagação da luz em um guia de onda real. Essas perdas estão associadas às características intrínsecas e imperfeições do material. A atenuação no guiamento é a soma das perdas apresentadas a seguir [90, 92-98]:

2.17.1 Perdas por Espalhamento

As perdas por espalhamento acontecem pelas imperfeições presentes no interior ou na superfície do filme. A existência de defeitos no filme vítreo, variações na sua composição, entre outros, são as causas para este tipo de perda.

O espalhamento da luz ocorre quando alguns fótons do feixe de luz incidente encontram estas irregularidades que desviam o seu ângulo de propagação. Como consequência, o fóton espalhado sai do modo guiado, provocando uma diminuição na intensidade da luz propagada. Efeitos como este interferem negativamente no confinamento da luz no guia. As perdas por espalhamento de superfície são geradas pela rugosidade, já que a obtenção de superfícies totalmente lisas é muito difícil.

De um modo geral, a fonte predominante de espalhamento no guia óptico está localizada nas interfaces e está associada às irregularidades dos filmes depositados. A atenuação por espalhamento (α_E) é diretamente proporcional ao quadrado de σ , como colocado na equação a seguir [93]:

$$\alpha_E = 4(\beta\sigma)^2 \frac{\cos^3(\theta) / \sin(\theta)}{W + \frac{2}{p}} \quad (\text{Eq. 32}),$$

onde β é a constante de propagação do modo guiado, σ é a rugosidade da interface, W é a largura do “rib”, θ é ângulo de propagação no guia e p é a constante de decaimento transversal (vetor de onda transversal) dado por:

$$p = \sqrt{\beta^2 - (k_0 n)^2} \quad (\text{Eq. 33}),$$

onde k_0 é a constante de propagação no vácuo e n é o índice de refração do filme em que ocorre o decaimento.

De acordo com Deri [93], a atenuação por espalhamento também é diretamente proporcional à diferença entre os índices de refração entre a região de confinamento (“core”) e as regiões de decaimento do modo de propagação (“clad”, “buffer” e laterais do “rib”), ou

seja, a redução no contraste do índice de refração reduz o efeito de espalhamento, melhorando o casamento de impedâncias entre os meios que compõem a interface.

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

2.17.2 Perdas por Absorção

Ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação. Em materiais dielétricos a absorção pode ser considerada nula, isto se a presença de contaminantes no interior do guia for bem controlada.

O guia de onda é fabricado a partir de um substrato de silício (Si) monocristalino. Com um alto índice de refração e também uma alta absorção (parte imaginária) para a luz visível ($3,858 + i0,018$ para $\lambda = 632,8\text{nm}$), é necessária a utilização de um filme espesso de SiO_2 , antes da deposição do filme de guiamento (“core”), para a isolação do campo evanescente do modo guiado, como mostra a figura 2.16 [99]. Na figura 2.16(A), o substrato está isolado do filme de guia de onda por uma camada dielétrica com espessura suficiente para minimizar o campo evanescente (radiação desviada do filme de guiamento indo, portanto para o substrato também chamada “leakage loss”). Na figura 2.16(B), a camada de “buffer” é insuficiente para isolar o campo evanescente.

Figura 2.16 - Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado B) Camada de “buffer” insuficiente, ocorrendo absorção [99].

Os modos que se propagam em guias de ondas, onde o substrato apresenta índice de refração maior que as demais camadas que compõem a estrutura, são normalmente classificados como modos vazantes ou, mais comumente, “modos leaky” (“leaky modes”). Quanto maior a interação do campo eletromagnético com o substrato, maior será a perda

(“leakage loss”). Portanto, a espessura da camada de isolamento (“buffer”) de SiO_2 deve ser muito bem definida de modo a minimizar este efeito [92, 99, 100].

2.17.3 Perdas por Radiação

Este tipo de perda envolve a diminuição da energia do modo guiado pela existência da probabilidade de alguns fótons escaparem do filme do guia de onda na interface filme-substrato e filme-ar. Este tipo de perda se torna relevante em sistemas com baixa eficiência de confinamento da luz. O confinamento do feixe luminoso dentro do guia de onda (comprimento de onda da luz maior que a espessura do guia) faz com que parte dele se propague nas interfaces, originando ondas evanescentes.

2.17.4 Perdas por Acoplamento

Para acoplar luz em um guia de onda podemos focalizar a luz na extremidade do guia em um ângulo apropriado. O acoplamento depende fortemente das espessuras, dos índices de refração das camadas, e do ângulo de incidência do feixe. A luz pode ser confinada e se propagar na direção do guia ou sobre uma superfície mas também pode ser atenuada por absorção no sistema [102].

2.18 Microfabricação Usando Pulsos de Laser de Femtosegundos

Os guias de onda podem ser produzidos por processos litográficos convencionais e por gravação com laser de femtosegundos que passaremos a discorrer.

Essa técnica de microfabricação, baseada no uso de pulsos laser ultracurtos, produz estruturas de tamanhos micrométricos na superfície ou no interior de materiais ópticos. Na superfície do material ocorre a ablação, onde é transferida energia cinética suficiente para que os íons possam vencer o potencial formado pela rede [103]. O resultado final do processo é a modificação do material na região focal [104]. O volume removido é muito dependente dos parâmetros usados [105]. No interior do meio, podemos ter modificação do índice de refração [106, 107], formação de estruturas birrefringentes [108, 109] ou a formação de buracos [110, 111]. Em materiais vítreos, para condições onde a duração do pulso e a abertura numérica da objetiva estão fixas, estes três processos são distintos pela energia incidente: para energias próximas do limiar de dano material ($\sim 1 \mu\text{J}$), observa-se variação no índice de refração. Para energias mais altas ($\sim 10 \mu\text{J}$) a região focalizada torna-se birrefringente [108]. Para energias bem acima deste valor é observada a formação de buracos [111].

Birrefringência aparece devido ao surgimento de “faixas” periódicas de aumento e decréscimo na densidade do material, com tamanhos nanométricos, em torno de 20nm, causadas pela interferência entre o campo elétrico incidente e o plasma de elétrons formado [112, 113]. Buracos são originados de expansões explosivas do material para fora da região focal, levando a regiões menos densas na parte mais interna e mais densa na parte externa [114].

A modificação do índice de refração pode ser usada na produção de componentes ópticos, tais como, guias de onda [115-117], separadores de feixes [118], grades com período longo [107], grades holográficas [119], entre outros. A formação de buracos pode ser usada para a produção de estruturas com microcanais, que pode ser utilizado em aplicações biológicas e médicas [120].

Para a produção de dispositivos ópticos, já existiam técnicas bem estabelecidas, usando lasers com comprimento de onda na região do ultravioleta e interação fotoquímica com a amostra [121]. Contudo, devido ao atual avanço dos lasers de femtosegundos na região do infravermelho, a utilização destes tipos de sistemas laser já se tornou uma técnica

promissora para aplicações práticas [121]. A Figura 2.17 apresenta a ilustração esquemática do processo de fabricação de guias de onda por laser de femtosegundos.

Figura 2.17 - Ilustração esquemática (a) do processo de fabricação de guias de onda por laser de femtosegundo no interior de um vidro e (b) ampliação da estrutura. [122].

O sistema laser mais comum para microfabricação é o Ti:Safira, o qual emprega um cristal de Al_2O_3 (Safira) dopado com o íon Ti^{3+} como meio de ganho, e tem um comprimento de onda central em torno dos 800 nm. Existem outros tipos de laser de femtosegundos que usam outros tipos de meio de ganho, tais como, vítreos dopados com Nd^{3+} , Yb^{3+} , Yb:YAG, Cr:LiSAF que são boas fontes de pulsos para microfabricação, especialmente os sistemas que utilizam íons Yb^{3+} , pois devido a sua grande largura de banda de emissão, podem suportar pulsos de femtosegundos e são eficientemente bombeados no intervalo de 900 nm a 980 nm.

Entre os desafios desta técnica está o uso de novos materiais, tais como polímeros. Polímeros são materiais que já estão presentes no nosso dia-a-dia. Em aplicações para a microfabricação óptica o polímero mais usado é o PMMA ou poli (metil metacrilato), um material polimérico plástico, resistente, muito similar ao vidro, durável e de baixo custo. Outra vantagem é a sua alta transmissão em comprimentos de onda no visível e no infravermelho. Já foi demonstrada a produção de guias de onda em PMMA [123] e em PMMA dopados com moléculas opticamente ativas [124].

2.19 Microestruturas em Vidro Produzidas por Laser de Femtosegundos

2.19.1 Introdução

Em 1994, o Prof. Hirao da Universidade de Kyoto, no Japão propôs o conceito de "estruturas induzidas" [125] que faz uso de uma propriedade intrínseca dos vidros, a de serem termodinamicamente metaestáveis, ou seja, o estado vítreo pode ser facilmente alterado para outros estados mediante a aplicação de um campo eletromagnético intenso. Controlando o campo eletromagnético, o estado de valência dos íons ativos no vidro e, principalmente, a distribuição espacial e tridimensional das microestruturas é possível obter novas funções ópticas para o vidro.

Do ponto de vista de aplicações práticas, espera-se obter vidros com propriedades superiores às de vidros compostos de uma única fase. Para tal, aplica-se diversos campos eletromagnéticos, tais como raio-X, luz ultravioleta, feixe de elétrons e laser com o intuito de modificar microscopicamente a estrutura do vidro [126-128].

O laser de femtosegundo é uma ferramenta poderosa para realizar modificações microscópicas na estrutura do vidro. Comparado com sistema de onda contínua (CW) e lasers pulsados, o laser de femtosegundo tem duas características que se destacam: (1) a diminuição do efeito térmico devido ao tempo muito curto em que a energia é depositada no material e (2) a criação de processos não-lineares ativados pela incidência altamente localizada dos fótons. Devido ao tempo ultracurto da interação matéria-luz e a alta potência de pico, a transformação de materiais com o laser de femtosegundo é geralmente caracterizado pela ausência de uma difusão térmica considerável, o aquecimento local vai ser acumulado durante toda a passagem do pulso [129].

A primeira descoberta importante sobre estruturas dentro de um material transparente induzidas por um laser de femtosegundo foi feita pelo Dr. Misawa. Ele observou, em 1994, a formação destas estruturas em um vidro "slide" (lâmina de vidro para microscópio), e sugeriu que o fenômeno observado poderia ser usado para a fabricação de memória óptica tridimensional, com alta densidade de armazenamento [130].

A principal razão para utilizar este laser é a intensidade do seu campo elétrico no ponto focal do feixe que pode atingir até 10^{12} W/cm², o suficiente para induzir diversas reações físico-químicas não-lineares no material usando uma lente de focalização. Em geral, a

largura de pulso é 100fs e a energia 1μJ. Espera-se que as reações fotoinduzidas ocorram somente perto do foco do feixe devido a processos multifotônicos. Nos últimos anos, esforços consideráveis vêm sendo feitos no campo de modificações microscópicas tridimensionais de materiais transparentes usando laser de femtosegundo. Aplicações promissoras vêm sendo demonstradas para a formação de memória óptica tridimensional [129-132], fabricação de guias de onda ópticos [115-116], acopladores [118, 134] e cristais fotônicos [135].

2.19.2 Processos Ópticos Não-Lineares

Desde a primeira observação da alteração fotoinduzida do índice de refração em uma fibra de vidro feita por Hill et al. em 1978 [136], pesquisas consideráveis vêm sendo realizadas na escrita de grades de Bragg dentro de fibras ópticas. Devido ao pulso de laser ultracurto e a alta intensidade da luz, o laser de femtosegundo pode induzir microestruturas diferentes das produzidas por laser pulsado de onda contínua (CW), nano e picosegundo. Um desenho esquemático do processo de irradiação do laser de femtosegundos é mostrado na Figura 2.18.

Figura 2.18 - Desenho esquemático da irradiação do laser de femtosegundos [137].

Lasers baseados em amplificadores regenerativos de Ti:Safira são usualmente utilizados neste tipo de experimentos. Este laser é capaz de operar com taxa de repetição dos pulsos de 1Hz a 200kHz. Normalmente, um microscópio é usado para focalizar os pulsos do laser no interior dos vidros através de lentes objetivas com diversas aberturas numéricas. Como mostrado na Figura 2.19, várias estruturas podem ser produzidas dentro de uma amostra vítrea usando laser pulsado operando no comprimento de onda não-ressonante com

larguras de pulso da ordem de femtosegundos: a coloração da linha é decorrente da mudança do estado de valência dos íons ativos, tais como íons de terras-raras e de metais de transição. As mudanças no índice de refração do material são devidas as mudanças locais de densidade e a formação de defeitos ou buracos devido à refusão [138].

Figura 2.19 - Diferentes estruturas produzidas por lasers de femtosegundos pulsados [139].

Fotoionização é o nome dado ao processo no qual ocorre a excitação do elétron pelo campo do laser. Sabe-se que geralmente o vidro não possui absorção em 800nm (comprimento de onda do laser Ti:Safira). A absorção linear da radiação não ocorre quando o vidro é irradiado pelo laser. Isso acontece, pois a energia do "gap" entre as bandas de valência e condução é maior que a energia de cada fóton. Assim, a energia de um único fóton não é suficiente para excitar um elétron no estado fundamental. Para intensidades suficientemente elevadas, no entanto, um elétron pode simultaneamente absorver a energia de múltiplos fótons conseguindo ultrapassar o "gap" entre a banda de valência e a banda de condução. Este processo não-linear é chamado de absorção multifotônica. É um processo altamente dependente da intensidade, com probabilidade dada por [77]:

$$P(I) = \sigma_k I^k,$$

onde σ_k é o coeficiente de absorção multifotônica para k número de fótons e I é a intensidade do campo elétrico incidente.

Uma vez que um elétron passa para a banda de condução, ele serve como uma semente para um processo avalanche de ionização dos átomos do material [140]. Estes elétrons também podem surgir de outros processos tais como o tunelamento eletrônico e excitação térmica de impureza. Um elétron na banda de valência pode absorver energia suficiente $nh\nu > E$ ("gap" de banda), onde n é o número de fótons absorvidos em seqüência, e consequentemente usar o excesso de energia para ionizar outro elétron por colisão direta, conhecida como ionização por impacto como mostrado na Figura 2.20.

Figura 2.20 - (a) Elétrons semente sendo excitados para a banda de condução via ionização multifotônica nos primeiros fs do pulso. b) Elétrons na banda de condução absorvendo fótons por absorção de portadores livres. c) Elétrons na banda de valência sendo excitado para a banda de condução por ionização por impacto [141].

Como resultado, os dois elétrons podem então continuar o processo de absorção não-linear e ionização por impacto alcançando um crescimento exponencial de elétrons livres. Esta ionização avalanche produz um plasma altamente denso e que absorve fortemente a energia do laser, facilitando a transferência de energia do laser para o vidro.

2.19.3 Escrita direta de guias de onda

O estudo de efeitos fotoinduzidos tais como a grade de Bragg e memória tridimensional, tem impulsionado potenciais aplicações. A maioria das pesquisas que têm sido realizadas tem se concentrado na mudança do índice de refração pela escrita em vidro. Conforme descrito anteriormente, os danos visíveis podem ser formados apenas na região focalizada dos vidros, porque os processos ópticos não-lineares como a absorção multifotônica ocorrem na região com intensidade óptica acima do limiar de dano.

Davis et al. descobriram que as mudanças no índice de refração da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} podem ser induzidas em vários tipos de vidro por irradiação com pulsos de laser de femtosegundo focalizados [115]. Usando um laser de femtosegundo com uma alta taxa de repetição, guias de onda ópticos permanentes podem ser escritos em vários vidros, onde as mudanças de índice de refração são continuamente induzidas ao longo de um caminho percorrido pelo ponto focal do feixe de laser [116]. Guias de onda podem ser escritos dentro de vários vidros, tais como sílica fundida e sintética, sílica dopada com Ge, vidros de borossilicato, borato, fosfato, fluorfosfato, fluoretos e calcogenetos [115,116].

Guias têm sido escritos focalizando os pulsos de laser através de uma objetiva de microscópio e movendo a amostra vítrea paralela ou perpendicularmente ao eixo do feixe de

laser. As mudanças no índice de refração são induzidas ao longo do caminho percorrido pelo ponto focal e os guias são escritos dentro de diversos vidros.

No processo de produção dos guias de onda, os danos induzidos pelo laser diferem para cada vidro. Nota-se que o coeficiente de absorção multifotônica, o “gap” da banda, a energia de dissociação de ligação e propriedades térmicas, tais como a condutividade térmica, o coeficiente de expansão térmica e temperatura de fusão são essencialmente diferentes para cada vidro. Portanto, podemos explicar a diferença nos limiares de dano, assumindo que o dano induzido pelo laser é resultante da ionização multifotônica, do aquecimento por efeito Joule e/ou do aquecimento convencional pela transição multifotônica e/ou da formação de plasma.

Observações com um microscópio de força atômica mostraram uma concavidade na superfície de uma das extremidades do núcleo de um vidro de sílica. Inicialmente, atribuímos este fenômeno a densificação do vidro, que ocorreu na região irradiada pelo laser. No entanto, isso de fato ocorre devido à ablação por laser da superfície. No entanto, foi confirmado que há um aumento no índice de refração após a irradiação laser. O aumento do índice de refração pode ser associado à densificação local que ocorreu dentro do vidro, embora o processo inicial de formação de guias de onda ópticos pode ser acompanhado por vários fenômenos como a formação de centros de cor e defeitos estruturais ou a fusão de pequenas regiões do material.

A influência da potência, da largura do pulso, e do número de pulsos do laser sobre o índice de refração e o tamanho do núcleo foi investigada. Para guias de ondas escritos pelo posicionamento da amostra paralela ao eixo do feixe de laser, os resultados experimentais indicaram que a diferença no índice de refração e no diâmetro do núcleo poderia ser controlada pelo ajuste das condições de escrita.

Fotos de guias de ondas escritos em um vidro de fluoreto [139] são mostradas na Figura 2.21.

Figura 2.21 - Guias de onda foto-escritos dentro de um vidro de fluoreto. Os guias foram escritos movendo a amostra (a) paralela ou (b) perpendicularmente ao eixo do feixe de laser a uma velocidade de 20 mm/s, e focalizando os pulsos de laser através de uma objetiva de microscópio com aumento de 10X e 50X, respectivamente [139].

Os guias de onda da Figura 2.22 foram produzidos usando um laser 800 nm e 120 fs com pulsos de 200 kHz em modo travado. Eles foram escritos movendo a amostra (a) paralela ou (b) perpendicularmente ao eixo do feixe de laser a uma velocidade de 20 mm/s e focalizando os pulsos de laser através de uma lente objetiva com magnificações de 10 ou 50 vezes, respectivamente para as Figuras 2.21 (a) e (b). Observações no microscópio óptico mostraram que as seções transversais são quase circulares para os guias escritos pelo posicionamento da amostra paralela ao eixo do feixe de laser. Neste caso, as formas das seções transversais mantiveram-se inalteradas, apesar das mudanças na potência média do laser ou na ampliação da objetiva, com diâmetros de aproximadamente 7 a 30 μm .

Por outro lado, para irradiações com amostras perpendiculares ao feixe de laser, o núcleo dos guias de onda produzido tornou-se mais elíptico conforme o aumento da potência média do laser devido a autofocalização do feixe. Fenômenos similares também foram observados com a diminuição da abertura numérica da objetiva. Portanto, uma abertura numérica alta da objetiva deve ser usada para formar guias de onda com um núcleo circular.

Produzir guias de onda com a amostra sendo irradiada perpendicularmente ao feixe incidente fornece maior flexibilidade para os padrões de escrita planar e permite a criação de um padrão de múltiplas camadas simplesmente mudando a profundidade do foco do feixe. A Figura 2.22 mostra a fabricação de guias de ondas com raio de curvatura de 30 a 40 mm em um vidro de sílica posicionado perpendicularmente ao eixo do feixe de laser [139].

Figura 2.22 - Guias de ondas com raio de curvatura de 30 a 40 mm (a). Pontos brilhantes em (b) correspondem à luz guiada na extremidade dos guias de onda curvados [139].

O laser de He-Ne (633 nm) foi acoplado a uma extremidade do guia de onda (Figura 2.22 a). A luz guiada é observada na outra extremidade do guia de onda curvado (Figura 2.22 b). O guia de onda formado no vidro de sílica, com energias de pulso de $0,6 \mu\text{J}$, velocidade de $500 \mu\text{m/s}$, taxa de repetição de 250 kHz e largura de pulso de 600 fs, apresentou perda interna mínima medida de 0,1 dB/cm em $1,4 \mu\text{m}$.

Alguns grupos de pesquisa têm discutido a fabricação de guias de ondas dopados com terras-raras usando a escrita direta de laser de femtosegundos conforme mostrado no item "Estado da Arte" no capítulo 1.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento experimental para produção dos alvos vítreos

Foram produzidos dois alvos vítreos, formados pelas seguintes matrizes (em % de peso):

- Alvo germanato: 59,7 de PbO e 40,3 de GeO₂.
- Alvo telureto: 85,0 de TeO₂ e 15,0 de ZnO.

Os alvos foram fabricados no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP, seguindo critérios já determinados em trabalhos anteriores (temperaturas e tempos de fusão e de tratamento térmico) [40,47].

O fluxograma da figura 3.1 apresenta todas as etapas para a produção dos alvos. Na sequência, cada etapa será detalhada.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas usadas na produção dos alvos vítreos.

1. Limpeza dos béqueres

Os béqueres são lavados com detergente neutro e enxaguados em água corrente. Depois de secos, são limpos com álcool isopropílico e utilizados. São usadas espátulas descartáveis para evitar a contaminação dos reagentes.

2. Pesagem e mistura dos reagentes

Os reagentes são pesados em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$ em béqueres individuais e exclusivos, conforme a figura 3.2.

Figura 3.2 – Pesagem dos reagentes.

Depois de pesados, os reagentes são misturados mecanicamente dentro de um cadinho com o auxílio de uma espátula. São utilizados cadinhos de alumina e platina pura para a produção dos alvos de germanato e telureto, respectivamente.

3. Fusão dos reagentes

O cadinho é levado a um forno elétrico resistivo à temperaturas e tempos de fusão obtidos na literatura [40 ,47]. A tabela 3.1 apresenta as temperaturas e tempos de fusão para os alvos produzidos.

Tabela 3.1: Temperaturas e tempos de fusão dos alvos produzidos.

Alvo	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Germanato	1050	60
Telureto	800	20

Cabe ressaltar que após a fusão, o cadinho de alumina é descartado e não é reutilizado, já o cadinho de platina, é limpo com ácido fluorídrico ou com pirossulfato fundido. Na figura 3.3 pode-se observar o forno utilizado para fusão:

Figura 3.3 – Fusão dos reagentes.

4. Solidificação rápida

O material fundido é vertido rapidamente no molde de grafite pré-aquecido a temperatura de tratamento térmico. Antes de seu uso, o molde é limpo com álcool isopropílico para evitar contaminação da amostra por eventuais resíduos retidos no molde. O pré-aquecimento é necessário para evitar o choque térmico do alvo. O molde de grafite pode ser observado na figura 3.4:

Figura 3.4 - Amostra sendo vertida no molde de grafite.

5. Tratamento térmico

Após verter o material fundido no molde de grafite, a mistura é levada rapidamente para outro forno pré-aquecido com temperatura inferior à de fusão. As temperaturas de tratamentos para os alvos produzidos são apresentadas na tabela 3.2. O tratamento deve ser realizado para aliviar as tensões internas que surgem após a solidificação do alvo, mantendo a estabilidade do sistema vítreo evitando o surgimento de trincas. A temperatura de tratamento

térmico deve ser sempre inferior à temperatura de transição vítrea (ou T_g) para evitar a cristalização do alvo.

Tabela 3.2: Temperaturas e tempos de tratamento térmico dos alvos estudados.

Alvo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Germanato	420	3
Telureto	325	2

6. Resfriamento lento

Após o período de tratamento térmico, o forno é desligado e o alvo é mantido dentro do forno até que seja atingida à temperatura ambiente. O processo de resfriamento ocorre de maneira natural. Os alvos vítreos produzidos apresentam diâmetro de 50,8 mm e espessura de aproximadamente 4 mm. A partir destes alvos foram produzidos os filmes finos, usando a técnica RF "magnetron sputtering". Os alvos produzidos são mostrados na figura 3.5.

Figura 3.5 - Alvos vítreos dos sistemas PbO-GeO₂ (a) e TeO₂-ZnO (b) utilizados na deposição dos filmes finos.

Os alvos vítreos de germanato e telureto foram produzidos também utilizando o processo de sinterização, mostrado a seguir pois após a deposição por "sputtering" os alvos trincavam o que dificultava o uso em processos subsequentes.

7. Moagem

O material do alvo, após ser resfriado, é moído em almofariz de ágata até a obtenção de um pó fino.

8. Sinterização

O pó obtido na etapa anterior é prensado uniaxialmente sob pressão de aproximadamente 4000 Kg/cm².

9. Tratamento térmico

O material prensado é levado ao forno elétrico resistivo para tratamento térmico no ar. Esse tratamento é realizado como mostra a tabela 3.3. Os alvos produzidos por este processo apresentam maior durabilidade em relação às inúmeras deposições realizadas. Isto ocorre devido a ausência de tensões internas o que resulta em um alvo mais resistente ao aquecimento gerado pelo plasma (diferente do outro alvo que trincava com facilidade, exatamente nas regiões tensionadas).

Tabela 3.3: Temperaturas e tempos de tratamento térmico dos alvos prensados.

Alvo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Germanato	420	10
Telureto	325	10

A figura 3.6 apresenta o alvo de telureto produzido da maneira descrita acima.

Figura 3.6 - Alvo vítreo do sistema TeO₂-ZnO utilizado na deposição dos filmes finos.

3.2 Procedimento experimental para produção dos filmes finos

A deposição dos filmes finos de germanato e telureto foi realizada através de um equipamento de RF "Magnetron Sputtering". As primeiras deposições foram feitas no equipamento desenvolvido e construído pelo Laboratório de Plasmas e Processos do ITA (Instituto Tecnológico de Aeronáutica), mostrado na figura 3.7.

Figura 3.7 - Sistema de "sputtering" do ITA utilizado inicialmente para a deposição dos filmes finos.

O bombeamento da câmara de deposição é feito por uma bomba mecânica M-18 modelo EDWARDS duplo estágio, com velocidade de bombeamento de 160 l/min, e uma bomba de difusão EDWARDS E04, com velocidade de bombeamento de 600 l/min. O equipamento conta também com um sistema de resfriamento, essencial para a deposição a partir de alvos vítreos, que são muito sensíveis à alta temperatura. A figura 3.8 mostra o diagrama esquemático do equipamento utilizado para a deposição dos filmes finos.

Figura 3.8 - Diagrama do equipamento de RF "magnetron sputtering" do ITA.

Este equipamento apresentou, entre outros problemas, vazamento na câmara o que resultava em filmes contaminados e sem reprodutibilidade no processo. Além disso, a distância alvo-substrato era pequena o que causava heterogeneidade na espessura do filme. A fixação do alvo era feita por uma arruela colada na base do mesmo, posicionada junto ao ímã do "Magnetron". Além das impurezas liberadas pela cola devido ao aquecimento do alvo pelo plasma, a arruela eventualmente descolava-se durante o processo. Como o alvo era fixado horizontalmente (figura 3.7), isso resultava em sua queda e na interrupção do processo.

Portanto, para continuidade do trabalho, foi utilizado outro sistema de RF "magnetron sputtering" do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP).

Figura 3.9 - Sistema de RF "magnetron sputtering" utilizado no IF.

O equipamento usado foi um *ATC 2000* da *AJA Internacional* apresentado na figura 3.9. Por meio das deposições realizadas no referido equipamento foram determinados alguns parâmetros que nortearam os processos seguintes realizados no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP com equipamento mostrado na figura 3.10.

Figura 3.10 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Neste equipamento foram depositados filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Os filmes de telureto foram incluídos neste trabalho no início de 2009 devido às dificuldades nos processos de corrosão e remoção do fotorresistente com os filmes de germanato. Acreditávamos que tais dificuldades eram decorrentes da presença do chumbo, elemento pesado que poderia estar impedindo a corrosão efetiva por plasma. Somente depois, com a implantação de metodologia adequada concluímos que o processo seria possível, conforme será visto. A figura 3.11 apresenta o interior da câmara onde ocorreram as deposições dos filmes de germanato e telureto.

Figura 3.11 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.

Os elementos numerados na figura 3.11 são:

1. Porta amostra: acomoda 4 lâminas de silício de 3 polegadas. O porta amostra rotaciona para promover maior uniformidade na deposição e reduzir o efeito de sombras.
2. Medidor de espessura: mede "in-situ" a espessura o filme depositado tendo como base a densidade do material.

3. "Shutter": elemento móvel que controla a quantidade de material ejetado do alvo direcionado ao substrato. Na figura 3.11 o "shutter" está totalmente fechado, esta posição impossibilita a chegada de material ao substrato. Durante a deposição o "shutter" permanece totalmente aberto. Cada porta alvo possui seu próprio "shutter".

4. Porta alvo 1: acomoda um dos alvos utilizados neste trabalho.

5. Porta alvo 2: acomoda um segundo alvo para co-deposição. Quando esta não é utilizada, usa-se um alvo de aço-inoxidável ("sputter yield" quase nulo) para evitar degradação das peças do canhão.

3.3 Processos de fabricação dos guias de onda ópticos

Para a fabricação dos guias de onda de germanato e telureto foram utilizados como substratos, lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 75 mm de diâmetro. As etapas de fabricação são detalhadas a seguir:

Etapas de fabricação dos guias de onda

3.3.1. Limpeza das lâminas

A limpeza das lâminas de silício é realizada para remover traços de impurezas como íons de sódio, metais e particulados que são prejudiciais, se estiverem presentes na superfície da lâmina durante os processos que envolvem alta temperatura, porque eles podem se espalhar e se difundir para o interior dos filmes depositados.

A qualidade da superfície das lâminas de silício é um requisito essencial para o sucesso na fabricação de dispositivos ópticos ou circuitos integrados. A limpeza química consiste na imersão das lâminas em soluções químicas padronizadas na seguinte sequência [142, 143]:

1. Lavagem em água deionizada (DI) por 5 minutos para a remoção de particulados;
2. Imersão em solução de ácido sulfúrico 4 (H_2SO_4) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) por 10 minutos, cuja temperatura de reação é de 80°C (reação exotérmica). Nesta solução são removidos os compostos orgânicos e promove-se uma oxidação da superfície;

3. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
4. Imersão por 10 minutos em solução de hidróxido de amônio 1 ($\text{NH}_4(\text{OH})$) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) + água deionizada 5 (H_2O), aquecida à 80°C ;
5. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
6. Imersão por 10 minutos em solução de ácido clorídrico 1 (HCl) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) + água deionizada 5 (H_2O), aquecida à 80°C ;
7. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
8. Imersão por alguns segundos em solução de ácido fluorídrico 1 (HF) + água deionizada 20 (H_2O), para a remoção do óxido formado nas etapas 4 a 6.

Com a remoção do óxido, as lâminas saem completamente secas devido ao efeito hidrofóbico do Si e, ao término desta etapa, as lâminas são levadas imediatamente ao forno de oxidação, evitando-se que ocorra a contaminação pela exposição prolongada ao ambiente.

A etapa 2 é conhecida como "Limpeza Piranha". As etapas 4 a 7 são conhecidas como "Limpeza RCA" [143] e promovem a remoção de íons metálicos através de reações de complexação e a oxidação da superfície.

3.3.2. Oxidação térmica seca

Nesta etapa, a lâmina de silício é exposta à um ambiente oxidante (O_2 , H_2O) em altas temperaturas, resultando a oxidação do substrato de Si [144] e a obtenção da camada de isolamento dos guias ópticos, como mostra a figura 3.12. Podemos controlar a espessura do filme de SiO_2 formado alterando os parâmetros do processo como por exemplo, a temperatura, a concentração do elemento oxidante ou o tempo de processo.

Figura 3.12- Resultado da oxidação térmica, obtendo-se a camada de isolamento óptica.

O processo de crescimento térmico de SiO_2 foi realizado em um forno convencional da Thermco Systems nas condições mostradas na tabela 3.4, já utilizadas em outros trabalhos [99,100].

Tabela 3.4: Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO_2 térmico.

Fluxo de O_2 (seco)	2 l/min
Temperatura	1150°C
Tempo	2 horas
Espessura obtida	1 à 1,2 μm

3.4 Deposição dos filmes vítreos por "Sputtering"

Os filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ foram depositados pela técnica de RF "magnetron sputtering". A Figura 3.13 mostra a camada de guiamento (PbO-GeO_2 ou $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) depositada sobre a camada de isolamento (SiO_2). No processo de "sputtering" temos que ter uma alta uniformidade de espessura e uma baixa rugosidade superficial no filme obtido, para possibilitar a implementação de guias ópticos de alta qualidade.

Figura 3.13- Deposição dos filmes vítreos PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ por "sputtering".

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros de deposição usados para os filmes PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. Foram produzidos filmes com e sem a inserção de fluxo de oxigênio para verificar influências estruturais causadas pelo oxigênio durante o processo. Sabe-se que na deposição de filmes de óxidos, o gás O_2 é utilizado juntamente com o Ar para compensar o oxigênio perdido durante o "sputtering" [77]. Já é de conhecimento do grupo também, que a adição de oxigênio em alguns processos de deposição por "sputtering" é benéfica, melhorando a

qualidade estequiométrica do filme e conseqüentemente suas características ópticas. A transmissão na região do visível é também significativamente aumentada. O fluxo de oxigênio utilizado durante as deposições tornou a transparência do filmes bastante acentuada.

Cabe acrescentar que potências da ordem de 100 W ou maiores podem quebrar o alvo devido ao aquecimento localizado. Este é gerado pelo acúmulo, altamente energético, de cargas superficiais devido ao fato do material ser isolante. Este aquecimento é capaz, inclusive, de induzir mudanças de fase no material. Portanto, utilizar baixa potência é mais um condição para melhorar o processo e também manter a integridade do alvo.

Como pode ser observado na tabela abaixo, não foi utilizado o oxigênio durante a deposição dos filmes de germanato, pois ao contrário do telureto, o filme de germanato não absorvia o oxigênio durante a deposição de forma eficiente tornando o filme opaco. Descobriu-se que um tratamento térmico subsequente é capaz de resolver este problema, como será apresentado a seguir.

Tabela 3.5: Parâmetros de deposição dos filmes finos de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO.

<i>Condições</i>	<i>Filmes de PbO-GeO₂</i>	<i>Filmes de TeO₂-ZnO</i>
Pressão de base (Torr)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Pressão de trabalho (mTorr)	5,0	5,0
Fluxo de Ar (sccm*)	18,0	10,0
Fluxo de O₂ (sccm*)	-	2,0
Potência RF (W)	50,0	50,0
Tempo de deposição (h)	3,0	6,0
Distância entre o substrato e o alvo (cm)	14,0	14,0

* sccm = standard cubic centimeter per minute – unidade de fluxo de gás.

3.5 Tratamento térmico dos filmes de germanato

Os filmes de PbO-GeO₂ produzidos no LVD, foram submetidos à tratamentos térmicos em forno elétrico resistivo por 10hs à temperatura de 420°C. Após tratamento térmico os filmes apresentaram alta transparência evidenciada no espectro de transmitância apresentado

no capítulo de Resultados. A literatura reporta que filmes de GeO_2 depositados por "sputtering" necessitam de tratamento térmico para produzir filmes estequiométricos sem defeitos [145].

3.6. Fotogravação dos guias ópticos por litografia

A definição dos guias ópticos sob os filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, foi realizada por um processo litográfico óptico convencional [146] no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP). A Figura 3.14 mostra a deposição e revelação do fotorresiste sobre o filme de guiamento.

Figura 3.14- Fotogravação dos guias ópticos sobre o filme de guiamento.

Nesta etapa o filme de guiamento foi coberto pelos fotorresistes (positivos) AZ5214 e V90, que é sensível à luz ultravioleta. Após a deposição do fotorresiste é feita a cura, chamada de *pré-bake*, que serve para evaporar o solvente, aumentando a aderência do fotorresiste ao filme. Uma máscara contendo o padrão das linhas é alinhada com a lâmina e inicia-se a exposição à luz UV. Esta luz atravessa as partes transparentes da máscara, sensibilizando o fotorresiste. A luz ultravioleta emitida sensibiliza o fotorresiste, despolimerizando a região exposta, fotorresiste positivo, ou polimerizando esta região, fotorresiste negativo. Então o fotorresiste sensibilizado é revelado, expondo certas regiões na lâmina onde será feito a corrosão do óxido.

É muito importante certificar-se de que não há partículas na lâmina e na máscara. A presença dessas partículas causa problemas na revelação do fotorresiste e quando encontrada na máscara pode bloquear a passagem de radiação UV comprometendo a transferência dos padrões geométricos da máscara para a lâmina.

Após a exposição, temos regiões com fotorresiste sensibilizado e não-sensibilizado. Quando colocamos a amostra em uma solução reveladora, o filme de fotorresiste sensibilizado é removido, transferindo o padrão da máscara para o fotorresiste.

Neste trabalho foram utilizados diferentes fotorresistes, positivos (V90 e AZ5214) e negativo (SU-8), detalhados a seguir:

3.6.1 Litografia usando fotorresiste V90 e AZ5214

O processo litográfico foi realizado inicialmente utilizando os resistes V90 e AZ5214, seguindo os seguintes passos:

- 1) Secagem com álcool isopropílico por 20 s a 3500 rpm no "spinner";
- 2) Aplicação de promotor de aderência hexametildissilazana (HMDS) por 20 s a 3500 rpm no "spinner";
- 3) Aplicação do fotorresiste por 20 s a 3500 rpm no "spinner";
- 4) Cura de 90 s na temperatura de 105 °C;
- 5) Exposição à luz ultravioleta por 15 s;
- 6) Revelação do fotorresiste por cerca de 40 s (solução com 3 partes do revelador MIF 312 e 1 parte de água D.I.);
- 7) Cura de 5 minutos à 130 °C;

A máscara litográfica utilizada neste processo é composta de uma placa de quartzo (10 x 10 cm) com um filme de cromo, onde os dispositivos foram previamente transferidos por uma exposição por feixe de elétrons. Um "layout" da máscara é mostrado na figura 3.15. Esta máscara possui vários conjuntos de linhas com larguras de 1 à 10 μm , separados por linhas de 85 μm de largura.

Figura 3.15- "Layout" da máscara utilizada para os guias de onda de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$.

Os parâmetros do processo de litografia (deposição do resiste, exposição e revelação) foram ajustados de modo a obter-se uma resolução de $1\mu\text{m}$ nas estruturas contidas no padrão de guias de ondas. Os padrões de linhas com larguras de 1 e $2\mu\text{m}$ servem para verificar a qualidade do processo de revelação do resiste após a exposição. Os guias de ondas, definidos pelos padrões de linhas de 3, 4 e $5\mu\text{m}$, são utilizados na caracterização óptica, nas medidas de atenuação.

A Figura 3.16 mostra uma imagem de MEV do filme PbO-GeO_2 observada após a revelação dos padrões de guias de ondas.

Figura 3.16- Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos.

3.6.2 Litografia usando fotorresiste SU-8

Novas etapas de litografia foram realizadas utilizando o fotorresiste SU-8 com espessuras variando de $0,5$ à $10,0\mu\text{m}$. A tabela 3.6 apresenta os parâmetros utilizados no spinner e na exposição para diferentes espessuras do SU-8:

Tabela 3.6: Parâmetros do processo de litografia utilizando o SU-8 como fotorresiste.

SU-8	Tempo (s)	Rotação spinner (rpm)	Tempo de Exposição (s)
0,5 μm	30	2000	5
2,0 μm	30	2000	7
5,0 μm	30	3000	7
10,0 μm	30	3000	10

O processo litográfico foi realizado utilizando o resiste SU-8, seguindo os seguintes passos:

- 1) Cura de 60 s na temperatura de 65 °C;
- 2) Cura de 60 s na temperatura de 95 °C;
- 3) Exposição à luz ultravioleta (tempos utilizados na tabela 3.8);
- 4) Cura de 60 s na temperatura de 65 °C;
- 5) Cura de 60 s na temperatura de 95 °C;
- 6) Revelação do fotorresiste por cerca de 30 s (solução SU-8 Developer);

Os parâmetros de deposição, exposição e revelação foram ajustados de tal modo que obtivemos uma melhor resolução das estruturas dos guias ópticos, no entanto, a máscara agora utilizada apresenta resolução inferior a anterior. Um problema comum no resiste SU-8 é a sua dissolução e difícil remoção.

3.7 Corrosão dos filmes de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO

Os guias “rib” foram obtidos por uma corrosão parcial dos filmes vítreos (h_core) nas regiões fora do guia, como indicado na Figura 3.17.

Figura 3.17- Corrosão e definição dos guias “rib” no filme de guiamento.

Neste trabalho realizamos dois processos de corrosão para definir os guias "rib": úmida e seca (por plasma). Como não há trabalhos na literatura envolvendo guias de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO que pudessem nos auxiliar tivemos que encontrar empiricamente o melhor procedimento.

A corrosão úmida usa agentes reativos na forma líquida. As amostras são imersas numa solução corrosiva adequada e o filme exposto é retirado por reação química. A corrosão

seca, ou por plasma, envolve o uso de gases na forma de plasma. Quando o filme entra em contato com o plasma, a parte exposta do filme é removida por uma combinação de processos físicos e químicos [147].

3.7.1 Corrosão úmida

Utilizou-se uma solução chamada BOE ("*Buffered Oxide Etch*"), solução de corrosão de óxido tamponada / $6 \text{ NH}_4\text{F} + 1 \text{ HF} + \text{aditivos industriais}$) para esta corrosão. Agentes renovadores são adicionados à solução de HF para manter a taxa de corrosão constante como, por exemplo, NH_4F (fluoreto de amônia). O NH_4F é chamado de solução tampão. Além de ajudar renovando a solução, mantendo a taxa de corrosão constante, também melhora a seletividade para o fotorresiste [148].

A corrosão altamente seletiva é isotrópica (corrosão do filme por debaixo da máscara). O perfil resultante de uma corrosão úmida é mostrado na Figura 3.18.

Figura 3.18- Perfil de corrosão utilizando o BHF [149].

A taxa de corrosão dos filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, para esta solução, foi determinada experimentalmente, medindo-se a espessura do filme vítreo após vários testes de corrosão.

Taxa de corrosão do PbO-GeO_2 em BOE = $70,0 \text{ nm} / \text{s}$ (25°C)

Taxa de corrosão do $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ em BOE = $130,0 \text{ nm} / \text{s}$ (25°C)

A taxa de corrosão dos filmes vítreos em BOE é alta, e torna-se um problema para o controle da corrosão lateral. Além disso, é difícil obter degraus menores do que 100 nm, para a definição dos guias “rib”, com boa precisão.

No caso de estruturas de alguns micrômetros, é necessário a utilização de um processo de corrosão anisotrópica na qual a corrosão na direção horizontal seja praticamente nula. Este processo pode ser obtido utilizando processo de corrosão por plasma, onde o ajuste dos parâmetros determina as características do processo de corrosão.

3.7.2 Corrosão por plasma *Reactive Ion Etching (RIE)*

Ao colocarmos a superfície de um filme em contato com o plasma, as espécies energéticas interagem com esta superfície e reagem quimicamente com o material a ser corroído. Se os produtos da reação são voláteis, ocorrerá remoção do material da superfície, ou seja, uma corrosão seca [149].

O equipamento de corrosão utilizado neste trabalho é um reator de placas paralelas trabalhando no modo RIE (*"Reactive Ion Etching"*) com eletrodos assimétricos do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As amostras são posicionadas no eletrodo inferior, o qual está ligado à fonte. Um esquema desse reator é mostrado na figura 3.19. Na região entre os eletrodos mostra-se a região do plasma, e entre o plasma e o eletrodo inferior mostra-se a região da bainha.

Figura 3.19- Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

A formação do plasma nesses reatores ocorre da seguinte maneira: aplica-se um sinal RF, geralmente de 13,56 MHz, na mistura gasosa entre os eletrodos. Nos primeiros poucos ciclos, devido à maior mobilidade dos elétrons (partículas leves), eles seguem as variações do campo elétrico em direção aos eletrodos e parede da câmara, mais rapidamente que os íons (cargas pesadas). Com isso, os eletrodos ficam carregados negativamente e o plasma

positivamente. Um campo elétrico DC é formado entre o plasma e os eletrodos, chamado de potencial de bainha. Isto faz com que os íons positivos que se encontram na periferia do plasma, sejam extraídos em direção à superfície da amostra, reagindo com o filme exposto [148, 150, 151]

Na figura 3.20 é apresentada uma foto do reator utilizado. A câmara de processo é fabricada em aço inoxidável com 310 mm de diâmetro interno, com 85 mm de espaçamento entre os eletrodos. O gás de processo é admitido via a tampa superior, a qual possui um distribuidor, em forma de “crivo”, de 150 mm de diâmetro, com furos de 0,8 mm de diâmetro e espaçamento de 10 mm entre si.

O sistema de bombeamento consiste em um conjunto de bombas mecânica e “roots”. A descarga é excitada por um conjunto gerador de RF (modelo RFX-600) e malha acopladora (modelo ATX-600). Este conjunto pode fornecer descarga de até 200 W de potência de RF de 13,56 MHz.

Figura 3.20 - Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).

Os padrões dos guias de onda foram definidos nos filmes de PbO-GeO_2 por corrosão por plasma de SF_6 e CF_4 , conforme os parâmetros mostrados na tabela 3.7.

Para o filme $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ foi usado somente o SF_6 , com parâmetros mostrado na tabela 3.8, conforme será explicado a seguir. Ressaltamos que diversas alternativas tiveram que ser tentadas por não haver na literatura trabalhos desta natureza com os materiais em questão. Assim tivemos que determinar empiricamente o melhor procedimento.

Tabela 3.7: Processos de corrosão por plasma nos filmes de PbO-GeO₂.

Corrosão dos filmes de PbO-GeO ₂	<i>Misturas</i>	<i>Fluxos (sccm)</i>	<i>Pressão (mTorr)</i>	<i>Potência RF (W)</i>	<i>Tempo (min)</i>
	SF ₆	25	100	50	5
	CF ₄ / H ₂	7/3	100	150	5
	CF ₄ / H ₂	4/23	100	150	5
	CF ₄ / H ₂	9/10	100	150	5
	CF ₄ / H ₂	14/3	50	150	5
	CF ₄ / Ar	14/4	50	150	5
	CF ₄ / Ar	9/13	50	150	5
	CF ₄ / Ar	4/29	50	150	5

As corrosões no filme de PbO-GeO₂ foram realizadas utilizando os gases CF₄ e H₂, CF₄ e Ar, e SF₆, com fluxos variados de acordo com a tabela acima. Somente as corrosões feitas com fluxos de SF₆ mostraram resultados satisfatórios, como será apresentado no capítulo de resultados. Assim, para os filmes de TeO₂-ZnO foram usados apenas os parâmetros das corrosões feitas com SF₆.

Tabela 3.8: Processos de corrosão por plasma dos filmes de TeO₂-ZnO.

Corrosão dos filmes de TeO ₂ -ZnO	<i>Misturas</i>	<i>Fluxos (sccm)</i>	<i>Pressão (mTorr)</i>	<i>Potência RF (W)</i>	<i>Tempo (min)</i>
	SF ₆	25	100	50	5
	SF ₆	15	100	50	1

3.8 Remoção do fotorresiste

A remoção do fotorresiste foi feita inicialmente utilizando plasma de O₂ por 5 minutos, pressão de 100 mTorr e potência de RF de 100W. Porém, foi observado por microscopia eletrônica de varredura (capítulo de resultados) que o fotorresiste não foi

totalmente removido. Utilizou-se então uma solução de acetona por 10 minutos à temperatura de 80°C que não foi capaz de remover o resiste restante.

O fotorresiste só foi totalmente eliminado pela solução Microstripper 2001 ("Positive Photo Resist Stripper"). Neste caso as lâminas foram imersas na solução por 15 minutos e lavadas em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior. A figura 3.21 ilustra a última etapa com a remoção total do fotorresiste.

Figura 3.21- Resultado da limpeza e remoção do fotorresiste.

A remoção total do fotorresiste pelo método em questão foi de grande relevância para o sucesso do guiamento. Cabe acrescentar que tal procedimento poderá ser usado na produção de guias de outras composições para os quais também tem havido dificuldade na remoção total do fotorresiste. Tal remoção poderá inclusive acarretar a diminuição das perdas por atenuação. Citamos como exemplo os trabalhos [99,100] que poderão ser beneficiados fazendo uso deste procedimento e para os quais a perda por atenuação certamente poderá ser minimizada.

3.9 Técnicas de análise

Os resultados experimentais relativos aos filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ depositados e os processos realizados para a construção dos guias de onda foram analisados utilizando as seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, elipsometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX), espectrometria de transmitância no UV-VIS, difração de raios-X (XRD) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.9.1 Perfilometria

O perfilômetro é um instrumento eletromecânico que mede o perfil de superfícies de materiais sólidos. A medida consiste na passagem de uma agulha sobre a superfície de um filme, o qual deve ter pelo menos um degrau para a medida ser efetuada. O alto grau de precisão do equipamento permite que a agulha caminhe sobre a superfície do filme detectando variações ou defeitos na superfície do material que causam translações verticais na agulha. Estas mudanças produzem um sinal proporcional ao deslocamento vertical da agulha. O sinal correspondente ao percurso da agulha sobre a superfície é armazenado para posterior visualização [152].

Para as medidas de espessura dos filmes produzidos neste trabalho utilizamos o perfilômetro *Dektak-3030*, existente no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP). Para esta medida os filmes foram depositados sobre substratos de silício onde definiu-se um degrau que possibilita a medida da espessura com o perfilômetro. Os resultados desta medida foram também confirmados pela técnica de elipsometria.

3.9.2 Elipsometria

O elipsômetro é um instrumento óptico que mede mudanças no estado de polarização de feixes colimados de luz monocromática polarizada, causadas pela reflexão em superfícies. Uma medição elipsométrica envolve a incidência de um feixe colimado elípticamente polarizado de luz monocromática sobre a superfície de uma amostra e a posterior determinação do estado de polarização do feixe refletido.

Os parâmetros ópticos obtidos a partir da diferença entre os estados de polarização dos feixes incidente e refletido, em combinação com teoria física nos permitem determinar o valor do índice de refração e da espessura da amostra medida [152]. Porém, cabe destacar que para a determinação do índice de refração e da espessura das amostras é preciso dar ao equipamento um valor inicial de espessura próximo ao real do filme sendo medido. Este problema é solucionado medindo primeiramente a espessura com a técnica de perfilometria e com este resultado se inicia o processo de medida no elipsômetro. O ingresso de valores iniciais de espessuras afastadas do valor real pode causar a convergência do programa numérico a valores equivocados.

O elipsômetro utilizado neste trabalho possui uma fonte de luz não polarizada colimada. Essa luz passa por um polarizador onde a luz passa a ser linearmente polarizada e em seguida passa por um compensador de quarto de onda que converte a luz linearmente polarizada em luz circularmente polarizada tendo duas componentes E_p e E_s (sendo uma no plano e outra normal ao plano de incidência respectivamente) com suas relativas fases. A luz interage com o filme e é refletida na superfície do material, tendo suas componentes E_p e E_s convertidas em R_p e R_s respectivamente. A luz refletida passa por um analisador rotativo que determina o estado da luz polarizada para a extinção de luz e por um filtro de comprimento de onda até ocorrer a completa extinção da luz. Esses dados da extinção da luz são convertidos em sinais elétricos e um programa matemático fornece os valores de espessura e índice de refração. A figura 3.22 mostra o esquema de um elipsômetro.

Figura 3.22 - Diagrama esquemático do elipsômetro utilizado no trabalho [153].

O equipamento utilizado nesse trabalho é um elipsômetro *Rudolph Research Auto*, existente no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP). Para esta técnica foi utilizado feixe incidente de comprimento de onda de 632,8 nm, em filmes depositados sobre substrato de silício.

3.9.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à

abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho para a caracterização morfológica dos guias de onda, análises de rugosidade e do perfil de corrosão dos filmes. As análises de MEV foram feitas no equipamento Nova NanoSEM da Fei Company no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O substrato utilizado foi Si e as tensões aceleradoras sempre da ordem de 20 kV. Foi utilizada uma inclinação de 45° no porta-amostra a fim de se observar o perfil lateral dos guias fabricados.

3.9.4 Microscopia de Força Atômica (AFM):

O estudo da morfologia da superfície do filme foi realizado por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Para a realização da medida é efetuada a varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. A ponta está fixada em um suporte denominado "cantilever" (microalavanca), sensível às forças de interação com a superfície. Durante a varredura, o "cantilever" sofre deflexões no eixo vertical devido à variação das alturas da superfície da amostra. Para medir as deflexões, um feixe de laser incide no outro lado da ponta e, refletido pela mesma, é capturado por um fotodetector. As variações de altura são convertidas pelo detector em sinais elétricos para o sistema de realimentação. Este sistema força o "cantilever" a ser constantemente compelido contra a superfície da amostra. O sinal elétrico obtido é realimentado para o computador mantendo constante a deflexão do "cantilever" (modo de contato) ou a amplitude de oscilação (modo contato intermitente, não-contato).

A presença de rebaixos e sobressaltos causa deflexão momentânea no "cantilever". Este movimento desvia o feixe e, assim, os aspectos morfológicos são detectados a partir da detecção do feixe refletido, como mostra o esquema na figura 3.23.

A ponta varre a superfície da amostra em x e em y. O sistema de realimentação converte o sinal recebido pelo fotodetector e o transforma em resposta à direção z da cerâmica piezoelétrica. Deste modo, força o "cantilever" a retornar à deflexão original para manter a força na ponta constante durante a varredura.

Figura 3.23- Princípio de um equipamento de microscopia de força atômica [79].

O equipamento utilizado para a obtenção das imagens da superfície do filme foi um Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, pertencente ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Foi utilizado também um Microscópio de Força Atômica Nanoscope IIIA Multimode SPM, do Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da USP (IF). Neste trabalho será utilizado apenas o modo de contato intermitente e imagens com área de varredura de $500 \text{ nm}^2 \times 500 \text{ nm}^2$.

3.9.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDX)

O espectrômetro de fluorescência de raios-X é um instrumento que determina quantitativamente (percentuais em massa) os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios-X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios-X emitidos. Quando o feixe de raios-X incide sobre um material, os elétrons mais internos (camada K) dos átomos e dos íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que material está sendo observado.

A técnica de fluorescência de raios-X é não-destrutiva. Elementos mais pesados, que possuem mais subníveis de energia, são mais fáceis de serem detectados por este método. Os raios-X produzidos são coletados por um detector, e interpretados por conversão da energia radiativa em sinais elétricos. O gráfico gerado é uma sucessão de picos correspondentes a cada elemento químico, embora a altura desses picos não corresponda, necessariamente, à sua proporção em massa. As porcentagens de cada material são calculadas segundo modelos previamente programados e fornecidas ao *software*.

As amostras foram submetidas à análise por EDX em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, modelo EDX-720, da Shimadzu. A medida foi realizada em vácuo, abrangendo uma área da amostra de 10 mm² com tempo de leitura de aproximadamente 30 segundos e colimador de 3 mm. As medidas foram feitas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM-IPEN).

3.9.6 Espectrometria de Transmitância no UV-VIS:

A transmissão óptica através de um filme fino é dada pela razão entre as intensidades luminosas transmitida (I_t) e incidente (I_o), ou seja:

$$T = I_t / I_o$$

Um espectrômetro de luz ultravioleta e visível foi utilizado para varrer o espectro de transmitância dos filmes vítreos, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre o filme depositado sobre um substrato transparente. Assim, faz-se a tomada da transmitância dos filmes para cada comprimento de onda. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

No espectro de transmitância, a interferência altera o número de franjas (pontos de máximos e mínimos) na curva da transmitância por comprimento de onda. Quanto maior for o número de franjas, mais espesso é o filme. No gráfico da transmitância *versus* comprimento de onda gerado, se faz a contagem do número de franjas formadas num intervalo de comprimento de onda. Quanto maior o número de franjas, mais espesso é o filme [154].

A transmitância foi medida no espectrômetro Ocean Optics, mostrado na figura 3.24. Um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é incidido na amostra, esta luz atravessa a amostra, segue por outra fibra óptica que a direciona até uma câmera CCD que converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. A varredura foi efetuada com comprimento da luz variando de 200 a 800 nm, passo de 2,0 nm e tempo de leitura de 2 s. A medição foi feita em substrato de vidro óptico com e sem filme depositado. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP.

Figura 3.24 - Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.

3.9.7 Difração de Raios-X

Esta técnica é realizada para determinar parâmetros cristalográficos e a estrutura cristalina. A radiação (I) incide sobre a superfície formando um ângulo (θ) com a normal. A intensidade da radiação (I) difratada é medida também a um ângulo (θ) em relação à normal da amostra, ou seja, um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente, como é mostrado na figura 3.25. O resultado da varredura fica registrado na forma de um diagrama de intensidade *versus* ângulo de varredura (I *versus* 2θ).

Figura 3.25- Desenho esquemático da Difração de Raios-X [155].

O método de análise consiste na exposição do filme a um feixe de raio monocromático incidente sobre a amostra, posicionada num ângulo θ variado continuamente. Os ângulos nos quais ocorrem as intensidades máximas de difração são relacionados com a distância interplanar entre os planos de difração do material de análise por meio da Lei de Bragg, que expressa a condição para a reflexão da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, d é a distância interplanar, θ o ângulo incidência. As distâncias interplanares encontradas auxiliam na indexação dos picos. Com auxílio de cartas, podem ser determinados os planos cristalográficos de crescimento dos filmes e a identificação da estrutura cristalina do material. Os raios difratados são detectados e convertidos em um sinal elétrico, que gera o gráfico no programa do computador.

Pode-se avaliar a cristalinidade do material pelos picos encontrados. Caso não haja picos significativos, o material pode ser considerado amorfo.

A difração de Raios-X foi realizada no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Miniflex II, aplicando uma radiação característica de Cu K_α com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. Foi utilizado ângulo de varredura 2θ entre 3 e 100 °. O passo utilizado foi de 0,1 ° e o tempo de contagem de 4 s.

A análise dos dados foi feita no programa X'Pert HighScore, versão 2.1. As fichas de difração são provenientes da JCPDS – International Centre for Diffraction Data.

3.9.10 FTIR

FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) é uma poderosa ferramenta para identificar tipos de ligações químicas em uma molécula. Uma fonte laser de infravermelho é focalizada na amostra e dependendo do comprimento de onda de luz absorvida pela ligação molecular, temos sua característica química em forma de um espectro.

Ligações moleculares vibram em várias frequências, dependendo dos elementos e o tipo de ligação. Há várias frequências específicas nas quais elas podem vibrar. De acordo com a mecânica quântica, essas frequências correspondem a um estado fundamental (frequências menores) e vários estados excitados (frequências maiores). Uma maneira de se causar o aumento da frequência de uma vibração molecular é excitar a ligação pela absorção da energia da luz.

Para qualquer transição entre dois estados de energia, temos a diferença exatamente igual na energia entre os dois estados. A energia correspondente para essa transição entre os estados vibracionais moleculares é geralmente de 1 à 10 Kcal/mol, o qual corresponde à porção infravermelha do espectro eletromagnético.

As amostras foram submetidas à análise por FTIR em um ThermoNicolet 6700 (USA) do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN, fazendo-se uma varredura no modo transmissão no intervalo 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 6 cm^{-1} e 100 scans por medida.

3.10 Caracterização Óptica dos Guias

As técnicas e as montagens experimentais utilizadas na caracterização óptica dos guias de onda fabricados pelos processos descritos anteriormente são apresentadas. Esta caracterização foi feita através de medidas de atenuação para determinar as perdas por propagação dos guias de onda no comprimento de onda de 632,8 nm.

3.10.1 Medidas de atenuação

As medidas de atenuação dos guias de onda de germanato e telureto foram realizadas a partir das técnicas de vista superior e de clivagem nos laboratórios do LSI e LME.

3.10.2 Técnica de vista superior

Iniciamos a caracterização dos guias fabricados, utilizando a técnica de vista superior. Nesta análise, as lâminas de Si com os dispositivos implementados foram clivadas na orientação cristalográfica. O acoplamento do laser nos guias de ondas é feito através de uma objetiva (60x) posicionada na borda clivada da lâmina, como mostra a Figura 3.26.

Figura 3.26- Montagem experimental para o acoplamento do laser pela borda clivada.

Supondo que a intensidade do espalhamento da luz na superfície do filme seja proporcional à potência luminosa guiada, podemos medir a atenuação no guiamento a partir de imagens do espalhamento dos guias de ondas [100, 101, 156]. Estas imagens foram capturadas por uma câmera CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) interligada a um microcomputador e posicionada acima dos guias de ondas. A Figura 3.27 mostra a montagem experimental para a medida de atenuação nos guias do tipo “rib” produzidos.

Figura 3.27- Montagem experimental empregado nas medidas de atenuação óptica.

As imagens gravadas foram analisadas em um programa de tratamento de imagens que possibilita medir a variação luminosa no guia de ondas [157]. A Figura 3.28 mostra um exemplo do gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixel. Um ajuste dos pontos medidos é feito conforme mostra a figura 3.28.

Figura 3.28- Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels.

A partir do gráfico da Figura 3.28, obtém-se os valores de intensidade luminosa entre 2 pontos distintos do guia de onda situados a uma dada distância conforme a figura 3.29. Com estes valores, calculam-se as perdas por propagação α (dB/cm), pela seguinte fórmula [92]:

$$\alpha = -10 \frac{\log \frac{P_2}{P_1}}{Z_2 - Z_1} \quad (\text{Eq. 34})$$

onde P_1 é a potência numa dada posição inicial Z_1 e P_2 é a potência em uma posição $Z_2 > Z_1$. Cabe ressaltar que a referida potência é proporcional a intensidade do espalhamento da luz capturada pela câmera CCD.

Figura 3.29- Atenuação óptica se propagando de Z_1 para Z_2 em um guia de onda.

3.10.3 Técnica de clivagem

Para estas medidas utilizou-se uma montagem experimental que é ilustrada na Figura 3.30. A luz de um laser de He-Ne (632,8 nm) é inserida numa fibra óptica com núcleo de 4 μm diâmetro, através de uma objetiva de microscópio (20x), para depois ser inserida em uma das faces do guia de onda. A luz é então coletada por uma fibra multimodo (50 μm de diâmetro de núcleo), na saída do guia de onda. Essa fibra de saída é conectada a um fotodiodo de silício que, por sua vez, é conectado ao medidor de potência óptica (modelo PTS-OPM-1) fabricado pela Newport. Micromanipuladores são utilizados para o alinhamento da fibra de entrada com o guia e com a fibra de saída.

Figura 3.30- Ilustração da montagem utilizada na medida de atenuação pela técnica de clivagem.

A técnica de clivagem consiste em medir a potência de saída de guias com diferentes comprimentos. Para uma dada potência de luz inserida (P_0) em um guia de comprimento L_1 , mede-se a potência de saída (P_1) do guia. Em seguida, um pedaço do guia é clivado, de forma a se obter um comprimento menor L_2 ($L_2 < L_1$), e volta-se a medir a potência de saída (obtendo P_2), para a mesma potência de entrada (P_0). As perdas por propagação α (dB/cm), são dadas de forma análoga a técnica anterior, pela seguinte formula [92]:

$$\alpha = -10 \frac{\log \frac{P_2}{P_1}}{L_2 - L_1} \quad (\text{Eq. 35})$$

Para que a interface da extremidade de saída do guia não seja deteriorada pela clivagem, aumentando as perdas, faz-se um polimento após a clivagem do guia. No entanto, neste trabalho, isso não foi realizado. A razão para isso é que neste processo as lâminas são embutidas em uma resina acrílica para que as faces expostas sejam lixadas e polidas. Porém, após esse processo, o acrílico deve ser removido com acetona e as lâminas limpas com solução piranha. Para os filmes vítreos utilizados neste trabalho, este procedimento é prejudicial, pois a acetona gera manchas na amostra e qualquer limpeza com ácidos ataca o filme vítreo.

3.11 Microfabricação de guias de onda em vidros

Os guias de onda foram também fabricados utilizando a técnica de escrita direta em meios transparentes e amorfos usando um laser de femtosegundos pertencente ao Departamento de Física da UFPE. Guias de onda já foram demonstradas nos mais variados tipos de materiais, com a vantagem de não alterar as propriedades da superfície, já que devido à interação não-linear pulso/matéria a modificação fica confinada na região focal.

Foram estudados dois sistemas vítreos, com as composições mostradas na Tabela 3.9. Cabe ressaltar que várias tentativas feitas na amostra PbO-GeO_2 mostraram que os guias “escritos” eram temporários. Com isto a amostra foi substituída pelo sistema vítreo GPG, mostrado na tabela a seguir, estudado anteriormente pelo grupo. Muito provavelmente a introdução do elemento Ga_2O_3 foi determinante para que os guias “escritos” não fossem temporários. Com relação à amostra de telureto usamos composição diferente da do filme produzido, pois esta matriz já estava sendo estudada por outro aluno de um grupo colaborador.

Tabela 3.9: Sistemas vítreos estudados.

<i>Composição (% em peso)</i>	<i>Código</i>
17,1 GeO_2 - 72,8 PbO - 10,1 Ga_2O_3	GPG
33,3 TeO_2 - 33,3 GeO_2 - 33,3 PbO	T1

As amostras foram preparadas no Laboratório de Vidros e Datação da FATEC-SP. Os parâmetros utilizados seguiram critérios estabelecidos anteriormente a partir de trabalhos realizados pelo grupo (temperaturas e tempos de fusão e de tratamento término) [44, 45, 47].

O sistema laser utilizado foi um amplificador regenerativo Ti:Safira (Libra Ultrafast Amplifier Laser System, Coherent) emitindo pulsos com comprimento de onda centrado em 800 nm, largura de pulso de 100 fs, energia máxima de 1 mJ e taxa de repetição de 1 kHz . O pulso laser é gerado por um oscilador de modo travado (*mode-locked oscillator*). Usualmente um oscilador ultra-rápido opera em uma taxa de repetição em torno de 100 MHz, e a energia do pulso fica em torno de nanojoules.

No sistema usado, o pulso é formado em um oscilador ultra-rápido (*Vitesse*) e o bastão de Ti:Safira é bombeado por um laser *Q-Switched (Evolution)*.

Os guias de onda foram escritos nas amostras vítreas, transladando-as perpendicularmente à direção de propagação do feixe, como mostrado nas figuras 3.31 e 3.32. A amostra foi colocada em um estágio de translação (*Newport Motorized XYZ Translate Stage*).

Figura 3.31 - Desenho esquemático da gravação em vidros.

Figura 3.32 – Imagem da focalização do laser de femtosegundos na amostra vítrea.

A potência incidente na amostra foi controlada usando um polarizador *Glan-Taylor* e uma placa de meia onda, eventualmente, um filtro circular com transmissão ajustável era usado para uma atenuação maior. A potência foi medida usando um medidor de potência (Thorlabs Ultima) com o LM 10 HTD como detector. A figura 3.33 apresenta uma imagem do arranjo experimental utilizado.

Figura 3.33 - Imagem do arranjo experimental utilizado na escrita dos guias de onda.

Os guias foram escritos no vidro variando a velocidade usada para transladar e a potência do laser, seguindo os parâmetros das tabelas 3.10 e 3.11. O feixe foi focalizado com $250\ \mu\text{m}$ no interior da amostra de vidro usando uma objetiva (Olympus, objetiva 20X, abertura numérica 0,3 e distância de trabalho de 20 mm).

Figura 3.34 - Desenho esquemático do interior da amostra vítrea.

Tabela 3.10: Parâmetros de gravação dos guias nos vidros GPG.

Amostra GPG				
Potências (μJ)	Velocidades (mm/s)			
0,1	0,1	0,5		
0,5	0,05	0,1		
1,0	0,05	0,1		
5,0	0,05	0,1	0,3	0,5
10,0	0,05	0,1	0,3	0,5

Tabela 3.11: Parâmetros de gravação dos guias no vidro T1.

Amostra T1				
Potências (μJ)	Velocidades (mm/s)			
5,0	0,05	0,1	0,3	0,5
10,0	0,05	0,1	0,3	0,5

Após a escrita dos guias de ondas, as amostras tiveram suas faces polidas manualmente, não passando por um processo de polimento óptico. Em seguida realizamos a caracterização dos guias de onda, conforme procedimento mostrado a seguir.

3.12 Caracterização Óptica dos Vidros

O arranjo experimental utilizado na caracterização óptica dos guias de onda fabricados pelos processos descritos anteriormente é apresentado a seguir. Esta caracterização foi feita através das medidas de perdas dos guias de onda no comprimento de onda de 632,8 nm.

3.12.1 Perdas totais dos guias de onda

A figura 3.35 mostra um desenho da montagem experimental usada para medir as perdas totais dos guias de onda. A potência é medida na entrada do guia de onda e na saída, e substituindo na equação abaixo obtemos as perdas características para o guia de onda.

$$P_{total}(dB) = 10 \times \log \left(\frac{P_{entrada}}{P_{saída}} \right) \quad (\text{Eq. 36})$$

Figura 3.35 - Diagrama esquemático do arranjo experimental usado para medir as perdas totais dos guias de onda.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados experimentais da caracterização dos filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ depositados e dos processos realizados para a construção dos guias de onda. Os resultados referentes às caracterizações dos guias também são apresentados.

Os filmes finos obtidos foram caracterizados por perfilometria e elipsometria (medidas de espessura e índice de refração), técnica de FTIR para a determinação das bandas associados às vibrações dos elementos e por espectros de transmitância para avaliar a transparência dos filmes na região do visível. Imagens de MEV foram feitas para a caracterização morfológica dos guias de onda e determinação das melhores condições de processo (litografia e corrosão). Com a técnica de EDX foi determinada a concentração dos elementos presentes nos alvos e nos filmes, e com as medidas de AFM foram encontradas as rugosidades na superfície dos guias de ondas. Uma análise estrutural dos filmes foi feita pela difração de Raios-X.

Os guias de ondas implementados por processos litográficos foram caracterizados quanto à atenuação no guiamento; os resultados experimentais foram comparados com os teóricos obtidos por meio de simulação.

Apresentamos também os resultados dos guias de onda obtidos nas amostras vítreas ($\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$) por meio de laser de femtosegundos que foram caracterizados através da observação dos modos guiados e medidas de perdas por atenuação.

4.1 Perfilometria

As espessuras obtidas a partir das medidas de perfilometria são apresentadas na tabela 4.1. Os resultados da tabela foram obtidos por meio do cálculo da média aritmética de 10 medidas de espessura dos filmes efetuadas no degrau definido sobre o substrato de silício. Este valor médio foi dividido pelo tempo de deposição, obtendo-se a taxa de deposição. As incertezas apresentadas correspondem ao desvio padrão dessas medidas.

Tabela 4.1: Medidas de espessuras dos filmes obtidas por perfilometria.

Filmes	Espessuras (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
<i>PbO-GeO₂</i>	286 ± 12 nm	1,6 ± 0,1 nm
<i>TeO₂-ZnO</i>	626 ± 8 nm	1,8 ± 0,1 nm

Os filmes de germanato e telureto apresentaram taxas de deposições distintas, pois não foram depositados sob as mesmas condições conforme apresentado em Materiais e Métodos. Cabe ressaltar, que estes filmes apresentaram taxas mais elevadas que os filmes de Si₃N₄ usados na fabricação de guias ópticos [99].

4.2 Elipsometria

As medidas do índice de refração e espessura dos filmes obtidos foram realizadas por elipsometria óptica no comprimento de onda de 632,8nm. As medidas foram feitas em 10 pontos distribuídos pela superfície dos filmes e os valores médios obtidos são mostrados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de espessura e índice de refração para os filmes obtidos ($\lambda = 632,8$ nm).

Filmes	Espessuras	Índice de refração
<i>PbO-GeO₂</i>	296 ± 9 nm	1,99 ± 0,02
<i>TeO₂-ZnO</i>	622 ± 6 nm	2,04 ± 0,02

Os índices de refração dos filmes estão próximos dos valores de índice dos vidros de germanato (1,9) e telureto (2,1) já conhecidos de trabalhos anteriores [40,158].

4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM):

Além de permitir obter a imagem da morfologia dos guias de onda de germanato e telureto, a técnica de AFM também possibilitou a medida da rugosidade dos filmes. As

medidas foram feitas na região superior (não corroída) e inferior (corroída) dos guias de onda produzidos, como mostra a figura 4.1.

Figura 4.1 – Perfil das regiões medidas no AFM.

Os valores de rugosidade superficial obtidos nas duas regiões estão na tabela 4.3. O valor RMS da rugosidade foi medido em áreas de varredura de $(500 \times 500) \text{ nm}^2$ no modo de contato intermitente.

Tabela 4.3: Valores de rugosidade (RMS) (σ) para as diferentes regiões dos guias.

Filme	Rugosidade RMS (σ)	
	Região superior	Região inferior
PbO-GeO₂	$1,2 \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,9 \pm 0,7 \text{ nm}$
TeO₂-ZnO	$1,4 \pm 0,2 \text{ nm}$	$1,8 \pm 0,7 \text{ nm}$

Observamos que os filmes de germanato e telureto depositados por "sputtering" apresentaram uma baixa rugosidade superficial que é um fator essencial para obtermos guias de ondas com baixa atenuação por espalhamento nas interfaces. Como esperado, os valores de rugosidade aumentaram após as etapas de corrosão por plasma para a definição dos guias de ondas. Estes valores experimentais de rugosidade obtidos por AFM serão usados no cálculo da atenuação por espalhamento no item 4.9.2, que serão comparados com os valores experimentais.

Como exemplo apresenta-se na figura 4.2 as imagens de AFM das regiões analisadas para o guia de PbO-GeO₂. Nota-se que próximo à parede do guia "rib" há um sobressalto na varredura que é ocasionado por resíduos de forresiste que não foram eliminados completamente. Imagens de MEV confirmaram tal aparecimento.

Figura 4.2 - Imagens 3D de AFM do guia de germanato utilizando o modo de contato intermitente.

De acordo com resultados obtidos por DERI [93], e trabalhos anteriores [99,100], a rugosidade lateral (paredes do “*rib*”) dos guias de ondas definidos pela corrosão do filme estão em torno de 35 a 50 nm (valores obtidos por MEV).

4.4 Espectrometria de Transmitância no UV-VIS:

A figura 4.3 mostra a transmitância na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos de germanato e telureto, depositados sobre lâminas de vidro comum.

Figura 4.3 – Transmitâncias na região do visível e do ultravioleta dos filmes finos vítreos depositados.

Os valores de transmitâncias dos filmes de germanato tratado e telureto são similares e constantes no intervalo de comprimento de onda medido. A diferença entre os números de franjas indica diferença na espessura dos filmes obtidos (290 nm para o filme de germanato e 630 nm para o telureto).

O filme de germanato sem tratamento térmico apresentou queda considerável na transmitância, abaixo de 600 nm e valor máximo de 84%. Isto se deve ao fato que antes do tratamento térmico, o filme apresentava opacidade e após tratamento, ganhou transparência como mostrado na figura 4.4. A opacidade antes do tratamento se deve ao fato de que o filme foi depositado sem oxigênio na câmara, produzindo um filme com alto número de vacâncias nas ligações O-Ge-O. Efeitos de oxidação podem também estar contribuindo para esta opacidade. O tratamento térmico mostrou-se capaz de corrigir estes defeitos garantindo então maior transparência ao material [14].

Para o filme de telureto tal procedimento não foi necessário.

Figura 4.4 - Imagem dos filmes de germanato sem tratamento (esquerda) e com tratamento térmico (direita).

Os altos percentuais de transmitância, maiores que 90% (máximo), medidos nos filmes de germanato tratado e no de telureto, indicam baixa absorção no comprimento de onda de interesse (633 nm) o que possibilita o uso dos filmes finos vítreos estudados para a aplicação em guias de onda. A atenuação em guias ópticos é proporcional à absorção do filme de guiamento. O desempenho da transmitância encontrada nestes filmes é comparável ao desenvolvido por outros filmes vítreos para guias de onda encontrados na literatura [18, 60].

4.5 Difração de Raios-X

Medidas de difração de Raios-X foram realizadas nos filmes de germanato, antes e após tratamento térmico, e os resultados estão mostrados nas figuras 4.5 e 4.6, respectivamente. Na Figura 4.5 o maior pico, em torno de 70° , corresponde ao Si (100) do substrato. A banda presente em torno de 29° indica que o material tem caráter amorfo [159].

Figura 4.5 - Difratoograma do filme de germanato sem tratamento térmico. O maior pico em torno de 70° corresponde ao substrato de Si.

Um difratograma do filme de germanato após tratamento térmico é mostrado na figura 4.6 que apresenta além do pico em torno de 70°, corresponde ao Si (100) do substrato, outros três picos e uma banda são observados. Comparando com as fichas da JCPDS, mencionada em Materiais e Métodos é possível concluir que estes não correspondem ao Si ou ao SiO₂, e portanto estão associados aos elementos do filme. O pico em 62° pode estar associado ao plano (113) do GeO₂ hexagonal (ficha 00-002-0419) ao passo que o pico em torno de 28,6° é compatível com o plano (101) PbO tetragonal (ficha 00-005-0561). Finalmente, o pico em torno de 33,1°, diz respeito a estruturas híbridas como, por exemplo, PbGe₄O₉ (ficha 00-013-0153) ou Pb₃(Ge₂O₇) (ficha 00-033-1487). Cabe ressaltar que todas as fichas mencionadas correspondem a cristais extremamente complexos e que, também, o número de possíveis combinações entre estes elementos dificulta uma análise mais fina.

Portanto, é possível concluir que apesar deste vidro ser, em sua maioria amorfo, evidenciado pela banda em torno de 30°, há indícios de que haja um início de cristalização mostrado pela orientação cristalográfica no material que ocorreu devido ao tratamento térmico realizado nos filmes após a deposição. Sabe-se que tratamentos térmicos induzem o crescimento dos grãos cristalográficos em diversos materiais. Em vidros, resultados compatíveis já foram reportados [159, 160].

Figura 4.6 - Difratoograma do filme de germanato após tratamento térmico. O maior pico em torno de 70° corresponde ao substrato de Si.

Um difratograma para o filme de telureto é mostrado na figura 4.7 que apresenta um pico de Si novamente marcante em torno de $69,2^\circ$ e um outro associado a uma banda em torno de 27° . Esta última indica que o material tem caráter amorfo [161].

Figura 4.7 - Difratoograma do filme de telureto.

4.6 Medidas de EDX

Apresentamos nas tabelas 4.4 e 4.5 os resultados obtidos pela análise de EDX. Os valores percentuais indicam os teores em peso.

Tabela 4.4: Análise da composição dos filmes de germanato por EDX.

<i>Composição</i>	<i>Alvo (% peso)</i>	<i>Filme (% peso)</i>
<i>Pb</i>	68,0	77,4
<i>Ge</i>	32,0	22,6

Tabela 4.5: Análise da composição dos filmes de telureto por EDX.

<i>Composição</i>	<i>Alvo (% peso)</i>	<i>Filme (% peso)</i>
<i>Te</i>	88,6	88,4
<i>Zn</i>	11,4	11,6

As análises da composição dos filmes confirmam a presença de GeO_2 , PbO e TeO_2 , ZnO nos filmes depositados. Comparando os valores de composição do alvo e do filme observamos que o filme de telureto preservou mais a estequiometria do alvo do que o germanato. Sabemos que o "sputter yield" do Pb é 3 vezes maior que o do Ge [78]. Portanto a composição de Pb aumenta, comparada a de Ge, no filme. Infelizmente, não foi possível obter da literatura o "sputter yield" do Te para compará-lo com o do Zn. No entanto, é possível concluir que a estequiometria foi conservada, já que erros relativos à determinação dos elementos por esta técnica não excedem 5% [162].

4.7 Medidas FTIR

As amostras de cada um dos filmes finos depositados sobre silício foram analisadas por FTIR com o objetivo de verificar a presença de moléculas de água e ligações OH nos filmes. A presença destas contaminações nos filmes finos aumenta as perdas ópticas por absorção no comprimento de onda utilizado (632,8 nm). No entanto, as amostras não apresentaram picos significativos de água e OH, como mostra a figura 4.8.

Foram identificadas as bandas de vibração correspondentes as ligações dos elementos presentes nos filmes de germanato e telureto. Um espectro de absorção no infravermelho do filme de germanato pode ser observado na figura 4.8. A banda observada entre 795 e 640 cm^{-1} corresponde aos modos vibracionais das ligações entre Ge-O e em 1100 cm^{-1} corresponde aos modos vibracionais das ligações entre Pb-O. Esses valores são semelhantes aos encontrados na literatura [145, 163].

Figura 4.8 – Espectro de FTIR do filme de germanato.

Um espectro de absorção no infravermelho do filme de telureto pode ser observado na figura 4.9.

Figura 4.9 – Espectro de FTIR do filme de telureto.

Observamos no espectro de FTIR da figura 4.9 a banda na região $630\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos modos vibracionais das ligações de Te-O e a banda entre $475\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ corresponde aos modos vibracionais das ligações entre Zn-O não foi encontrada. Esses valores também foram reportados na literatura [161,164].

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a caracterização morfológica dos guias de onda, análises do perfil e rugosidade proveniente do processo de corrosão dos filmes. Como será observada, a morfologia dos guias varia em função das variáveis dos processos de litografia e corrosão realizadas.

Com imagens de MEV após a finalização de determinadas etapas de processos (litografia e corrosão) pudemos otimizar os procedimentos experimentais para implementação dos guias produzidos. A seguir mostraremos os resultados de MEV obtidos para os diferentes procedimentos adotados neste trabalho.

Iniciamos os processos de litografia nos filmes de germanato. Como não havia na literatura referências para os filmes produzidos neste trabalho, pois se tratava de um material novo, foi necessário testar diferentes procedimentos de litografia e corrosão até obter os melhores parâmetros para a fabricação do guia.

O primeiro resiste utilizado foi o V90, escolhido devido aos processos já bem conhecidos da microeletrônica. Buscando na literatura misturas de gases para corrosão por plasma em filmes vítreos de outras composições [165-167], optamos por usar o CF_4/H_2 e CF_4/Ar . Nas primeiras corrosões (com CF_4/H_2), observamos o perfil atípico da figura 4.10. Acreditava-se na ocasião que se tratavam de imperfeições da superfície do filme de germanato corroído pelo plasma. Posteriormente, fomos capazes de concluir que este comportamento correspondia na verdade ao resiste que não havia sido completamente removido do material.

Figura 4.10 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/H_2 usando resiste V90.

Acreditando-se que o resiste havia sido completamente corroído e a superfície do guia tivesse sido atingida pelo plasma de CF_4/H_2 , optamos por mudar para um resiste mais espesso, o SU-8 com espessuras variando de 0,5-10,0 μm . A figura 4.11 ilustra o perfil do fotoresiste SU-8 (de 5 μm), não removido sobre o filme de germanato.

Figura 4.11- Imagens do perfil das camadas: resiste SU-8, $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, SiO_2 e Si.

Após inúmeros processos de corrosão com CF_4/H_2 e CF_4/Ar , constatou-se que o resiste não foi removido completamente. Este foi o principal problema enfrentado pelo uso do SU-8, a sua dificuldade de remoção mesmo usando soluções removedoras do próprio fabricante.

Observamos novamente nas figuras 4.12 e 4.13 que o resiste não foi removido completamente e o perfil de corrosão do guia tende a piorar com a adição de Argônio nos gases da corrosão por plasma.

Figura 4.12 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/H_2 .

Observa-se o resiste SU-8 (de $5\mu\text{m}$), não removido sobre o filme de germanato corroído.

Figura 4.13 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de CF_4/Ar . Nota-se uma parte do resiste SU-8 (de $5\mu\text{m}$) não eliminado sobre o filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$.

Observamos nas figuras anteriores 4.12 e 4.13 que a falta de verticalidade das paredes do resiste, devido a sua grande espessura, cria uma região na borda do guia onde os processos de corrosão são menos eficientes; o perfil é isotrópico e o ataque é apenas físico, ou seja, houve a remoção do material da superfície por bombardeio de íons. Este efeito é indesejável para a fabricação dos guias e é mais evidenciado no resiste SU-8 de 10 μ m apresentado na figura 4.14.

Figura 4.14 - Imagens de MEV do resiste SU-8 (de 10 μ m) sobre o filme de germanato corroído com plasma de CF₄/Ar.

Foi feita também a corrosão com plasma de CF₄/H₂ usando resiste SU-8 (de 10 μ m) cujos resultados foram similares.

Realizamos também um processo de corrosão úmida usando uma solução BOE (Buffered Oxide Etchant - 6 NH₄F + 1 HF + aditivos industriais) por 3 segundos sobre o resiste Su-8 de 10 μ m. Observamos na figura 4.15, o perfil irregular de corrosão em uma região onde o resiste foi removido.

Figura 4.15 - Imagem de MEV do guia de germanato corroído com BOE.

Pelas observações apresentadas, a escolha do resiste SU-8 não foi bem sucedida para a construção dos guias. No entanto, com o uso do SU-8 concluímos que a superfície do guia de germanato não era rugosa como deduzimos inicialmente.

Para continuidade do trabalho optamos por usar o resiste AZ-5214 que é similar ao V90 mas que oferece melhor resolução às estruturas reveladas (pode chegar a $0,5\ \mu\text{m}$ de resolução com a revelação com AZ 300 MIF). Todas as imagens mostradas a seguir foram feitas com este resiste. Além disso, mudamos os gases de corrosão CF_4 para SF_6 . Isso foi feito, pois o CF_4 é um gás promotor de polimerização [146, 148], que polimeriza o material do resiste impedindo a corrosão e dificultando sua remoção. Assim, acreditávamos que o resiste após corrosão com CF_4 , só poderia ser removido com ácidos que atacariam o filme de GeO_2 - PbO .

Gases contendo hidrogênio também são excelentes promotores de polimerização, capazes de produzir perfis altamente anisotrópicos, mas podem provocar uma rugosidade muito alta. Superfície menos rugosa é obtida com potência baixa, entre 30 e 50 W, e pressão alta, entre 100 e 150 mTorr (para este trabalho), ou seja, o processo de corrosão deve ser predominantemente químico [148,168].

Neste momento foi incluído no trabalho filme de TeO_2 - ZnO , devido as dificuldades nos processos de corrosão e remoção do fotorresiste com os filmes de germanato. Acreditávamos que tais dificuldades eram decorrentes da presença do chumbo, elemento pesado que poderia estar impedindo a corrosão efetiva por plasma.

Imagens das corrosões realizadas nos filmes de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ utilizando fluxos de SF_6 são apresentadas na figura 4.16. Constatou-se que mesmo os processos com SF_6 , a remoção total do resiste não foi conseguida com plasma de O_2 e tão pouco com acetona aquecida.

Figura 4.16 - Imagens de MEV do guia de germanato corroído com plasma de SF_6 usando resiste AZ-5214.

Observou-se que a corrosão por plasma no filme de germanato não ocorre de maneira uniforme, ela é localizada na região próxima as bordas do guia. Forma-se uma espécie de “canaleta” fora da definição do guia. Este perfil de corrosão não foi verificado para o filme de telureto, como mostrado na figura 4.17.

Figura 4.17 - Imagens de MEV do guia de telureto corroído com plasma de SF_6 usando resiste AZ-5214.

As corrosões feitas com fluxos de SF_6 nos filmes de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ mostraram-se satisfatórias com perfil anisotrópico. Mas tínhamos como desafio a eliminação completa do resiste para que a construção do guia fosse finalizada.

Buscando uma outra alternativa de remoção do fotorresiste com o fabricante [169], encontramos como opção a solução Microstripper 2001 ("Positive Photo Resist Stripper"). Finalmente a remoção do resiste AZ5214 foi feita com sucesso por esta solução e os resultados obtidos nos filmes de germanato e telureto são mostrados na figura 4.18 e 4.19.

Figura 4.18 - Imagens de MEV do filme de germanato corroído com plasma de SF_6 após remoção com a solução Microstripper 2001.

O perfil de corrosão localizada nos filmes de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ se repetiu mas obtivemos o degrau necessário para a construção do guia “rib”. Nota-se na figura 4.18 que ainda havia resíduos de forresiste nas bordas do guia, o que pode ser solucionado com o aumento do tempo de imersão na solução Microstripper 2001. Para os guias de telureto a remoção do resiste foi completa como mostra a figura 4.19.

Figura 4.19 - Imagens de MEV do filme de telureto corroído com plasma de SF_6 após remoção com a solução Microstripper 2001.

A remoção total do fotorresiste pelo método em questão foi de grande relevância para o sucesso do guiamento. Cabe acrescentar que tal procedimento poderá ser usado na produção de guias de outras composições para os quais também tem havido dificuldade na remoção

total do fotorresiste. Tal remoção poderá inclusive acarretar a diminuição das perdas por atenuação.

Realizamos também a corrosão úmida do filme de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ nas regiões fora do guia a fim de efetuarmos uma comparação com os resultados obtidos com plasma e estabelecermos o melhor procedimento. A figura 4.20 apresenta imagens do perfil irregular de corrosão úmida usando uma solução BOE no filme de telureto.

Figura 4.20 - Imagens de MEV do filme de telureto corroído com BOE.

Como a taxa de corrosão dos filmes de telureto em BOE foi alta, não foi possível obter uma corrosão controlada do degrau para a definição dos guias “rib”.

A corrosão por plasma permitiu obter um perfil anisotrópico dos filmes de telureto, ideal para fabricar estruturas que exigem corrosões menores. O ambiente onde ocorre a corrosão por plasma tem menos partículas indesejáveis do que uma solução líquida. Portanto, definimos como as melhores condições de processo a corrosão com plasma de SF_6 e remoção do fotorresiste AZ5214 com solução Microstripper 2001.

O tempo usado para definir as condições adequadas para corrosão e remoção do fotorresiste, assim como a definição deste último foi relativamente longo pois não havia na literatura estudos desta natureza para filmes de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{GeO}_2\text{-PbO}$. O encontro do procedimento experimental adequado para a produção dos guias de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ e $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ representa uma das contribuições deste trabalho que poderá nortear a produção de guias de onda de novos materiais e ainda otimizar o desempenho de muitos já existentes.

4.9 Simulações numéricas

Realizamos simulações de guiamento em estruturas planar e tipo “rib” em programas dedicados a óptica integrada para se obter as atenuações no guiamento; os resultados simulados foram comparados com os experimentais.

4.9.1 Guiamento óptico em guias planares

Analizamos o guiamento em estruturas planares (unidimensional também chamada "slab"), em filmes de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO usando o programa Slab 3.2. da BBV Software [170], para obter a atenuação por absorção ("leakage") pelo substrato de silício e dessa forma definirmos a espessura ideal para a camada de isolamento do guia ("buffer").

Na figura 4.21, temos a estrutura de um guia planar ou “slab” juntamente com os materiais usados (tabela 4.6) na simulação e respectivos índices de refração e espessura.

Figura 4.21 - Estrutura de um guia planar utilizado na simulação.

Tabela 4.6: Descrição dos materiais usados na implementação dos guias de onda.

Camada	Material	Índice de refração*
Guiamento ("core")	PbO-GeO ₂	1,992
Guiamento ("core")	TeO ₂ -ZnO	2,035
Isolação ("buffer")	SiO ₂	1,463
Substrato	Si (Substrato)	3,858+i0,018

* Valores de índice de refração para $\lambda = 632,8\text{nm}$ [99,100]

As partes imaginárias dos índices de refração dos materiais de guiamento (PbO-GeO_2 , $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) e SiO_2 podem ser consideradas desprezíveis por se tratarem de materiais de baixa absorção no comprimento de onda utilizado (632,8 nm).

Para verificar a atenuação por absorção ("leakage") pelo substrato de silício no modo guiado TE, fixamos as espessuras dos filmes de guiamento depositados (296 nm para PbO-GeO_2 e 622 nm para $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$) e calculamos a atenuação por absorção (em dB/cm) para diferentes espessuras de SiO_2 ("buffer"). Valores menores do que 10^{-3} dB/cm de atenuação por absorção ("leakage") foram obtidos para espessura de 1 μm de óxido de silício (SiO_2).

Deste modo, utilizou-se um filme espesso de óxido de silício (1 μm) para garantir a isolamento óptica do substrato e, desta forma, reduzir a perda por absorção e "leakage", já reportado por outros trabalhos [99,100].

4.9.2 Guiamento óptico em guias tipo "rib"

Os guias dielétricos retangulares são as estruturas mais utilizadas na óptica integrada devido a compatibilidade com os processos da tecnologia planar. Os guias planares ("slab"), que foram estudados anteriormente, não possuem nenhum confinamento lateral do feixe e são usados somente em simulações do confinamento vertical.

O "rib" é uma perturbação que pode ser criada, por exemplo, na camada guia de onda, ou em camadas acima ou abaixo desta, cuja finalidade é causar um aumento do índice efetivo do modo guiado nesta região como mostra a figura 4.22. Isto previne que o campo eletromagnético guiado se espalhe lateralmente, melhorando o confinamento modal. O confinamento vertical da luz é obtido pelo princípio da reflexão interna total (RIT). Sendo assim, os índices refração das camadas de cobertura (n_{Clad}), guiamento (n_{Core}) e isolamento (n_{Buffer}) devem seguir a seguinte relação: $n_{\text{Core}} > n_{\text{Clad}}$ e $n_{\text{Core}} > n_{\text{Buffer}}$ [90, 92, 94-96].

Figura 4.22 - Desenho esquemático do guia de onda tipo “rib” usado na simulação [99].

O confinamento lateral do feixe em guias tipo “rib” é obtido através da corrosão parcial do filme de guiamento, diminuindo o valor do índice de refração efetivo (N_{eff}) nas áreas laterais ao guia.

As condições de confinamento determinam os modos de propagação no guia de onda. Os modos de propagação são os perfis característicos de distribuição espacial da onda eletromagnética guiada na estrutura e são determinados matematicamente por métodos numéricos desenvolvidos para a óptica integrada [171-173].

Através do programa Selene 3.2 da BBV Software [170] simulamos os modos de propagação em polarização TE para os guias do tipo “rib”, supondo um feixe de entrada tipo gaussiano ($1/e^2$) com largura de $4,75\ \mu\text{m}$, que é equivalente a uma fibra óptica monomodo de $4\ \mu\text{m}$ de diâmetro interno [35,36], e comprimento de onda (λ) de $632,8\ \text{nm}$. O modo de propagação TE foi escolhido devido à facilidade na interpretação do sinal de saída quando os guias tipo “rib” forem analisados experimentalmente pelas medidas de atenuação no guiamento.

A espessura da camada de isolamento do substrato utilizada foi fixada em $1\ \mu\text{m}$, pois proporciona a menor atenuação por “leakage”, conforme os resultados obtidos na simulação dos guias planares apresentados no item anterior. A largura do guia (W_{core}) foi variada em 3, 5 e $10\ \mu\text{m}$. A estrutura utilizada na simulação do guia tipo “rib” está representada na figura 4.23.

Figura 4.23 - Estrutura utilizada na simulação dos guias de onda tipo “rib”.

Na Tabela 4.7 temos a descrição das dimensões dos guias de onda do tipo “rib” usadas nas simulações e que foram determinados empiricamente.

Tabela 4.7: Descrição das dimensões dos guias de onda tipo “rib” simulados. A camada de cobertura (H_{clad}) considerada nas simulações foi o ar.

Parâmetros	PbO-GeO ₂	TeO ₂ -ZnO
Espessura da camada de isolamento (H_{buffer})	1 μm	1 μm
Espessura da camada de guiamento (H_{core})	296 nm	622 nm
Largura (W_{core})	3, 5 e 10 μm	3, 5 e 10 μm
Corrosão parcial (h_{core})	73 nm	87 nm
Espessura do Substrato (H_{sub})	380 μm	380 μm

As figuras 4.24 à 4.29 apresentam o perfil de confinamento do campo elétrico (V/m) e os modos de propagação na estrutura dos guias tipo "rib" de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO, em função da largura do guia W_{core} .

Figura 4.24 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO_2 para W_{core} de $3\mu\text{m}$.

Figura 4.25- Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO_2 para W_{core} de $5\mu\text{m}$.

Figura 4.26- Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de PbO-GeO_2 para W_{core} de $10\mu\text{m}$.

Figura 4.27- Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ para W_{core} de $3\mu\text{m}$.

Figura 4.28- Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ para W_{core} de 5 μm .

Figura 4.29 - Modos de propagação do campo elétrico (V/m) simulados na estrutura tipo “rib” de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ para W_{core} de 10 μm .

Quanto ao modo de propagação, os guias de ondas de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO simulados, apresentaram um guiamento multimodo (TE). Foram consideradas nas simulações, larguras de linhas de 3 à 5 e 10 µm, pois um fator limitante para as construção dos guias é a resolução dos processos de fabricação, sendo que as linhas com larguras menores do que 3 µm não apresentam uma boa definição para os processos convencionais de litografia óptica e corrosão.

Outro parâmetro importante empregado na simulação de guias tipo "rib", é o índice de refração efetivo (N_{eff}). Na tabela 4.8, temos os valores de índice de refração efetivo (N_{eff}) obtidos por simulação (dimensões dos guias de onda usadas na tabela 4.7) para o modo TE nos guias "rib" (632,8 nm), em função das espessuras da camada de guiamento (H_core), para uma camada de isolamento (H_buffer) de 1 µm. As espessuras consideradas na simulação correspondem as espessuras obtidas por perfilometria dos filmes de PbO-GeO₂ e TeO₂-ZnO dentro e fora do guia "rib".

Tabela 4.8: Valores de índice de refração efetivo (N_{eff}) obtidos na simulação para os filmes de germanato e telureto antes e depois da corrosão.

Material do "core"	Espessura do "core" (nm)	Índice de refração efetivo*
PbO-GeO ₂	296	1,849
	223	1,788
TeO ₂ -ZnO	622	1,992
	535	1,981

*Parte imaginária considerada nula

Os valores de índice de refração efetivo (N_{eff}) obtidos foram utilizados para o cálculo da atenuação por espalhamento.

Os valores de atenuação por espalhamento dependem das dimensões e dos valores experimentais de rugosidade dos guias "rib" e podem ser calculados pela Eq. 32 (item 2.17.1) [93]. Para os guias de PbO-GeO₂, os valores de rugosidade (RMS) nas interfaces, obtidos por AFM, usados no cálculo da atenuação por espalhamento foram: $\sigma_{superior} = 1,16$ nm e $\sigma_{inferior} = 1,88$ nm. Para os guias de TeO₂-ZnO, os valores de rugosidade (RMS) foram: $\sigma_{superior} = 1,40$ nm e $\sigma_{inferior} = 1,80$ nm, como indicado na figura 4.30. Valores de $\sigma_{lateral}$ são

intrínsecos do processo de definição dos guias (processo litográfico) e foram estimados por imagens de MEV de 30 a 50 nm por trabalhos anteriores de guias fabricados por processos de litografia e corrosão similares aos utilizados neste trabalho [99, 100].

Figura 4.30 -Valores de rugosidade nos guias “rib”.

O gráfico da Figura 4.31, mostra os valores de atenuação por espalhamento calculados para o guia $\text{SiO}_2/\text{PbO-GeO}_2$ em função dos valores de rugosidade lateral (30 à 50 nm) para a largura do guia “rib” de 3 à 10 μm .

Figura 4.31: Atenuação por espalhamento (dB/cm) para o guia $\text{SiO}_2/\text{PbO-GeO}_2$ em função dos valores de rugosidade lateral e largura do guia “rib” (valores calculados).

Como visto no item 2.17.1, a atenuação por espalhamento é diretamente proporcional aos valores de rugosidade (σ) (superfície dos filmes e laterais do “*rib*”) e a diferença entre os índices de refração entre a região de confinamento (“*core*”) e as regiões de decaimento do modo de propagação. No entanto, a atenuação por espalhamento é inversamente proporcional à largura do guia “*rib*” devido às condições de confinamento do modo. Quanto maior é a largura do “*rib*”, menor é a intensidade de campo nas interfaces, tornando a rugosidade lateral menos significativa [93].

O gráfico da Figura 4.32, mostra os valores de atenuação por espalhamento calculados para o guia $\text{SiO}_2/\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ em função dos valores de rugosidade lateral (30 à 50 nm) para a largura do guia “*rib*” de 3 à 10 μm .

Figura 4.32: Atenuação por espalhamento (dB/cm) para o guia $\text{SiO}_2/\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ em função dos valores de rugosidade lateral e largura do guia “*rib*” (valores calculados).

Comparando-se os gráficos das Figuras 4.31 e 4.32, observamos que as atenuações por espalhamento do modo guiado são menores para os guias de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, pois estes apresentam menor contraste de índices de refração entre a região de confinamento (“*core*”) e as regiões de decaimento do modo de propagação conforme mostra a tabela 3.8. Constatou-se que para os guias largos (acima de 7 μm) não há efeito de espalhamento em função da rugosidade lateral dos guias (praticamente nulo).

4.10 Medidas de atenuação nos guias de ondas "rib"

Os guias de ondas "rib" de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ foram analisados opticamente quanto à atenuação no guiamento a partir das técnicas de vista superior e de clivagem, detalhadas no capítulo de materiais e métodos. Resultados das medidas de atenuação obtidos por meio destes dois métodos são apresentados a seguir.

4.10.1 Técnica de vista superior

As medidas de atenuação no guiamento foram feitas a partir de imagens do espalhamento dos guias de ondas. Estas imagens foram capturadas por uma câmera CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) interligada a um microcomputador e posicionada acima dos guias de ondas. As primeiras medidas de atenuação foram feitas em guias com larguras de $10\ \mu\text{m}$. A Figura 4.33 mostra as imagens do guiamento no guia "rib" de PbO-GeO_2 .

Figura 4.33- Imagens do guiamento óptico em uma estrutura "rib" de germanato (largura de $10\ \mu\text{m}$) utilizadas nas medidas de perdas por atenuação. Imagem de campo claro (à esq.), e campo escuro (à dir.).

A Figura 4.34 apresenta as imagens do guiamento no guia "rib" de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ com largura de $10\ \mu\text{m}$.

Figura 4.34- Imagens do guiamento óptico em uma estrutura “rib” de telureto (largura de 10 μm) utilizadas nas medidas de perdas por atenuação. Imagem de campo claro (à esq.), e campo escuro (à dir.).

As imagens gravadas foram analisadas em um programa de tratamento de imagens (ImageJ) que possibilita medir a variação luminosa no guia de onda. As figuras 4.35 e 4.36 mostram os gráficos da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels para um guia de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, respectivamente, ambos com 10 μm de largura.

Figura 4.35- Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels para um guia de PbO-GeO_2 .

Figura 4.36- Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixels para um guia de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$.

A partir dos gráficos das figuras 4.35 e 4.36, obtêm-se os valores de intensidade luminosa em pontos distintos do guia de onda e, com estes valores, calculam-se as perdas por propagação α (dB/cm), como descrito no item 3.10.2. O mesmo procedimento foi adotado para as medidas de atenuação nos guias de germanato e telureto com larguras de 3 à 5 μm , pois como mencionado anteriormente, as linhas de larguras menores com boa definição estão acima 3 μm .

Os valores médios de atenuação medidos e simulados para o guiamento multimodo (TE) para os guias de ondas de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, com larguras (W_{core}) de 3 à 5 e 10 μm , em 633 nm, estão listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Valores médios de atenuação dos guias de ondas produzidos.

Guia "rib"	Valor médio de atenuação (dB/cm)	Valor de atenuação simulado (dB/cm)
PbO-GeO_2 (largura de 3 à 5 μm)	$2,2 \pm 0,4$	2,18
PbO-GeO_2 (largura de 10 μm)	$0,6 \pm 0,2$	0,05
$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (largura de 3 à 5 μm)	$1,5 \pm 0,3$	1,39
$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (largura de 10 μm)	$0,10 \pm 0,03$	0,03

Comparando-se os valores experimentais de atenuação para o germanato (2,2 dB/cm) com os valores calculados anteriormente (atenuação média entre as larguras 3, 4 e 5 μm foi de 2,18 dB/cm) observa-se que os valores de atenuação experimentais correspondem aos valores simulados, considerando o erro da medida. O mesmo ocorre para a atenuação do telureto (1,5 dB/cm) com os valores calculados (atenuação média entre as larguras 3, 4 e 5 μm foi de 1,34 dB/cm). Para critérios de comparação foram considerados os guias de largura de 3 à 5 μm para uma rugosidade lateral do "rib" de 30 nm. Através dos resultados simulados para os guias com largura de 10 μm , constatou-se que, quanto maior é a largura do "rib", menor é o valor de atenuação por espalhamento dos guias. O mesmo comportamento foi verificado para os resultados experimentais (tabela 4.9). Entretanto estes valores encontram-se bem afastados dos simulados. Esta diferença é decorrente de fatores que não são considerados na simulação como por exemplo a rugosidade lateral dos guias.

Os resultados experimentais de atenuação obtidos neste trabalho estão de acordo com os outros resultados reportados na literatura como mostram as tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10: Comparação dos guias de onda de germanato encontrados na literatura.

Composições dos guias	Tipos de guia	Dimensões dos guias (μm)	Perdas por propagação (dB/cm)	Comprimentos de onda (nm)	Ref.
GeO₂	planar	-	0,7	633	[10]
GeO₂-SiO₂	canal	core: 5 h_core: 5 W_core: 6	0,07	1550	[11]
GeO₂-SiO₂	planar	-	0,8	633	[12]
GeO₂-PbO-BaO-ZnO-K₂O	planar	-	2,1	633	[13]
Na₂O-MgO-Al₂O₃-GeO₂	rib	core: 0,4 h_core: 0,2 W_core: 12	0,48	1482	[14]
GeO₂/material orgânico	canal	core: 1,9 h_core: 1,9	2,5	1550	[15]
PbO-GeO₂	rib	core: 0,3 h_core: 0,07 W_core: 5	2,2	633	[este trabalho]
PbO-GeO₂	rib	core: 0,3 h_core: 0,07 W_core: 10	0,6	633	[este trabalho]

Nas tabelas 4.10 e 4.11, "core" representa a espessura do filme, h_core a altura do "rib" e W_core a largura do guia. Os resultados obtidos para o guia de germanato, para largura de guia (W_core) de 10 μm , são comparáveis ao guia de $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ [14].

Tabela 4.11: Comparação dos guias de onda de telureto encontrados na literatura.

Composições dos guias	Tipos de guia	Dimensões dos guias (μm)	Perdas por propagação (dB/cm)	Comprimentos de onda (nm)	Ref.
TeO₂	rib	core: 1 h_core: 0,27 W_core: 4,5	6,3	1500	[4]
TeO₂	planar	-	0,26	633	[18]
TeO₂-ZnCl₂-ZnO	planar	-	0,8	633	[19]
Na₂O-WO₃-TeO₂-Er₂O₃	planar	-	3,99	633	[20]
TeO₂	rib	core: 1,8 h_core: 0,8 W_core: 4	0,1	1550	[21]
TeO₂-ZnO	rib	core: 0,6 h_core: 0,09 W_core: 5	1,5	633	[este trabalho]
TeO₂-ZnO	rib	core: 0,6 h_core: 0,09 W_core: 10	0,1	633	[este trabalho]

Os resultados experimentais de atenuação obtidos para o filme de telureto são menores do que os encontrados por SIARKOWSKI [99] que desenvolveu e caracterizou de filmes de Si_3N_4 e SiO_2 para a fabricação de guias de ondas tipo "rib", e obteve valores de atenuação de 2,2 dB/cm para 632,8 nm. Com relação aos teluretos apresentados na tabela 4.11 não há resultados que possam ser usados para comparação pois as dimensões dos guias são diferentes das do guia de telureto produzido neste trabalho.

4.10.2 Técnica de clivagem

Outro método para medir as perdas por propagação foi realizado utilizando guias com diferentes comprimentos. Para uma dada potência de luz inserida (P_0) em um guia de comprimento L_1 , mede-se a potência de saída (P_1) do guia. Em seguida, um pedaço do guia é clivado, de forma a se obter um comprimento menor L_2 ($L_2 < L_1$), e volta-se a medir a potência de saída (obtendo P_2), para a mesma potência de entrada (P_0). Calculam-se as perdas por propagação α (dB/cm) pela equação descrita no item 3.10.3.

A medida de atenuação usando esta técnica foi feita somente nos guias de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ com larguras de 3 à 5 μm , apenas para efeito de comparação pois existe um erro intrínseco a esta técnica: não há garantia de que a potência acoplada no guia de onda seja a mesma, antes e depois da clivagem. A Figura 4.37 mostra as imagens do guiamento no guia “rib” de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ e a montagem utilizada.

Figura 4.37- Imagens do guiamento óptico em uma estrutura “rib” de telureto utilizando a técnica de clivagem.

Nota-se pelas imagens apresentadas na figura 4.37 uma intensa luz na saída do guia o que evidencia baixas perdas por propagação mesmo sem a realização da etapa de polimento após a clivagem do guia.

O valor de atenuação medido por esta técnica, para os guias de ondas de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, com largura de 3 à 5 μm , foi de $(1,9 \pm 0,2)$ dB/cm em 633 nm.

4.11 Caracterização dos guias de onda em vidros

Os guias de onda de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG) e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$ (T1) fabricados utilizando a técnica de escrita direta foram analisados opticamente quanto à atenuação e modos de propagação nos guias de onda. Os procedimentos adotados para estas análises foram detalhados no capítulo de materiais e métodos. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Os guias foram escritos no vidro variando a velocidade usada para transladar e a potência do laser de femtosegundo. A figura 4.38 mostra a imagem de guias no vidro de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ ampliados 10X, usando um microscópio óptico.

Figura 4.38 - Imagem de microscopia dos guias de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ escritos com 5 e $10\mu\text{J}$ para a velocidade de 0,05 mm/s.

Inicialmente, variamos os parâmetros de potência e velocidade do laser no vidro GPG. No entanto, somente as linhas gravadas com potência do laser superior à $5\mu\text{J}$ possibilitaram a medida de potência de saída dos guias. Por isso, para a gravação no vidro T1, as potências do laser usadas foram de 5 e $10\mu\text{W}$.

Podemos observar na figura 4.38, o aumento no diâmetro do guia com o aumento da potência incidente. Os guias apresentaram formato elíptico, devido ao parâmetro confocal.

Para obter as perdas totais dos guias de onda medimos a potência na entrada e na saída do guia, substituindo os valores obtidos na equação 36 afim de se obter as perdas características para os guias de onda de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$. Os resultados das atenuações em 633 nm, para os diferentes parâmetros de gravação dos guias, estão listados na Tabela 4.12. Para o vidro T1, a medida de potência de saída dos guias foi obtida somente nas linhas gravadas com velocidade de 0,05 mm/s.

Tabela 4.12: Atenuações dos guias de ondas nos vidros GPG e T1.

Potências (μJ)	Velocidades (mm/s)	Atenuação dos guias (dB)	
		GPG	T1
5	0,5	10,5	-
	0,3	9,69	-
	0,1	8,46	-
	0,05	7,57	8,1
10	0,5	8,86	-
	0,3	8,53	-
	0,1	7,44	-
	0,05	6,99	6,8

O comprimento do guia T1 foi de 0,75 cm e para o guia GPG foi de 0,9 cm. Cabe acrescentar que o arranjo para realizar estas medidas de perda total considera as medidas de potência na entrada e saída do guia e portanto leva-se em conta as perdas por acoplamento e por propagação (eq. 36). Por este motivo as perdas totais são normalmente expressas em dB [141].

Observamos nos valores de atenuação da tabela 4.12 que à medida que aumentamos a potência do laser e diminuimos a velocidade de varredura, as perdas diminuiram. O melhor

resultado de atenuação dos guias produzidos foi para a menor velocidade de 0,05 mm/s e a maior potência de 10 μ J, para o vidro T1, que apresentou perdas de 6,8 dB.

Esse comportamento pode ser explicado, considerando que quando aumentamos a energia do pulso incidente e diminuimos a velocidade de escrita ocorre um aumento na variação no índice de refração [174]. Sendo assim, quanto maior a diferença de índice de refração do guia, mais luz pode ser acoplada, aumentando a eficiência do guiamento. A variação no índice de refração é principalmente induzida por efeitos acumulativos de pulsos [175].

Neste trabalho não foi possível estimar a variação no índice de refração utilizando a abertura numérica devido ao grande espalhamento da luz na face de saída do guia de onda.

Defeitos na amostra (estrias, fissuras, etc.) e imperfeições nas faces de entrada e saída podem ser responsáveis por altas atenuações. Melhorias no tratamento da amostra e polimento óptico podem reduzir consideravelmente tais perdas.

Não encontramos na literatura trabalhos realizados com vidros similares para compararmos. Estes resultados mostram pela primeira vez a possibilidade produção de guias de onda em vidros germanatos ($\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$) e teluretos ($\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbO}$) usando a técnica de escrita por laser de femtosegundos.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo confeccionar filmes finos de germanatos e teluretos para a produção de guias de onda. Os filmes foram produzidos por meio de "sputtering" e caracterizados por várias técnicas. Os resultados obtidos indicaram que a técnica de "sputtering" é um método eficiente para obter filmes finos amorfos.

Os guias de onda foram construídos sobre substratos de silício, utilizando-se os processos convencionais de microeletrônica: limpeza química, oxidação térmica, deposição por "sputtering", litografia óptica, corrosões úmidas e por plasma.

Os melhores resultados foram obtidos com o fotorresiste AZ5214 removido pela solução microstripper 2001 e a corrosão por plasma de SF₆. Os guias foram implementados a partir de estruturas "ribs" com largura de 1 à 5 μm e 10 μm usando usando profundidades de 70 nm para o guia de GeO₂-PbO e de 90 nm para o guia de TeO₂-ZnO.

Os resultados dos testes de guiamento foram realizados com 2 procedimentos diferentes, método de vista superior e de clivagem do substrato, em 633 nm. Para o guia de GeO₂-PbO a perda por propagação medida (técnica de vista superior) em guias com larguras de 3 à 5 μm foi de $2,2 \pm 0,3$ dB/cm e para o guia de TeO₂-ZnO foi de $1,5 \pm 0,4$ dB/cm. Para larguras de 10 μm os valores encontrados foram de $0,6 \pm 0,2$ dB/cm e $0,10 \pm 0,03$ dB/cm respectivamente. O valor de atenuação medido (técnica de clivagem), para os guias de TeO₂-ZnO, com largura de 3 à 5 μm , foi de $1,9$ dB/cm $\pm 0,2$. Por meio de simulações foram obtidos valores similares aos encontrados experimentalmente.

Estes resultados mostram a possibilidade de produção de guias "rib" multimodo com aplicações em transmissão de dados.

Foram produzidas também guias de onda em vidros de GeO₂-PbO-Ga₂O₃ e TeO₂-GeO₂-PbO pela técnica de escrita direta de laser de femtosegundos. As perdas totais obtidas para 633 nm foram de 7,0 dB para a amostra GPG e de 6,8 dB para o vidro T1 e mostram pela primeira vez a possibilidade de guiamento da luz nestas composições motivando assim no futuro o preparo de amostras dopadas com íons de Er³⁺ para produção de amplificador óptico em 1555nm.

O presente trabalho apresenta o desenvolvimento de tecnologia adequada para a produção de guias de onda formados por novos materiais, teluretos e germanatos, produzidos por meio de diferentes procedimentos abrindo assim novas perspectivas para a microeletrônica.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos apresentar:

- Processos de deposição de SiO_2 (filme de cobertura) em um reator ECR-CVD (Ressonância Ciclotônica de Elétrons) sobre os guias de onda implementados. O filme de SiO_2 depositado por ECR-CVD age como camada de cobertura para isolar o modo guiado da atmosfera. Ou ainda, manter o filme do “core” do guia de onda planar e após depositar uma camada de cobertura (SiO_2 no ECR) realizar a corrosão (“rib”) nesta camada para proporcionar confinamento lateral. Isso reduziria as perdas por espalhamento em guias mais estreitos.
- Realizar novos processos de corrosão por plasma de SF_6 nos filmes de PbO-GeO_2 e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, com tempos variados de corrosão a fim de se obter diferentes alturas de “rib”, e verificar menores valores de atenuação nos guias de onda.
- Produzir filmes com íons de terras-raras para amplificação óptica.
- Produzir filmes com nanopartículas metálicas para fabricar guias plasmônicos.

5.2 Divulgação dos resultados

Artigos completos publicados em periódicos

- CACHO, V. D. D. ; KASSAB, L. R. ; SANTOS, A. D. dos ; SIARKOWSKI, A. L. ; SILVA, D. M. ; MORIMOTO, N. I., **Fabrication and Characterization of $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ Optical Waveguides**, ECS Transactions, v. 23, p. 507-513, 2009.

- ARAUJO, C.B.; HUMEAU, A.; BOUDEBS, G.; CACHO, V.D.DEL; KASSAB, L.R.P., **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Journal of Applied Physics, v. 101, p. 1-3, 2007.
- CACHO, V.D.DEL ; KASSAB, L.R.P. ; OLIVEIRA, S.L. ; VERDONCK, P., **Near infrared and blue cooperative emissions in Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, v. 352, p. 56-62, 2006.
- CACHO, V.D.DEL ; KASSAB, L.R.P. ; OLIVEIRA, S.L. ; VERDONCK, P., **Blue cooperative luminescence properties in Yb³⁺ doped GeO₂-PbO-Bi₂O₃ vitreous system for the production of thin films**, Thin Solid Films, v. 515, p. 764-767, 2006.
- CACHO, V.D.DEL ; KASSAB, L.R.P. ; OLIVEIRA, S.L. ; MORIMOTO, N.I., **Blue cooperative in Yb³⁺ doped GeO₂-PbO glasses**, Materials Research, v. 9, n. 1, p. 21-24, 2006.
- KASSAB, L.R.P.; MANSANO, R.D.; ZAMBON, L.S.; CACHO, V.D.DEL, **Semiconductor characteristics of Nd doped PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ films**, Brazilian Journal of Physics, Brasil, v. 36, n. 2A, p. 451-454, 2006.

Participações em congressos

- CACHO, V.D.D., KASSAB, L.R., SANTOS, A.D. DOS, SIARKOWSKI, SILVA, D. M., MORIMOTO, N. I., **Fabrication and characterization of GeO₂-PbO optical waveguides. 24th Symposium on Microelectronics Technology and Devices**, SBMicro 2009, Natal.
- CACHO, V.D.D., KASSAB, L.R., SANTOS, A.D. DOS, SIARKOWSKI, A.L., ALAYO, M.I., **Fabrication and characterization of GeO₂-PbO rib-waveguides**. 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008, Rio de Janeiro.
- W. G. HORA, CACHO, V.D.D., KASSAB, L.R., PESSOA R.S., MASSI M., ARAUJO, C.B., **Studies of germanate thin films with nanoparticles for photonic applications**. In: IV International Symposium on Non-Crystalline Solids / VIII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2007, Aracaju.
- CACHO, V.D.DEL; KASSAB, L.R.P.; MASSI, M.; MANSANO, R.D.; SIARKOWSKI, A.L.; PESSOA R.S., **GeO₂-PbO thin films for applications with**

optical devices. 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, São Paulo, 2007.

- CACHO, V.D.DEL; KASSAB, L.R.P.; PESSOA R.S; MASSI, M.; MANSANO, R.; GOMES, S.S., **Characterization of germanate thin films.** VSBPMat/ MICROMAT, 2006, Florianópolis.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dumbaugh, W.R., **Heavy metal oxide glasses containing Bi_2O_3** , Physics and Chemistry of Glasses, v.27, p.119-125, 1986.
- [2] Martin, D. M., Gonzalo J., Navarro, J.M.F., Siegel, J., Afonso C.N., **Influence of surface effects on the performance of lead–niobium–germanate optical waveguides**, Applied Surface Science 254, 1111–1114, 2007
- [3] Lines M. E., et. al., **Oxide glasses for fast photonic switching: A comparative study**, J. Appl. Phys. 69, 6876- 6884, 1991.
- [4] Pietralunga,, S. M., Lanata, M., Ferè, M., et. al., **High-contrast waveguides in sputtered pure TeO_2 glass thin films**, Optics Express, vol. 16, n. 26, 2008.
- [5] Cacho, V.D.D. **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [6] Hora, W. G., **Produção e caracterização de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$** , Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- [7] Preto, A. O., **Estudo de novos materiais vítreos de germanato dopados com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [8] da Silva, D.M., **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [9] Kobayashi, R.A., **Caracterização de nanoestruturas de prata em vidros de telureto para aplicações em fotônica**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [10] Yin, Z. Yi e Garside, B. K., **Low-loss GeO_2 optical waveguide fabrication using low deposition rate rf sputtering**, Applied Optics, vol. 21, no. 23, 1982.
- [11] Kashimura, S., Takeuchi, M., et. al., **Loss reduction of GeO_2 -doped silica waveguide with high refractive index difference by high-temperature annealing**, J. Appl. Phys. vol. 39, L521-L523, 2000.

- [12] Sebastiani, S., Conti, G. N., Pelli, S. e Righini, G. C., **Characterization of a highly photorefractive RF-sputtered SiO₂-GeO₂ waveguide**, Optics Express, vol. 13, n. 5, 2005.
- [13] Mailis, S., Riziotis, C., et. al., **Growth and characterization of pulsed laser deposited lead germanate glass optical waveguides**, Optical Materials, vol.12, 27-33, 1999.
- [14] Yang, D. L., Pun, E.Y.B. e Lin, H., **Tm³⁺- doped ion-exchanged aluminum germanate glass waveguide for S-band amplification**, Applied Physics Letters, vol. **95**, 151106, 2009.
- [15] Que, W., Hu, X. e Zhou, J., **Sol-gel fabrication of GeO₂/ormosils organic-inorganic hybrid material channel waveguides**, Thin Solid Films, vol. 484, 278 – 282, 2005.
- [16] Nourshargh, N., Starr, E. M., et. al., **Plasma deposition of GeO₂/SiO₂ and Si₃N₄ waveguides for integrated optics**, IEE PROCEEDINGS, vol. 133, no. 4, 1986.
- [17] Siegel, J., Navarro, J. M. F., Navarro, A. G., et. al., **Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold**, Applied Physics Letters, vol. 86, 121109, 2005.
- [18] Nayak, R., Gupta, V., Dawar, A. L., Sreenivas, K., **Optical waveguiding in amorphous tellurium oxide thin films**, Thin Solid Films, vol.445, 118 – 126, 2003.
- [19] Caricato, A.P., Fernández, M, Ferrari, M., et. al., **Er³⁺- doped tellurite waveguides deposited by excimer laser ablation**, Materials Science and Engineering B, 65–69, 2003.
- [20] Sakida, S., Nanba T., Miura, Y., **Refractive-index profiles and propagation losses of Er³⁺-doped tungsten tellurite glass waveguide by Ag⁺-Na⁺ ion-exchange**, Materials Letters, vol. 60, 3413–3415, 2006.
- [21] Madden, S. J., Vu, K. T., **Very low loss reactively ion etched Tellurium Dioxide planar rib waveguides for linear and non-linear optics**, Optics Express, vol. 17, n. 20, 2009.
- [22] Chierici, E., Didavide, M. C., Moro, A., Rossotto, O., Tallone, L. e Monchiero, E., **Direct writing of channel waveguide on a tellurite glass using a focused ultraviolet laser beam**, IEEE/LEOS Proc. Workshop Fibre Passive Components, 24–28, 2002.
- [23] Monchiero, E., Milanese, D., Ferraris, M., Tallone, L., e Chierici, E., **Direct writing of waveguides on tellurite glasses**, ICOXIX: Optics for the Quality of life, Proc. SPIE 4829, 161–162 , 2002.

- [24] Nandi, P., Jose, G., Jayakrishnan, C., **Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass**, Optics Express, vol. 14, n. 25, 2006.
- [25] Tokuda, Y., Saito, M., Takahashi, M., et. al., **Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses**, Journal of Non-Crystalline Solids 326/327, 472–475, 2003.
- [26] Fernandez, T. T., Valle, G. D., Osellame, R., Jose, G., Chiodo, N., Jha, A., e Laporta, P., **Active waveguides written by femtosecond laser irradiation in an erbium-doped phospho-tellurite glass**, Optics Express, vol. 16, 15198–15205, 2008.
- [27] Li, Y., He, Z., Tang, H., Liu, L., Xu, L. e Wang, W., **The structural and refractive index changes in the waveguides written by femtosecond laser in Er-doped silicate glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 354, 1216-1220, 2008.
- [28] Valle, G. D., Osellame, R., Chiodo, N., Taccheo, S., Cerullo, G., Laporta, P., Killi, A., Morgner, U., Lederer, M. e Kopf, D., **C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing**, Optics Express, vol. 13, 5976–5982, 2005.
- [29] Valle, G. D., Taccheo, S., Osellame, R., Festa, A., Cerullo, G., Laporta, P., , **C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing**, Optics Express, vol. 15, 3190–3194, 2007.
- [30] MacFarlane, D. R., **New inorganic glasses for optical waveguides**, Ceramics International, vol. 22, p. 535-541, 1996.
- [31] Vogel, E. M., Weber, M. J., Krol, D. M., **Nonlinear optical phenomena in glass**, Physics and chemistry of glasses, vol. 32, n°6, 231-254, 1991.
- [32] Margaryan, A., Piliavin, M.A., **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**, Artech House, Boston, 1993.
- [33] Henderson, G.S., **The Germanate anomaly: What do we know?**, J. Non. Cryst. Solids, vol. 353, p. 1695-1704, 2007.
- [34] Henderson, G.S. e Wang, H. M., **Germanium coordination and the germanate anomaly**, Eur. J. Mineral, vol. 14, p. 733-744, 2002.
- [35] Witkowska, A. et al, **Germanate anomaly in heavy metal oxide glasses: an EXAFS analysis**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 352, p. 4356-4361, 2006.

- [36] de Araújo, Cid B. et al, **Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared**, Appl. Phys. Lett., vol. 87, 221904, 2005.
- [37] Kassab, L.R.P., Hora, W.G., Piasecki, M., Bragiel, P., Kityk, I.V., **Enhancement of second-order optical susceptibilities of Er doped germanate glasses**, Opt. Comm., v. 269, p. 148-151, 2007.
- [38] de Araújo, Cid B., Humeau, A., Boudebs, G., Cacho, V.D.D., Kassab, L.R.P., **Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared**, Appl. Phys Lett., vol. 101, 66103, 2007.
- [39] Naranjo, L. P. de Araújo, Cid. B, Malta, O.L., Santa Cruz, P. A., Kassab, L. R. P., **Enhancement of Pr^{3+} luminescence in PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., 87, 241914, 2005.
- [40] da Silva, D.M., Kassab, L.R.P., Lüthi, S.R., de Araújo, Cid. B., Gomes, A. S. L. e Bell, M.J.B., **Frequency upconversion in Er^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing metallic nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol. 90, 81913, 2007
- [41] Cacho, V.D.D. et al, **Blue cooperative luminescence properties in Yb^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ vitreous system for the production of thin films**, J. Thin Solid Films, vol. 515, p. 764-767, 2006.
- [42] Kassab, L.R.P. et al, **Optical Properties of Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glass: Effect of doping with Bi_2O_3** , J. Opt. Comm., vol. 269, p. 356-361, 2007.
- [43] Kassab, L.R.P. et al, **Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses**, J. Non-Cryst. Solids, vol. 351, p. 3468-3475, 2005.
- [44] Bomfim Júnior, F.A., **Produção e caracterização de fibras ópticas de germanato dopadas com íons de érbio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- [45] Assumpção, T. A. A., **Caracterização de amostras de germanato dopadas com Túlio**, Trabalho de conclusão de curso, Fatec-SP, São Paulo, 2007.
- [46] Riaño, L.P.N., **Preparação e caracterização óptica e vidros com nanoestruturas de prata dopados com terras raras**, Tese (Doutorado), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

- [47] Kassab, L. R. P. ; da Silva, D. S.; de Almeida, R. ; de Araújo, C. B., **Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses**, Appl. Phys. Lett., vol. 94, 101912, 2009.
- [48] Assumpção, T. A. A.; da Silva, D. M.; Kassab, L. R. P.; de Araújo, C. B., **Frequency upconversion luminescence from $\text{Yb}^{+3}\text{-Tm}^{+3}$ codoped PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles**, Journal of Applied Physics, v. 106, p. 063522, 2009.
- [49] Gomes, L. A., et. al., **Near-infrared third-order nonlinearity of $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ films containing Cu and Cu_2O nanoparticles**, Appl. Phys. Lett., vol. 92, 141916, 2008.
- [50] Stanworth, J.E., J. Society Glass Technology, v. 36, 217, 1952.
- [51] Reisfeld R., Eckestein Y., **Intensities of electronic transitions and Quantum efficiencies of the green luminescence of Er^{3+} in Tellurite glasses**, Solid State Communication, v. 13, 741, 1973.
- [52] Brady, G. W., **Structure of Tellurium Oxide Glass**, J. Chem. Phys., v. 27, 300, 1957.
- [53] Silva, A. P. B., **Fabricação e caracterização dos sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ - $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para dispositivos ópticos nas janelas de 1,3 e 1,5 μm** , Dissertação (Mestrado) –Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 1998.
- [54] Kozhukharov, V., et. al., **Glass-formation range in binary tellurite systems containing transition metal oxides**, J. Non-Crystalline Solids, 28, 429-430, 1978.
- [55] Mallawany, El., Raouf, A. H., **Tellurite glasses handbook**, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002.
- [56] Lines, M.E., **Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response in ionic crystals**, Phys. Rev. B, 41, 3383-3390, 1990.
- [57] Bookey, H., Bindra, K., Kar, A., Wherrett, B., **Telluride glass fibres for all optical switching: - nonlinear optical properties and fibre characterization**, in Proceedings of the 2002 IEEE/LEOS Workshop on Fibre and Passive Optical Components, (IEEE, 2002) p.29 – 34.
- [58] Jeansannetas, B., Blanchandin, S., et. al., **Glass Structure and Optical Nonlinearities in Thallium(I) Tellurium(IV) Oxide Glasses**, J. Solid State Chemistry, v. 146, 329-335, 1999.

- [59]. Mecseki, A., Foldvari, I., Voszka, R., *Acta Phys. Acad. Sci. Hung.*, v.53, 15, 1982.
- [60] Weng, L., Hodgson, S. N. B., Ma, J., **Preparation of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ thin films by sol-gel process**, *J. Materials Science Letters*, v. 18, p. 2037-2039, 1999.
- [61] P.N. Prasad, **Nanophotonics**, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [62] W. Yamane, Y. Asahara, **Glasses for Photonics**, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [63] Digonnet, M.J., **Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers**, Dekker, New York, 1993.
- [64] Shen, S., Jha, A., Liu, X., Naftaly, M., Bindra, K., Bookey, H. J., Kar, K., **Tellurite glasses for broadband amplifiers and integrated optics**, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, 1391–139, 2002.
- [65] Bookey, H., Bindra, K., Kar, A., Wherrett, B., **Telluride glass fibres for all optical switching: - nonlinear optical properties and fibre characterization**, in *Proceedings of the 2002 IEEE/LEOS Workshop on Fibre and Passive Optical Components*, p. 29-34, 2002.
- [66] Man, S.Q., Pun, E.Y.B., Chung, P.S., **Tellurite glasses for 1.3 μm optical amplifiers**, *Opt. Commun.*, v.168, no. 5-6, p. 369-373, 1999.
- [67] Richards, B., et al., **Infrared emission and energy transfer in Tm^{3+} , $\text{Tm}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ -doped tellurite fibre**, *Opt. Express*, v. 15, no.11, p. 6546-6551, 2007.
- [68] Ding, Y., Jiang, S., Luo, T., Peyghambarian, N., *Proc. SPIE* 4282, v. 23, 2001.
- [69] de Araújo, Cid B., Kassab, L.R.P. et al., et. al., **Luminescence enhancement of Pb^{2+} ions in $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ glasses containing silver nanostructures**, *J. Appl. Phys.*, v. 99, 123522, 2006.
- [70] Kalkman, J., N, **Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag**, *Appl. Phys. Lett.*, v. 86, p. 41113, 2005.
- [71] Hayakawa T., Selvan S. T. e Nogami M., **Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass**, *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, n. 11, p. 1513-1515, 1999.
- [72] Chopra, K. L. and Kaur, I., **Thin Film Device Applications**, Springer; 1983.

- [73] Peter J. Tatsch, **Deposição de Filmes Finos**, Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS, Cap. 11, Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas.
- [74] Smith, D. L. **Thin-Film Deposition: Principles and Practice**, McGraw-Hill Professional, 1995.
- [75] Mirtich, M. J., Swec, D. M., Angus, J. C., **Dual-ion beam deposition of carbon films with diamond-like properties**, Thin Solid Films, v. 131, p. 245-254, 1985.
- [76] Landi, G. T., **Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [77] Gan, F., Xu, L., **Photonic Glasses**, World Scientific Publishing, Singapore, 2006.
- [78] Matsunami, N., Yamamura, Y., Itikawa, Y., Itoh, N., Kazumata, Y., Miyagawa, S., Morita, K., Shimizu, R. e Tawara, H., **Energy Dependence of the Yields of Ion-Induced Sputtering of Monatomic Solids**, IPPJ-AM-32, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan, 1983.
- [79] Pascoali, S., **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ depositados sobre cerâmica de revestimento via Magnetron Sputtering DC**, tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [80] M. Ohring, **The Materials Science of Thin Films**, Academic Press, 1991.
- [81] Miller, S.E., **Ieee J. Quantum Electron.**, QE-8, part 2, p.199, 1972.
- [82] Miller, S.E. and Tillotson, L. C., **"Optical transmission research,"** Appl. Opt., v. 5, p. 1538-1549, 1966.
- [83] Najafi, S Iraj, **Introduction to Glass Integrated Optics**, Artech House on Demand, 1992.
- [84] Carvalho, D. O., **Estudo e desenvolvimento de guias de onda ARROW, com camadas anti-ressonantes de a-SiC:H e TiOx, para aplicação em dispositivos de óptica integrada**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

- [85] Nikonorov, N.V.; Petrovski, G.T., **Ion-exchanged glasses in integrated optics: The current state of research and prospects (a review)**, Glass Phys. Chem., v. 25, n. 1, p. 16-55, 1998.
- [86] Gonçalves, R.R., **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**, Tese (Doutorado), UNESP – Araraquara- SP, 2001.
- [87] Saleh, B.E.A. and Teich, M. C., **Fundamentals of Photonics**, Wiley-Interscience; 1 edition, 1991.
- [88] Lallier, E., **Rare-earth-doped glass and LiNbO₃ waveguide lasers and optical amplifiers**, *Appl. Opt.*, v. 31, 5276-5282, 1992.
- [89] Hecht, E.; **Optics**, Wesley Publishing Company, Inc., 1974.
- [90] Pollock, C. **Fundamentals of Optoelectronics**, Chicago, Irwin, 1995.
- [91] Huang, W.; Yu, C.; Chu, S.T.; Chaudir, S.K.; **The Infinite-Difference Vector Beam Propagation Method: Analysis and Assessment**, J. Lightwave Technol., vol. 10, n 3, p. 295-305, 1992.
- [92] Nishihara, H.; Haruna, M.; Suhara, T.; **Optical Integrated Circuits**, New York, Mcgraw-Hill, 1989.
- [93] Deri, R.J.; Kapon, E.; Schiavone, L.M.; **Scattering in Low-loss GaAs/GaAlAs rib waveguides**, Applied Physics Letters, v. 51, nº 11, p. 789-791, 1987.
- [94] Ladoucer, F.; Love, J. D.; **Silica-based Buried Channel Waveguides and Devices**, Chapman & Hall, 1996.
- [95] Yariv, A.; **Coupled-Mode Theory for Guide-wave Optics**, IEEE J. Quantum Electron, 1973.
- [96] Hunsperger, R.G. **Integrated Optics: Theory and Technology**, Berlin, Springer-Verlag, 1985.
- [97] Najafi, S.I.; **Introduction to Glass Integrated Optics**, Boston, Artech House, 1992.
- [98] Keiser, G.; **Optical Fiber Communications**, 2o. Ed, New York; McGraw-Hill, 1991.
- [99] Siarkowski, A. L.; **Implementação de sensores ópticos integrados para aplicações em análises químicas e ambientais**, São Paulo, 2007. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

- [100] Bulla, D. A. P., **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Silício e Nitreto de Silício para a Fabricação de Guias e Sensores Ópticos**, Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Eletrônica, São Paulo, 1999.
- [101] Siarkowski, A. L.; **Implementação de um Sensor Óptico Integrado de Pressão Baseado no Interferômetro Mach-Zehnder (IMZ)**; São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [102] Libardi, H., **Estudo de acoplamento de luz a sistemas multicamadas: plasmons de superfície e guias de onda**, tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- [103] König, J., Nolte, S., Tunnermann, A., **Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses**, Opt. Express, v. 13, p. 10597-10607, 2005.
- [104] Feit, M. D., Komashko, A. M., Rubenchik, A. M., **Ultra-short pulse laser interaction with transparent dielectrics**, Appl. Phys. A, v. 79, p. 1657-1661, 2004.
- [105] Stuart, B. C., Feit, M. D., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., Perry, M. D., **Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses**, Phys. Rev. Lett, v. 74, p. 2248-2251, 1995.
- [106] Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N., Hirao, K., **Writing waveguides in glass with a femtosecond laser**, Opt. Letters, v. 21, p. 1729-1731, 1996.
- [107] Florea, C., Winick, K. A., **Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses**, Journal of Lightwave Technology, v. 21, p. 246-253, 2003.
- [108] Sudrie, L., Franco, M., Prade, B., Mysyrowicz, A., **Writing of permanent birefringent microlayers in bulk fused silica with femtosecond laser pulses**, Opt. Commun., v. 171, p. 279-284, 1999.
- [109] Sudrie, L., Franco, M., Prade, B., Mysyrowicz, A., **Study of damage in fused silica induced by ultra-short IR laser pulses**, Opt. Commun., v. 191, p. 333-339, 2001.
- [110] Glezer, E. N., Milosavljevic, M., Huang, L., Finlay, R. J., Her, T. H., Callan, P., Mazur, E., **Three-dimensional optical storage inside transparent materials**, Opt. Lett., v. 21, p. 2023-2025, 1996.

- [111] Schaffer, C. B., Jamison, A. O., Mazur, E., **Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials**, Appl. Phys. Lett, v. 84, p. 1441, 2004.
- [112] Shimotsuma, Y., Kazansky, P. G., Jiarong, Q., Hirao, K., **Self-Organized Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses**, Phys. Rev. Lett., v. 91, p. 247405, 2003.
- [113] Bricchi, E., Klappauf, B. G., Kazansky, P. G., **Form birefringence and negative index change created by femtosecond direct writing in transparent materials**, Opt. Lett., v. 29, p. 119-121, 2004.
- [114] Gorelik, T., Will, M., Nolte, S., Tunnermann. A., Glatzel, U., **Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz**, Appl. Phys. A, v. 76, p. 309-311, 2003.
- [115] Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N., Hirao, K., **Writing waveguides in glass with a femtosecond laser**, Opt. Lett., v. 21, p. 1729-1731, 1996.
- [116] Miura., Qiu, K. J., Inouye, H., Mitsuyu, T., Hirao K., **Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser**, Appl. Phys. Lett. , v. 23, p. 3329, 1997.
- [117] Gaeta, A. L., **Catastrophic Collapse of Ultrashort Pulses**, Phys. Rev. Lett., Vol. 84, p. 3582-3585, 2000.
- [118] Minoshima, K., Kowalevich, A. M., Hartl, I., Ippen, E. P., Fujimoto, J. G., **Photonic device fabrication in glass by use of nonlinear materials processing with a femtosecond laser oscillator**, Opt. Lett, v. 26, p. 1516-1518, 2001.
- [119] Kawamura, K., Sarukura, N., Hirano. M., **Holographic encoding of fine-pitched micrograting structures in amorphous SiO₂ thin films on silicon by a single femtosecond laser pulse**, Appl. Phys. Lett, v. 78, p. 1038, 2001.
- [120] Hnatovsky, C., Taylor, R. S., Simova, E., Rajeev, P. P., Rayner, D. M., Bhardwal, V. R., Corkum, P. B., **Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching**, Appl. Phys. A, v. 84, p. 47-61, 2006.
- [121] Nolte, S., Will, M., Burghoff, J., Tuennermann, A., **Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics**, Appl. Phys. A, v. 77, p. 109-111, 2003.

- [122] Zhang, H., Eaton, S. M., Herman, P. R., **Low-loss Type II waveguide writing in fused silica with single picosecond laser pulses**, Opt. Express, v. 14, no.11, p. 4826-4834, 2006.
- [123] Sowa, S., Watanabe, W., Tamaki, T., Nishii, J., Itoh, K., **Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses**, Opt. Express, v. 14, p. 291-297, 2006.
- [124] Mendonça, C. R., Cerami, L. R., Shih, T., Tilghman, R. W., Baldacchini, T., Mazur, E., **Femtosecond laser waveguide micromachining of PMMA films with azoaromatic chromophores**, Opt. Express, v. 16, p. 200-206, 2008.
- [125] Hirao, K.; Ceramics Japan, v. 30, p. 689, 1995.
- [126] Qiu, J.; Shimizugawa, J.; Iwabuchi, Y.; Hirao, K.; **Photostimulated luminescence of Ce^{3+} -doped alkali borate glasses**, Appl Phys Lett, v. 71, 43, 1997.
- [127] Qiu, J.; Hirao, K.; **Long lasting phosphorescence in Eu^{2+} -doped calcium aluminoborate glasses**, Solid State Commun., , v. 106, 795-798, 1998.
- [128] Jiang, N.; Qiu, J.; Silcox, J.; **Precipitation of nanometer scale Zn crystalline particles in $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ glass during electron irradiation**, Appl Phys Lett, v. 77, 3956, 2000.
- [129] Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F.V.; Tunnermann, A.; **Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids**, Appl Phys A, v. 63, 109-115, 1996.
- [130] Misawa, H.; Japanese Patent Application, no. 023614, 1995.
- [131] Shimotsuma, Y., Hirao, K., Qiu, J., Miura, K., **Nanofabrication in transparent materials with a femtosecond pulse laser**, J. Non-Cryst. Solids, v. 352, p. 646-656, 2006.
- [132] Qiu, J.; Miura, K.; Hirao, K.; **Three-Dimensional Optical Memory Using Glasses as a Recording Medium through a Multi-Photon Absorption Process**, Japanese Journal Applied Phys., , v. 37, 2263-2266, 1998.
- [133] Miura, K.; Qiu, J.; Fujiwara, S.; Sakaguchi, S.; Hirao, K.; **Three-dimensional optical memory with rewriteable and ultrahigh density using the valence-state change of samarium ions**, Appl Phys Lett, v. 80, 2263, 2002.

- [134] Homoelle, D.; Wielandy, S.; Gaeta, A.G.; Borrelli, N.F.; Smith, C.; **Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses**, Opt Lett, v. 24, p. 1311-1313, 1999.
- [135] Sun, H.; Xu, Y.; Joudkazis, S.; Sun, K.; Watanabe, M.; Nishii, J.; Matsuo, S.; Misawa, H.; **Arbitrary-lattice photonic crystals created by multiphoton microfabrication**, Opt. Letters, v. 26, p. 325-327, 2001.
- [136] Hill, K.O.; Fujii, Y.; Jhonson, D.C.; Kawasaki, B.S.; **Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication**, Appl Phys Lett, v. 32, p. 647, 1978.
- [137] Martinez-Vazquez, R., Osellame, R., Cerullo, G., Ramponi, R., e Svelto, O., **Fabrication of photonic devices in nanostructured glasses by femtosecond laser pulses**, Opt. Express, v. 15, no.20, p. 12628-12635, 2007.
- [138] Qiu, J., J. Ceram. Soc. Jpn, v. 109, S25, 2001.
- [139] Qiu, J., **Femtosecond Laser-induced Microstructures in Glasses and Applications in Micro-optics**, The Chemical Record, V. 4, 50–58, 2004.
- [140] Stuart, C., Feit, M. D., Rubenchik, A. M., Shore, B. W., Perry, M. D., **Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses**, Phys. Rev. Lett., v.74, 2248-2251, 1995.
- [141] Lemos, T. B. N., **Desenvolvimento de guias de onda canal escrita com laser de femtosegundos para aplicação em amplificação óptica**, Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.
- [142] Kern, W.; **The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology**, Journal of Electrochemical Society, v.137, n.6, p.1887-92, 1990.
- [143] Kern, W.; Puotinem, D.A.; **Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology**, RCA Review, v.31, p. 187-205, 1970.
- [144] Sze, S.M.; Katz, L.E.; **Oxidation; VLSI Technology**. Singapura, McGraw-Hill Book Company, p. 131-168, 1983.
- [145] Witanachchi, S., Wolf, P. J., **Activated reactive laser deposition of GeO₂ films**, J. Appl. Phys., v. 76, p. 2185, 1994.

- [146] Wolf, S.; Tauber, R.N.; **Silicon Processing for the VLSI Era**, vol.1 – Process Technology; Lattice Press, 1986.
- [147] Ruska, W. S., **Etching, Microelect. Processing**, McGraw-Hill, New York, 1987.
- [148] Plummer, J.D., Deal, M.D. and Griffin, P. B., **Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling**, Prentice Hall, 2000.
- [149] Nunes, A.M., **Corrosão por Plasma de Filmes de Silício Policristalino e Nitreto de Silício para Tecnologia MEMS e CMOS**; Campinas, SP, Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [150] Cardinaud, C., Peignon, M. C., Tessier, P. Y., **Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro and nanotechnologies**, Appl. Surf. Sci., v. 164, 72-83, 2000.
- [151] Grill, A., **Cold Plasma in Materials Fabrication**, IEEE Press, New York, 1994.
- [152] Chávez, M.I.A., **Estudo e otimização das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de películas de SiO_xN_y depositadas por PECVD para aplicações em dispositivos MOS, microestruturas e guias de onda**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- [153] Souza, D. C. P., **Estudo e produção de filmes de oxinitreto de silício pela técnica de PECVD**, Dissertação (Mestrado) -- Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2003.
- [154] Cardoso, W. da S., Longo, C., Paoli, M. A., **Preparação de eletrodos opticamente transparentes**, Quim. Nova, v. 28, n. 2, 345-349, 2005.
- [155] Costa, W. B., **Preparação e Caracterização Óptica de Filmes Nanocristalinos de GaAs:H Depositados por RF Magnetron Sputtering**, Dissertação (Mestrado) - Escola de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2003.
- [156] Yariv, A.; **Coupled-Mode Theory for Guide-wave Optics**, IEEE J. Quantum Electron, 1973.
- [157] Nih Image – **Programa Desenvolvido por National Institutes of Health**, Maryland, 1999. Página: <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/> Acessado em 03/01/2007.
- [158] de Almeida, R., **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas**, Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

- [159] Zhang, L., Zhang, H., Wang, J., et.al., **Photosensitivity in $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glasses and optical waveguides**, Materials Letters, v. 60, 3610-3616, 2006.
- [160] Jing, C., Hou, J., Xu, X., Zhang, Y., **Facile liquid phase deposition of thick reflective GeO_2 film for hollow waveguide delivery of CO_2 laser radiation**, Appl. Phys. A, v. 90, 367–373, 2008.
- [161] Weng, L., Hodgson, S.N.B., **Sol–gel processing of $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-PbO}$ thin films**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 297, p. 18–25, 2002.
- [162] El-Hagary^b, M., Emam-Ismail, M., **Optical properties of glasses ($\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O}$) thin films co-doped with rare earth oxides $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Yb}_2\text{O}_3$** , Journal of Alloys and Compounds, v. 485, 519-523, 2009.
- [163] Culea, E., Pop, L., Bosca, M., et.al., **FTIR spectroscopic study of some lead germanate glasses**, Journal of Physics: Conference Series, v. 182, n. 012061, 2009.
- [164] Kwon, Y. J., Kim K. H., et. al., **Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route**, Journal of Ceramic Processing Research, v. 3, n. 3, p. 146-149, 2002.
- [165] Ying, H., Li, T., et. al., **Plasma etching of lead germanate (PGO) ferroelectric thin film**, J. Vac. Sci. Technol., A 19.4, 2001.
- [166] Efremov, A.M., Kim, D.P., et. al., **Etching characteristics and mechanism of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films in CF_4/Ar inductively coupled plasma**, Vacuum, v. 75, 321–329, 2004.
- [167] Efremov, A.M., Kim, D.P., et. al., **Etching characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films in Cl_2/Ar and CF_4/Ar inductively coupled plasmas: effect of gas mixing ratios**, Thin Solid Films, v. 474, 267–274, 2005.
- [168] Cardinaud, C., Peignon, M.C., Tessier P.Y., **Plasma etching: principles, mechanisms, application to micro- and nano- technologies**, Appl. Surf. Sci., vol. 164, 72-83, 2000.
- [169] Atotech Deutschland. Apresenta materiais de consumo para microeletrônica. Disponível em: <http://www.atotech.com/en/products/electronics/surface-treatment/photo-resist-stripping.html>> Acesso em: 07 mar. 2010.
- [170] BBV – Programas registrados por BBV Software BV, Enschede, 1998.

- [171] Huang, W.; Yu, C.; Chu, S.T.; Chaudir, S.K.; **The Infinite-Difference Vector Beam Propagation Method: Analysis and Assessment**, J. Lightwave Technol., vol. 10, n 3, p. 295-305, 1992.
- [172] Hadley, G.R.; **Transparent Boundary Condition for the Beam Propagation Method**, IEEE J. of Quantum Electron., vol. 28, n 1, p. 363-370, 1992.
- [173] Nolting H.P., Marz, R., **Results of Benchmark Test for Different Numerical BPM Algorithms**, J. Lightwave Technol., v.13, n.2, p.216-224, 1995.
- [174] Streltsov, A. M., Borrelli. N. F., **Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses**, J. Opt. Soc. Am B, v. 19, p. 2496-2504, 2002.
- [175] Will, M., Nolte, S., Chichkov, B.N., Tunnermann, A., **Optical Properties of Waveguides Fabricated in Fused Silica by Femtosecond Laser Pulses**, Applied Optics, Vol. 41, p. 4360-4364, 2002.