DIEGO SILVÉRIO DA SILVA

Produção e caracterização de guias de onda dopados com terras-raras contendo nanopartículas semicondutoras

São Paulo

2015

DIEGO SILVÉRIO DA SILVA

Produção e caracterização de guias de onda dopados com terras-raras contendo nanopartículas semicondutoras

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências

São Paulo
2015

DIEGO SILVÉRIO DA SILVA

Produção e caracterização de guias de onda dopados com terras-raras contendo nanopartículas semicondutoras

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Microeletrônica

Orientador: Profa. Dra. Luciana Reyes
Pires Kassab

São Paulo
2015

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Silvério da Silva, Diego

Produção e caracterização de guias de onda dopados com terras-raras contendo nanopartículas semicondutoras / D. Silvério da Silva -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
177 p.

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

1.fotônica 2.guia de onda 3.nanopartículas semicondutoras 4.érbio 5.silício
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

*Dedico esta tese aos meus amados pais,
Maria e José.*

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pelo incentivo, aprendizado, suporte e paciência a mim oferecidos.

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação e apoio ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco Isaías Alayo por toda ajuda oferecida no desenvolvimento dos processos dos guias de onda pedestais no laboratório de microeletrônica (LME) da USP.

Ao especialista de laboratório e ao técnico do laboratório de sistemas integráveis (LSI) da USP Ricardo Rangel e Adir pelos treinamentos e processos desenvolvidos e pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Aos técnicos do LME Teresa, Rita, João, Cristina e Igor por todos os processos realizados.

Ao Prof. Sidney José Lima Ribeiro do INSTITUTO DE QUÍMICA da UNESP Araraquara pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos Profs. Márcia Carvalho de Abreu Fantini e Cristiano Luis Pinto de Oliveira do INSTITUTO DE FÍSICA da USP (IFUSP) pelas medidas de espalhamento de raio-x a baixo ângulo.

Agradeço ao Prof. Dr. Kyohara e à Simone Perche do IFUSP, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

À Capes, pela bolsa de doutorado concedida.

À FATEC-SP, pelo espaço cedido pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) à pesquisa.

Aos Profs. Drs. Davinson Mariano da Silva e Vanessa Duarte Del Cacho da FATEC-SP pela amizade, conselhos e discussões a respeito do andamento do trabalho.

À minha noiva Carol pelo apoio e carinho durante o período de realização desse trabalho.

Agradeço de maneira especial aos amigos do LTMFO e também aos amigos do curso de Materiais Processos e Componentes Eletrônicos da FATEC-SP por propiciarem um ótimo ambiente de trabalho e por toda ajuda prestada.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

*“Somente se aproxima da perfeição quem procura com sabedoria, com
constância e sobretudo com muita humildade”*

Jigoro Kano

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a produção e caracterização de filmes finos do tipo $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (BGO) produzidos por *sputtering*-RF com e sem nanopartículas (NPs) semicondutoras, dopados e codopados com íons de Er^{3+} ou $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para a produção de amplificadores ópticos. A produção de guias de onda do tipo pedestal baseados nos filmes BGO foi realizada a partir de litografia óptica seguida por processo de corrosão por plasma e deposição física a vapor. A incorporação dos íons de terras-raras (TRs) foi verificada a partir dos espectros de emissão. Análises de espectroscopia e microscopia foram indispensáveis para otimizar os parâmetros dos processos para a construção dos guias de onda. Foi observado aumento significativo da luminescência do Er^{3+} (região do visível e do infravermelho), em filmes finos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na presença de nanopartículas de Si. As perdas por propagação mínimas observadas foram de $\sim 1,75$ dB/cm para os guias pedestal em 1068 nm. Para os guias dopados com Er^{3+} foi observado aumento significativo do ganho na presença de NPs de silício (1,8 dB/cm). O ganho óptico nos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e dopados com Er^{3+} com e sem NPs de silício também foi medido. Ganho de ~ 8 dB/cm em 1542 nm, sob excitação em 980 nm, foi observado para os guias pedestal codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Er} = 4,64 \cdot 10^{19}$ átomos/cm³, $\text{Yb} = 3,60 \cdot 10^{20}$ átomos/cm³) com largura de 80 μm ; para os guias codopados com concentração superior de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Er} = 1,34 \cdot 10^{21}$ átomos/cm³, $\text{Yb} = 3,90 \cdot 10^{21}$ átomos/cm³) e com NPs de Si, foi observado aumento do ganho óptico de 50% para guia com largura de 100 μm . Os resultados apresentados demonstram que guias de onda baseados em germanatos, com ou sem NPs semicondutoras, são promissores para aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave:

Guias de onda, fotônica, nanopartícula, érbio, silício

ABSTRACT

This work aims to study the production and characterization of $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (BGO) thin films produced by RF-*sputtering* with and without semiconductor nanoparticles (NPs), doped and codoped with Er^{3+} or $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions for the production of optical amplifiers. The pedestal type waveguide production based on BGO thin film was done through optical lithography followed by reactive ion etching and physical vapor deposition processes. The incorporation of the rare-earth ions was verified from the emission spectra. Spectroscopy and microscopy analysis were indispensable to optimize the processes parameters for the waveguide fabrication. It was observed minimum propagation losses of $\sim 1,75$ dB/cm, at 1068 nm for the pedestal type waveguides. Optical gain was also measured in the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped waveguides with and without Si nanoparticles. Optical gain of 8 dB/cm, at 1542 nm, under 980nm pumping were obtained for 80 μm width $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped waveguides ($\text{Er} = 4,64 \cdot 10^{19}$ atoms/ cm^3 , $\text{Yb} = 3,60 \cdot 10^{20}$ atoms/ cm^3). For waveguides doped with higher concentration of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Er} = 1,34 \cdot 10^{21}$ átomos/ cm^3 , $\text{Yb} = 3,90 \cdot 10^{21}$ átomos/ cm^3) and containing silicon nanoparticles, it was observed 50% enhancement of the optical gain for 100 μm width waveguides.

For the Er^{3+} doped waveguides, it was observed significant gain enhancement in the presence of silicon nanoparticles (1.8 dB/cm). The present results demonstrate that germanate waveguides, with or without semiconductor NPs are promising for applications in photonic devices.

Keywords:

Waveguide, photonic, nanoparticle, erbium, silicon

LISTA DE FIGURAS:

Figura 2.1 – (a) Arranjo experimental (b) Comportamento da emissão espontânea amplificada em função do comprimento de excitação dado pela letra 'l'. Excitação foi feita em $\lambda=800\text{nm}$.	28
Figura 2.2 – (a) Diagrama esquemático do guia de onda e arranjo para medição de amplificação óptica (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do perfil do guia de onda após processo de corrosão úmida.	29
Figura 2.3 – Resultado de ganho em 1535 nm em função da potência de excitação.	30
Figura 2.4 – Imagem de MEV a) vista superior do guia após a deposição do núcleo, b) vista da amostra clivada após todas as etapas, uma última camada de material polimérico (BCB) é depositada, de modo a melhorar as qualidades mecânicas e minimizar as perdas por espalhamento superior.	31
Figura 2.5 – Estrutura básica e perfil de índice de refração de um guia de onda.	35
Figura 2.6 – Formação dos modos: (a) Modo fundamental, (b) Modo de maior ordem.	37
Figura 2.7 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado B) Camada de "buffer" insuficiente, ocorrendo absorção.	39
Figura 2.8 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino	41
Figura 2.9 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 μm de espessura.	41
Figura 2.10 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias "slab" do tipo degrau (a) e índice gradual (b), confinamento lateral: "raisedstrip" (c), canal (d), RIB (e) e PEDESTAL (f)	45
Figura 2.11 – Guia de onda planar (slab)	52
Figura 2.12 – Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM).	53
Figura 2.13 – Diagrama do vetor de onda.	55
Figura 2.14 – Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência	56
Figura 2.15 – Desenho esquemático de uma câmara de "sputtering" convencional.	58
Figura 2.16 – Sputtering (a) Convencional e (b) Magnetron Sputtering.	60
Figura 2.17 – Cinética de partículas. (a) "sputtering" convencional. (b) "magnetron sputtering".	60
Figura 2.18 – Obtenção de filmes finos por spin-coating (acima) e dip-coating (abaixo).	62
Figura 2.19 – Obtenção de guias de onda pela técnica da troca-iônica.	64
Figura 2.20 – Obtenção de guias de onda pela técnica da implantação iônica.	64
Figura 2.21 – Espectro de emissão de vidros de matriz BGO com diferentes composições, sob excitação em 805 nm.	67
Figura 2.22 – (a) MET de alta resolução de vidro BGO de composição $48\%\text{GeO}_2$ - $62\%\text{Bi}_2\text{O}_3$ (b) Histograma indicando dispersão de tamanho dos clusters na imagem de MET de alta resolução.	67
Figura 2.23 – processos de transferência de energia entre íons: a) Transferência radiativa ressonante, b) Transferência não radiativa ressonante, c) Transferência não radiativa assistida por fônons, d) Transferência não radiativa por relaxação cruzada.	69

Figura 2.24 – Diagramas simplificados de níveis de energia do Er^{3+} , mostrando os processos de absorção de apenas um fóton.....	70
Figura 2.25 – Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} , mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado.	71
Figura 2.26 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado Er^{3+} - Yb^{3+} . As setas indicam as transições incluídas nas equações de taxas para os cálculos	74
Figura 2.27 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. O tamanho do material aumenta de R1 até R4.	78
Figura 2.28 – (a) Evolução dos estados energéticos para quatro diferentes diâmetros de NPs de Si, (b)Variação de HOMO e LUMO em relação ao diâmetro. As bandas referentes ao silício bulk estão representadas pelas linhas tracejadas, para comparação.	81
Figura 2.29 – Comparação do gap óptico em função do diâmetro de NPs de Si obtido experimentalmente e teoricamente por Furukawa e Miyasato [2], Ogut et al. [3], Vasiliev et al. [4], Garoufalidis et al. [5] e Ossicini et al. [6]	81
Figura 2.30 – (a)Emissão (linhas sólidas) e absorção (linhas tracejadas): parte imaginária da função dielétrica para três tipos de NPs de Si, $Si_{10}H_{16}$ (topo), $Si_{10}H_{14}=O$ (meio) e $Si_{10}H_{14}>O$ (base). (b)Resultados experimentais de emissão (curva vermelha) e absorção (curva preta) de NPs de Si embebidas em matriz de sílica.....	84
Figura 2.31 – Diagrama de níveis de energia de NPs formadas por $Si_{33}BPH_{36}$	85
Figura 2.32 – Diagrama de energia simplificado do silício	88
Figura 2.33 – Esquema de distribuição de íons de Er^{3+} (esferas vermelhas) e NPs de silício (esferas verdes) . Os anéis pontilhados em volta da NP de Si mostram o volume de interação entre íons de Er^{3+} e NPs de silício. Os íons de Er^{3+} fora deste volume não interagem com as NPs de silício.....	89
Figura 2.34 – Diagrama de processos de excitação do íon de Er^{3+} por meio de NPs de silício, com as seções de choque mencionadas e os níveis de energia do íon de Er^{3+}	90
Figura 2.35 – Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.	91
Figura 2.36 – Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.....	91
Figura 2.37 – Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de silício submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.	91
Figura 2.38 – Espectro de micro-Raman de (a) NPs de Si contidas em filme fino de SiO_2 tratado à 1100 °C por 1 hora (linha sólida), simulação teórica assume um tamanho médio de cristal de 6 nm (linhas pontilhadas). (b) NPs de Si contidas em filme fino de Si_3N_4 tratado à 1100 °C por 10 minutos (linha sólida), simulação teórica assume um tamanho médio de cristal de 2 nm (linhas pontilhadas).	92
Figura 2.39 –Imagem de MET:(a) NPs de Si com tamanho médio de 6nm contidas em filme fino de SiO_2 tratado à 1100 °C por 1 hora, (b)NPs de Si com tamanho médio de 2 nm em filme fino de Si_3N_4 tratado à 1100 °C por 10 minutos.....	92

<i>Figura 2.40 – Diagrama de energia simplificado com as possíveis variações de excitação via transferência de energia de nanopartículas de Si e/ou íons de itérbio em um sistema formado por nanopartículas de Si e íons de terras raras.</i>	93
<i>Figura 2.41 – Etapas da deposição de filme contendo NPs de silício. (a) Filme rico em silício após a deposição, (b) Filme após tratamento térmico, contendo partículas de silício, (c) Estrutura núcleo-casca da NP de Si.</i>	94
<i>Figura 3.1 Processos de fabricação dos alvos cerâmicos (a), reagentes constituintes do alvo no molde antes da prensagem (b) alvo cerâmico após o tratamento térmico de sinterização (c).</i>	95
<i>Figura 3.2 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.</i>	96
<i>Figura 3.3 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.</i>	96
<i>Figura 3.4 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.</i>	97
<i>Figura 3.5 – Disposição dos alvos e pastilhas nos eletrodos do sputtering para fabricação dos filmes apresentados nesse trabalho.</i>	99
<i>Figura 3.6 – Diagrama de potência em função do tempo no eletrodo do alvo de silício no sputtering – RF dos filmes BGOErSi e BGOErSi₂</i>	100
<i>Figura 3.7 – Etapas de produção das guias de onda "pedestal"</i>	101
<i>Figura 3.8 - "Layout" da máscara utilizada para a fabricação dos guias de onda do tipo "pedestal".</i>	105
<i>Figura 3.9 Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos</i>	106
<i>Figura 3.10 – Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE</i>	107
<i>Figura 3.11 – Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).</i>	108
<i>Figura 3.12 – Desenho esquemático da Difração de Raios-X</i>	110
<i>Figura 3.13 – Espectrômetro OceanOptics usado nas medidas de transmitância.</i>	111
<i>Figura 3.14 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora.</i>	112
<i>Figura 3.15 – Ilustração do método de espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS)</i>	114
<i>Figura 3.16 – Arranjo experimental usado para o acoplamento do laser no guia de onda e realização das medidas de perdas por propagação e obtenção das imagens dos perfis de campo próximo.</i>	116
<i>Figura 3.17 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.</i>	117
<i>Figura 3.18 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda</i>	117
<i>Figura 3.19- Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda.</i>	118
<i>Figura 4.1 – Espectro de transmissão do filme BGO após tratamento térmico a 440°C durante 3h</i>	120
<i>Figura 4.2 – Índice de refração do filme de BGO em função do comprimento de onda. O ajuste teórico mostrado foi realizado com a Equação de Sellmeir</i>	122
<i>Figura 4.3 – Coeficiente de absorção do filme BGO</i>	123
<i>Figura 4.4 – Espectro de emissão do filme BGO excitado em (a) 980nm, (b) 805nm</i>	124
<i>Figura 4.5 – Espectro de Raman de vidros de matriz BGO com diferentes concentrações de Bi₂O₃</i>	125
<i>Figura 4.6 – Filme BGO com Si, fabricado com potência de 20W no alvo de Si. (a) Sem tratamento térmico, (b) tratado à 440°C durante 3 horas</i>	126

Figura 4.7 – Imagens de MET de filme BGO com Si tratado termicamente por 3h à 440°C. (a) escala 20 nm com respectiva análise de EDS em (c), e (b) escala 5 nm (com partícula destacada pelo círculo vermelho) com respectiva análise de EDS em (d).....	126
Figura 4.8 – Imagens de HR-TEM de filme BGO com Si tratado termicamente por 3h à 440°C (a) escala 2 nm, (b) escala 5 nm.....	127
Figura 4.9– Espectro de transmissão e coeficiente de absorção dos filmes	129
Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do filme BGOErYbSi ₂ tratado termicamente à 440°C por 3 horas.	131
Figura 4.11 – difratograma dos filmes BGO e BGOErYbSi ₂ tratados termicamente à 440°C por 3 horas.	132
Figura 4.12– Espectro de emissão do filme BGO dopado com altas concentrações de Er ³⁺ tratado à 440°C durante 3 horas	132
Figura 4.13– Espectro de emissão dos filmes BGOErYb e BGOErYbSi tratados à 440°C durante 3 horas.	133
Figura 4.14– Espectro de emissão dos filmes BGOErYb ₂ e BGOErYbSi ₂ tratados à 440°C durante 3 horas.	134
Figura 4.15–Tempos de vida dos decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) ⁴ H _{11/2} - ⁴ I _{15/2} (530nm), (b) ⁴ S _{3/2} - ⁴ I _{15/2} (550nm), (c) ⁴ F _{9/2} - ⁴ I _{15/2} (650nm), (d) ⁴ S _{3/2} - ⁴ I _{13/2} (850nm), (e) ² I _{13/2} - ⁴ I _{15/2} (1530nm) do Er ³⁺ e (f) decaimentos radiativos referentes aos centros ativos de Bi nos filmes BGOErYb ₂ e BGOErYbSi ₂	135
Figura 4.16– (a) – Espectro de emissão e (b) tempos de vida dos decaimentos radiativos referentes aos centros ativos de Bi nos filmes apresentados neste trabalho.	137
Figura 4.17 – Espectros de RBS dos filmes (a)BGOEr, (b)BGOErSi, (c) BGOErSi ₂ , (d)BGOErYb, (e) BGOErYbSi, (f) BGOErYb ₂ e (g) BGOErYbSi ₂	141
Figura 4.18 – Curva das intensidades, experimental e ajustada, teoricamente, em função do vetor espalhamento (q) dos filmes finos referentes às amostras BGO, BGOErSi, BGOErSi ₂ e BGOErYbSi.	143
Figura 4.19 – Resultado de análise SAXS dos filmes a) BGO, b) BGOErSi, c) BGOErSi ₂ d) BGOErYbSi.	145
Figura 4.20 – Imagens de MEV do primeiro guia de onda pedestal construído com filme BGO.	146
Figura 4.21– Perdas por propagação em 1068 nm em função da largura dos guias de onda do primeiro guia de onda pedestal construído com filme BGO.	146
Figura 4.22 – Imagens de MEV da primeira estrutura pedestal utilizada.	147
Figura 4.23 - Imagens de MEV da estrutura pedestal fabricada com processo alterado.....	148
Figura 4.24 – Imagens de MEV do guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado.	149
Figura 4.25 – Perdas por propagação em 1068 nm em guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado.....	149
Figura 4.26 – Perdas por propagação do guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado, (a) 500nm de altura do núcleo, (b) 300nm de altura do núcleo.....	150
Figura 4.27 – Perda por propagação em 1068 nm em função da largura dos guias de onda.....	151
Figura 4.28 – Perfis de campo próximo dos guias de onda em 1050nm para larguras variadas de guia de onda.	152

Figura 4.29 – Perfis de campo próximo simulados para o guia BGO de largura de $3\mu\text{m}$ mostrando os modos (a) TE00, (b) TE01, (c) TE02 e (d) TE03 em 1542nm .	154
Figura 4.30 – Perfil tridimensional do guia de onda simulado.	154
Figura 4.31 – Fator de sobreposição calculado em 980 nm e 1542 nm para o guia de onda BGO em função da largura do guia.	156
Figura 4.32 – Ganho óptico para os guias pedestais BGOErYb e BGOErYb2 com comprimento $\sim 1,1\text{ cm}$ e 1 cm respectivamente, em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 10\mu\text{W}$ (-20dBm).	157
Figura 4.33 – Ganho óptico simulado em função da potencia estimada no guia para (a) diversos comprimentos de guias de onda com $20\mu\text{m}$ de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}=10\mu\text{W}$.	160
Figura 4.34 – Ganho óptico simulado em função do comprimento do guia de onda para diversas potências estimadas de excitação em guia de onda com $20\mu\text{m}$ de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}=10\mu\text{W}$.	161
Figura 4.35 – Ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada para diversas potências de excitação em guia com $20\mu\text{m}$ de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$,	162
Figura 4.36 – Ganho óptico para as amostras BGOErSi e BGOErSi2 em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm).	163
Figura 4.37 – Ganho óptico para as amostras BGOErYbSi em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm).	163
Figura 4.38 – Espectro de emissão da amostra pedestal BGOErYbSi2 detectado durante as medidas de ganho. (a) guia apresentando somente ASE, (b) guia apresentando ASE e amplificação estimulada.	165
Figura 4.39 – Ganho óptico para as amostras BGOErSi e BGOErSi2 em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm).	166

LISTA DE TABELAS:

<i>Tabela 2.1 – Parâmetros das Equações de Maxwell (SI)</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 2.2 – Tabela comparativa contendo diversos trabalhos realizados pelo grupo</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 2.3 – Valores das energias de absorção e emissão calculados via método Δ – SCF para NP de Si hidrogenadas.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabela 2.4 – Valores das energias de absorção, emissão e deslocamento Stokes calculados via método Δ – SCF para NP de Si oxidadas.</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 2.5 – Valores de energia de gap obtidos por diferentes metodologias para NPs amorfas e cristalinas com diferentes composições</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 3.1 – Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO_2 térmico.....</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 3.2 – Processos de corrosão de SiO_2 por plasma, utilizada nos guias tipo pedestal</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes BGO. A distância entre os eletrodos e substrato foi de 15cm.</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 4.2 – Composição dos filmes BGO obtida por análise de Fluorescência de Raios-X</i>	<i>121</i>
<i>Tabela 4.3– Coeficientes de Sellmeier do filme BGO</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 4.4 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda</i>	<i>136</i>
<i>Tabela 4.5 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda</i>	<i>137</i>
<i>Tabela 4.6 – Secção de choque de emissão estimulada dos picos de emissão referentes ao Er^{3+} e aos centros ativos de bismuto nos filmes produzidos.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 4.7 – Estequiometria dos filmes BGOEr, BGOErSi, BGOErSi₂, BGOErYb e BGOErYbSi, BGOErYb₂ e BGOErYbSi₂.....</i>	<i>142</i>
<i>Tabela 4.8 – Estimativa quantitativa da concentração dos íons de TR realizada através da combinação das técnicas de RBS e PIXE</i>	<i>142</i>
<i>Tabela 4.9 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.</i>	<i>159</i>

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
BGO	$\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$
CCD	Charged Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)
CVD	Deposição química à vapor
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DC	Corrente contínua
DI	Deionizada
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDFA	Fibras ópticas dopadas com érbio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDWA	Guias de onda amplificadoras dopadas com érbio
FATEC-SP	Faculdade de tecnologia de são Paulo
HOMO	Orbital molecular mais alto ocupado
HR-TEM	Microscopia eletrônica de Transmissão de alta resolução
IFT	Transformada indireta de Fourier
IFUSP	Instituto de física da universidade de são Paulo
LME	Laboratório de microeletrônica
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LPCVD	Deposição química em fase vapor a baixas pressões
LSI	Laboratório de sistemas integráveis
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos
LUMO	Orbital molecular mais baixo desocupado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOS	Metal -óxido semicondutor
NA	Abertura numérica
NPs	Nanopartículas

$p(r)$	Dimensão ou raio de partícula
$P(q)$	Fator de forma
PECVD	Deposição química à vapor assistida por plasma
PIXE	Emissão de Raios-X induzida por íons
PDDF	Função de distribuição de pares distância
PVD	Deposição física à vapor
q	Vetor de espalhamento
QD	Quantum dot
RF	Rádio frequência
RIE	Reactive Ion Etching
$S(q)$	Fator de estrutura
SAXS	Espalhamento de raio-x a baixo ângulo
TE	Transferência de energia
TRs	Terras-raras
UNESP	Universidade estadual paulista
USP	Universidade de são Paulo
UV	Ultravioleta
WDM	Wavelength division multiplexing

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{ij}	Taxa radiativa entre os níveis i e j
A_w	Área da seção transversal do guia de onda
α	Coeficiente de absorção
α	Perda por propagação no comprimento de onda do sinal
α_E	Atenuação por espalhamento
B	Densidade de fluxo magnético
β	Constante de propagação do modo guiado
β_i	Coeficiente de propagação
C	Constante que representa a probabilidade de uma transição ocorrer
C	Velocidade da luz no vácuo
C_{cr}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de érbio e itérbio
C_{up}	Coeficiente de conversão ascendente
C_{14}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}
d	Espessura efetiva do filme
D	Campo de deslocamento
E	Campo elétrico
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
ϵ	Permissividade elétrica do meio
g	Ganho modal de rede
H	Campo magnético
J	Densidade de corrente
ρ	Densidade de carga
γ	coeficiente de atenuação
θ	Ângulo de incidência no guia
M	Polarização magnética no meio
m_e^*	Massa efetiva do elétron
m_h^*	Massa efetiva do buraco
μ	Permeabilidade magnética no meio

μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
n	Índice de refração
n_1	Índice de refração linear do núcleo
n_0	Índice de refração do revestimento ou substrato
n_c	Índice de refração do revestimento
n_f	Índice de refração do filme
n_s	Índice de refração do substrato
$N_i(z)$	Valor médio da densidade de população no i-ésimo nível
N_{Er}	Concentração de Er^{3+}
N_{Yb}	Concentração de Yb^{3+}
λ	Comprimento de onda
K	Coeficiente de extinção
k_0	Constante de propagação no vácuo
$\vec{k}$	Vetor de onda
ω	Frequência angular
$\hbar$	Constante reduzida de Planck
$\vec{r}$	Vetor posição.
V_p	Velocidade da luz no meio
ΔE	Deslocamento do gap da banda com respeito ao valor típico bulk
$\emptyset$	Ângulo de propagação no guia
Δ	Diferença relativa entre os índices de refração n_1 e n_0
∇	Operador Nabla
p	Constante de decaimento transversal
ρ	Densidade de carga
σ	Rugosidade da interface
σ_{abs}	Seção de choque de absorção
σ_{em}	Seção de choque de emissão
σ_{exc}	Seção de choque de excitação
$\sigma_{aij/eij}(v_{p,s})$	Seções de choque de absorção/emissão dos íons de Er^{3+}/Yb^{3+} entre os níveis i e j nas frequências bombeamento e do sinal

P_{12}	Probabilidade de ocorrer absorção
P'_{21}	Probabilidade de ocorrer emissão estimulada
P_{21}	Probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea
P_{abs}	Potência perdida por absorção
P_{ASE}	Potência óptica da amplificação de emissão espontânea
P_{est}	Potência óptica da emissão estimulada
P_p	Potência no comprimento de onda do bombeamento
P_{p0}	Potência de entrada no comprimento de onda do bombeamento
P_s	Potência no comprimento de onda do sinal
P_{s0}	Potência de entrada no comprimento de onda do sinal
P_{sinal}	Potência do sinal de entrada
$\psi_p(x, y)$	Perfis de intensidade normalizados do bombeamento
$\psi_s(x, y)$	Perfis de intensidade normalizados do sinal
τ_{ij}	Tempo de vida entre os níveis i e j
W_H	Dimensão horizontal na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado
W_V	Dimensão vertical na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado
T_s	Transmitância do substrato
ν_p	Frequência do bombeamento
ν_s	Frequência do sinal
Γ_p	Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeamento
Γ_s	Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do sinal
T_M	Valores de máximo de transmitância
T_m	Valores de mínimo de transmitância
W_{ij}	Taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeamento

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS:.....	10
LISTA DE TABELAS:.....	15
LISTA DE ABREVIATURAS	16
LISTA DE SÍMBOLOS	18
1. Introdução.....	24
2. Revisão Bibliográfica:	27
2.1 Estado da arte:	27
2.2 Fotônica	31
2.3 Óptica integrada: Guias de onda	32
2.4 Princípios de funcionamento	34
2.5 Modos Guiados	36
2.6 Perdas na propagação da luz.....	37
2.6.1 Perdas por Espalhamento.....	37
2.6.2 Perdas por Absorção	39
2.6.3 Perdas por Radiação	40
2.6.4 Perdas por Acoplamento.....	40
2.7 Caracterização das constantes óptica em filmes finos para aplicações em guias de onda. 40	
2.8 Tipos de guias de onda	45
2.8.1 Guias de Onda Vítreatos	46
2.8.2 Guias de Onda Vítreatos Passivos e Ativos.....	47
2.9 Equações Básicas para o guiamento planar.....	48
2.10 Filmes finos: processo de produção	57
2.10.1 Deposição de filmes finos por sputtering:.....	58
2.11 Técnicas de Fabricação de guias de onda	61
2.11.1 Guias obtidas por fotolitografia.....	61
2.12 Matriz $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (BGO)	64

2.13	Bismuto: Propriedades espectroscópicas	66
2.14	Processo de Transferência de Energia e Conversão Ascendente de Frequências (Up conversion)	68
2.15	O érbio e suas aplicações em fotônica	69
2.16	Teoria da amplificação óptica	73
2.17	Nanopartículas semicondutoras	78
2.17.1	Efeitos de superfície em nanopartículas de Si hidrogenadas:	82
2.17.2	Efeitos de superfície em nanopartículas de Si oxidadas:	83
2.17.3	Efeitos da dopagem e codopagem em nanopartículas de Si:	85
2.17.4	Efeitos da estrutura química em nanopartículas de Si:	86
2.18	Considerações no uso do silício para dispositivos fotônicos	86
2.19	Interação de nanopartículas de silício com íons de terras raras.	88
2.20	Fabricação do filme BGO contendo NPs de silício:	94
3.	Materiais e métodos	94
3.1	Produção dos alvos:	94
3.2	Deposição dos filmes finos	96
3.3	Deposição de filmes finos de matriz BGO contendo Er^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de Si	98
3.4	Processos de fabricação dos guias de onda ópticos	100
3.4.1	Limpeza das lâminas	101
3.4.2	Oxidação térmica úmida	102
3.4.3	Deposição de Cromo como máscara de corrosão	103
3.4.4	Litografia óptica	103
3.4.5	Deposição do Fotorresiste	104
3.4.6	Corrosão do SiO_2	106
3.4.7	Corrosão por plasma <i>Reactive Ion Etching</i> (RIE)	106
3.5	Técnicas de caracterização	109
3.5.1	Perfilometria	109
3.5.2	Difração de raios-x	109

3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	110
3.5.4	Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS-NIR	111
3.5.5	Emissão óptica nas regiões do Visível e do Infravermelho	111
3.5.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HR-TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).	112
3.5.7	Espectroscopia Raman	113
3.5.8	Espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS)	113
3.5.9	Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X induzidos por partículas (PIXE)	115
3.5.10	Caracterização Óptica dos Guias	115
4.	Resultados.....	119
4.1	Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO.....	119
4.2	Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO contendo NPs de Si	125
4.3	Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ contendo e não contendo NPs de Si.....	127
4.4	Medidas de difração de raios-X	131
4.5	Caracterização da emissão luminescente dos Filmes Finos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro	132
4.6	Caracterização Química a partir de RBS e PIXE	140
4.7	Resultados de SAXS:.....	142
4.8	Produção e caracterização dos guias de onda do tipo pedestal	145
4.9	Caracterização passiva dos guias de onda do tipo pedestal.....	150
4.10	Caracterização ativa dos guias de onda do tipo pedestal codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	155
4.11	Simulação de ganho óptico nos guias de onda do tipo pedestal codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	158
4.12	Caracterização ativa dos guias de onda do tipo pedestal contendo NPs de Si dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	162
5.	Conclusão.....	166
	Referências.....	169

1. Introdução

A fibra óptica foi o primeiro dispositivo fotônico ou guia de onda a ser introduzido nas redes de telecomunicações e originou uma rápida evolução nas tecnologias em telecomunicações devido às suas qualidades ópticas [1].

Quando um sinal óptico é transmitido por um guia de onda, o fenômeno da atenuação é inevitável, por isso são necessários sistemas amplificadores durante a extensão do guia. Atualmente os sistemas mais eficientes são os compostos pelas fibras amplificadoras dopadas com érbio (EDFA – *Erbium doped fiber amplifiers*). Nos dias atuais, milhares de EDFA"s estão incorporados nas linhas de telecomunicações ópticas, de modo a se atingir altas taxas de transferência de dados. Devido ao alto ganho e alta eficiência, as EDFA"s são também atrativas para serem implementadas em sistemas de multiplexação por divisão de comprimento de onda (WDM – *Wavelength division multiplexing*), para compensar perdas inerentes ao sistema [2,3]. Nos sistemas EDFA, a limitação da largura de banda depende da banda de emissão proveniente dos íons de érbio, situada em 1550 nm, pois à medida que o sinal de luz sofre atenuação ao longo da fibra, se faz necessária a amplificação do mesmo. A utilização desta banda de emissão se deve à baixa atenuação de luz pelas fibras de sílica (SiO_2) nessa região do infravermelho. Uma forma de contornar esse problema consiste em aumentar a largura da banda por meio de emissão de outros íons de TRs [4–7]. Outra solução seria a utilização de matrizes vítreas ou cerâmicas que possuem luminescência proveniente de íons ou fases cristalinas de elementos da própria matriz [8,9]. Existe na atualidade grande interesse da comunidade científica de vincular essas duas soluções em um único material, de modo a se obter resultados cada vez mais satisfatórios [10–13]. Por esse motivo a ciência de novos materiais tem papel importante na pesquisa de dispositivos fotônicos.

A área da nanotecnologia tem como vertente a diminuição e miniaturização de componentes eletrônicos e optoeletrônicos. Diversas publicações relatam propriedades inéditas e possíveis aplicações de materiais nanoestruturados [14]. No que diz respeito a materiais semicondutores de band-gap indireto, como o silício, é sabido que a probabilidade de

recombinação de portadores e o mecanismo de transição eletrônica são profundamente afetados quando o material encontra-se em dimensões nanométricas, por conta de diversos eventos como o aumento da energia cinética dos portadores, aumento da energia de gap, mudança na relação de área superficial com o volume, interface do material semiconductor com meio externo, etc. Sendo assim NPs semicondutoras podem formar sistemas de pontos quânticos, onde o gap de energia das bandas de valência e de condução aumenta em energia [15,16]. Esses tipos de partículas possuem propriedades eletrônicas e químicas únicas, que apresentam potencial de uso nos campos da óptica não linear, da emissão de luz, da conversão de energia solar, da opto-eletrônica e em outras áreas [17–19].

Guias de onda baseados em óxidos de metais pesados já foram reportados na literatura [20,21], por este tipo de material apresentar alto índice de refração e possibilitar o confinamento de luz quando utilizado em conjunto com materiais de índice de refração baixo. Baseando-se nisto e em resultados obtidos em estudos de vidros de metais pesados conduzidos pelo grupo em trabalhos anteriores [22], foi escolhida a matriz BGO para o estudo de guias de ondas dopados com Er^{3+} . Vidros desta composição apresentaram alta luminescência dos íons de TRs (érbio, európio e neodímio) e se mostraram bons candidatos para aplicações em fotônica e optoeletrônica, além da possibilidade de obtenção de bulks nanoestruturados com comprovado aumento de luminescência quando na presença de NPs semicondutoras (silício) e metálicas (prata e ouro) [23,24].

A área dos guias de onda, principalmente aqueles construídos sobre lâmina de silício, tem chamado bastante a atenção pelo fato de esse tipo de estrutura ser a chave para miniaturização e integração de diversos dispositivos utilizados atualmente em optoeletrônica, tais como WDM, moduladores de frequência, fotodetectores, lasers, amplificadores ópticos, etc., em um único dispositivo [25,26]. Devido a isso, diversos materiais nanocompósitos têm sido desenvolvidos.

O sputtering-RF é uma das técnicas mais versáteis para a produção de nanocompósitos, pois pode ser utilizado para a produção de diversos tipos de

sistemas, empregando vários tipos de materiais. Entre as vantagens que o sputtering-RF apresenta, destacam-se a cobertura homogênea da superfície a baixas temperaturas sob condições controladas de processo; a possibilidade de produção de nanocompósitos com altas concentrações da fase metálica; alta flexibilidade, permitindo a preparação de filmes compósitos de vários metais e materiais dielétricos e a possibilidade de produzir NPs metálicas com tamanho, forma e distribuição controlados.

Alguns dos processos reportados na literatura para obtenção de NPs em filmes finos são CVD, sol-gel, implantação iônica, técnicas assistidas por feixe de elétrons e raios x, irradiação por laser de femtosegundo, radiação ultravioleta, evaporação e sputtering-RF [27,28]. No presente trabalho a nucleação de NPs de Si foi feita por meio de deposição física (sputtering) seguida de tratamento térmico.

O presente trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com e sem nanopartículas de silício para a fabricação de amplificadores ópticos. Assim o trabalho envolve várias etapas desde a produção de material, processos para fabricação dos guias de onda, finalizando com a produção do dispositivo fotônico.

Uma revisão bibliográfica abordando os aspectos teóricos dos temas relacionados a esta tese é apresentada no Capítulo 2. Os fundamentos da óptica integrada e dos guias de onda convencionais são apresentados no mesmo capítulo. Diferentes técnicas de fabricação de guias de onda são discutidas. O princípio dos guias de onda amplificadores dopados com érbio também é apresentado em detalhes. Por fim uma base teórica de NPs semicondutoras é exposta, incluindo as principais aplicações e perspectivas.

O Capítulo 3 aborda a metodologia empregada para a produção de guias de onda à base de matrizes de germanatos em filmes finos. São apresentadas as técnicas utilizadas para a obtenção de filmes finos nanoestruturados e dopados com íons de TRs. No mesmo capítulo as diversas técnicas de caracterização que foram utilizadas são expostas.

O Capítulo 4 apresenta os resultados relacionados à caracterização do filme fino de germanato, contendo nanoestruturas semicondutoras e dopados com íons de érbio e itérbio. Os resultados referentes às caracterizações passivas e ativas dos guias de onda produzidos são também apresentados e a influência das nanoestruturas no desempenho do dispositivo ativo é mostrada.

Por fim, as conclusões do trabalho e perspectivas estão no Capítulo 5.

2. Revisão Bibliográfica:

2.1 Estado da arte:

Muitos estudos estão sendo realizados sobre materiais dopados com érbio contendo NPs de silício. Sua aplicação em dispositivos passivos e ativos também tem sido bastante investigada. Até o momento da escrita deste trabalho, não foram encontrados na literatura trabalhos sobre dispositivo com guia de onda do tipo pedestal com a composição do presente trabalho ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$). Por este motivo foi feito um breve resumo do que foi encontrado na literatura sobre filmes com outras composições contendo NPs semicondutoras e dopados com TRs para a produção de dispositivos.

Os trabalhos mais citados/relevantes encontrados são baseados em filmes de óxido de silício contendo NPs de silício. Na maior parte deles as NPs de Si são formadas por processo de implantação iônica de Si em filmes de sílica seguido de tratamento térmico. Emissão espontânea amplificada foi observada em guias de onda planares [29,30], onde foi utilizada uma técnica que consiste na variação da região de excitação da amostra em uma única direção, monitorando assim o sinal emitido por um ponto do guia planar, como mostra a Figura 2.1.

É notado na curva da Figura 2.1 mudança do ganho modal de rede (g), onde a curva de excitação com menor potência (10 W/cm^2) muda de comportamento ao se aumentar a potência (1 kW/cm^2). Tal mudança de comportamento da curva, assim como a mudança do tempo de vida do sinal, reflete a mudança do regime de ganho em função da excitação, da absorção ou perda para amplificação [29].

Figura 2.1 – (a) Arranjo experimental (b) Comportamento da emissão espontânea amplificada em função do comprimento de excitação dado pela letra „l”. Excitação foi feita em $\lambda=800\text{nm}$.

Fonte: K. Luterová, D. Navarro, M. Cazzanelli, T. Ostatnický, J. Valenta, S. Cheylan, et al., **Stimulated emission in the active planar optical waveguide made of silicon nanocrystals**, Phys. Status Solidi. v.2, p.3429–3434, 2005.

Em trabalho similar [30] também foi observado tal comportamento de emissão em função da potência de excitação. O comportamento do tempo de vida do sinal com altas e baixas potências de excitação comprova que, a partir de determinado valor, começa a ocorrer o fenômeno de emissão estimulada. Tal observação é de extrema relevância pois comprova a eficiência das NPs de silício.

A interação entre NPs semicondutoras e íons de TRs, principalmente íons de érbio, é alvo de estudo e é de suma importância, dado que a compreensão dessa interação, principalmente no que diz respeito a transferência de energia, pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos. Filmes de SiO produzidos por co-evaporação de SiO e íons de TRs na forma metálica e na forma de óxido, tratados termicamente, foram estudados com o intuito de verificar a influência de NPs de Si na emissão de íons de Er^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+} e Nd^{3+} [31]. Medidas espectroscópicas indicaram que o fenômeno de transferência de energia entre os clusters ou partículas amorfas de silício e os íons de TRs ocorre de forma análoga ao que já foi reportado com partículas cristalinas de silício e íons de érbio. Foi medida luminescência de todos os íons de TRs na região do visível e infravermelho próximo, quando as amostras foram excitadas com sinal de comprimento de onda não ressonante, situado em 325 nm [31].

Guias de onda de $\text{SiO}_x(x < 2)$ dopados com Er^{3+} produzidos por processo CVD seguido de sputtering, tratados termicamente, apresentaram ganho de até 3 dB/cm em 1500 nm. Estes guias monomodo do tipo ridge, foram excitados por um conjunto de LEDs de nitreto de gálio (GaN), que emite luz em uma região espectral em torno de 470 nm [32]. A Figura 2.2 apresenta um esquema do arranjo utilizado e uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos referidos guias.

Figura 2.2 – (a) Diagrama esquemático do guia de onda e arranjo para medição de amplificação óptica (b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do perfil do guia de onda após processo de corrosão úmida.

Fonte: J. Lee, J.H. Shin, N. Park, **Optical Gain at 1.5 μm in Nanocrystal Si-Sensitized Er-Doped Silica Waveguide Using Top-Pumping 470 nm LEDs**, J. Light. Technol. v.23, p.19-25, 2005.

Han et al mostraram resultado de ganho em um guia de onda com mesma estrutura ridge do trabalho citado anteriormente, porém fabricado por processo CVD seguido de fotolitografia e corrosão úmida. Foi medido ganho em torno de 1535 nm de até 14 dB com excitação em torno de 477 nm. O resultado final obtido considerando as perdas e dimensões dos guias resulta em 7 dB/cm [33]. A Figura 2.3 mostra a evolução do ganho em função da potência de excitação. Ao centro da figura temos uma ilustração do arranjo utilizado. Neste trabalho a concentração de érbio e silício obtida por espectroscopia de espalhamento Rutherford foi de 0,05% e 34% respectivamente. Concentrações similares (0,03% e 34%) foram usadas no trabalho anterior, onde foi utilizada excitação por conjunto de LEDs [32].

Figura 2.3 – Resultado de ganho em 1535 nm em função da potência de excitação.

Fonte S. Han, S.Y. Seo, J.H. Shin, N. Park, **Coefficient determination related to optical gain in erbium-doped silicon-rich silicon oxide waveguide amplifier**, Appl. Phys. Lett. v.8, p.3720-3722, 2002.

Cabe informar que há outros trabalhos sobre guias de onda com NPs de Si. Selecionamos, entretanto, os mais citados na literatura.

Dispositivos ópticos com propriedades não lineares são sempre objeto de pesquisa e são constantemente comparados com os dispositivos mais usuais feitos a partir de sílica. Fibras ópticas estruturadas feitas a base de óxido de bismuto foram produzidas e caracterizadas. Foi obtida não linearidade efetiva sete vezes maior do que a apresentada em fibras de vidro do mesmo material e quinhentas vezes maior do que a apresentada em fibras convencionais de sílica [34].

Estudos envolvendo excitação dos íons de érbio por radiação não ressonante, situada em 532 nm, e a tradicional excitação ressonante com o érbio situada em 980 nm, em guias de onda do tipo confinamento lateral produzidas por deposição via evaporação térmica de SiO e evaporação assistida por feixe eletrônico de Er₂O₃ para incorporação de Er³⁺, sob estrutura corroída em óxido de silício (Figura 2.4), demonstram aumento da seção de choque de absorção e do sinal em 1500 nm, dos íons de érbio para ambos os sinais de excitação. Tal observação evidencia a influência das NPs de Si em íons TRs sob diferentes frequências de excitação [35].

Figura 2.4 – Imagem de MEV a) vista superior do guia após a deposição do núcleo, b) vista da amostra clivada após todas as etapas, uma última camada de material polimérico (BCB) é depositada, de modo a melhorar as qualidades mecânicas e minimizar as perdas por espalhamento superior.

Fonte: T.J. Clement, R.G. DeCorby, N. Ponnampalam, T.W. Allen, A. Hryciw, A. Meldrum, **Nanocluster sensitized erbium-doped silicon monoxide waveguides**, Opt. Express. v.14, p.12151-12162, 2006.

2.2 Fotônica

A microeletrônica, área responsável pelo projeto e fabricação dos circuitos integrados, revolucionou o mundo da eletrônica na década de 1950. Atualmente, componentes microeletrônicos estão presentes em quase todos os equipamentos eletrônicos, como telefones celulares, microcomputadores, câmeras digitais, entre outros.

Essa revolução foi impulsionada pelo estudo do transistor MOS (metal-óxido semiconductor), que é o principal dispositivo utilizado nos circuitos integrados. A tecnologia MOS baseia-se na utilização deste dispositivo. Através dela e de um avanço nos processos de fabricação de dispositivos, principalmente em processos de litografia óptica e corrosão por plasma [36], foi permitida uma gigantesca miniaturização dos circuitos observada atualmente, que aumentou a capacidade de processamento de informação [37,38].

Alguns dos grandes inconvenientes que têm impedido o desenvolvimento da miniaturização dos circuitos integrados são a interferência eletromagnética, que aumenta conforme os circuitos ficam menores [5], e a dificuldade na redução das dimensões do transistor MOS. Para que suas dimensões sejam reduzidas, é necessário utilizar uma espessura muito fina de óxido de porta e diminuir a distância entre os eletrodos de dreno e fonte. A utilização de óxidos de porta com espessuras muito finas pode causar o rompimento do dielétrico e também gerar correntes indesejadas no transistor. A

diminuição do comprimento da região entre o dreno e a fonte altera os parâmetros do transistor, comprometendo o controle da corrente pelo eletrodo de porta [37–40].

Na busca de novas tecnologias para contornar as limitações impostas nos circuitos integrados, muitos estudos foram direcionados na área da fotônica. Comparado com a área de microeletrônica, a área de fotônica pode fornecer algumas vantagens para a crescente indústria da informação, sensores, processamento e armazenamento de dados. Uma largura de banda maior que 10^{14} Hz pode ser alcançada com a utilização de frequências ópticas como portadoras de sinal. O processamento óptico é inerentemente bidimensional, a luz pode se propagar facilmente por longas distâncias no espaço ou em materiais com baixa absorção, como as fibras de vidro. Alexander Graham Bell almejou desenvolver o primeiro dispositivo fotônico, que se chamaria „fotofone“, logo depois de desenvolver o telefone. Em 1880, ele demonstrou que é possível enviar um sinal através de um espelho modulado por som, refletindo-se a luz do sol para transmitir sinal por mais de 200 metros até um receptor, que daria a resposta via a corrente de saída (output) de um fotodetector a base de selênio. Somente após 100 anos foram desenvolvidos meios de transmissão mais eficientes via fontes e detectores ópticos, possibilitando-se a implementação de um sistema de comunicação óptico real, ou seja, iniciou-se a era da fotônica. O princípio básico dessa nova tecnologia consiste no controle e manipulação de ondas de luz ou fótons (ao invés de portadores de carga, como na microeletrônica) para se realizar as tarefas de chaveamento, amplificação, modulação, armazenamento, transmissão, detecção e processamento de informação [41].

Assim como ocorreu na eletrônica, a necessidade da integração dos dispositivos fotônicos existentes resultou na óptica integrada. Cujo tema será discutido a seguir.

2.3 Óptica integrada: Guias de onda

Em 1969, S. E. Miller propôs o conceito de óptica integrada 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. Na atualidade essa área possui diversas vertentes, uma delas lida com a integração de dispositivos ópticos e microeletrônicos num mesmo chip, o que leva à criação de um grupo de componentes denominados „dispositivos opto-eletrônicos“ [42,43].

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 a fonte de excitação. 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 TRs incluem-se entre os componentes ativos. Cabe lembrar que íons de TRs 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 “super redes”. 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 [42].

Passaremos a abordar o princípio de funcionamento de guias de onda ópticos.

2.4 Princípios de funcionamento

Todos os guias de onda possuem um núcleo, onde a luz é confinada, e um revestimento (e) ou substrato, como mostra a Figura 2.5. O índice de refração do núcleo (n_1) deve ser maior do que o do revestimento (e) ou substrato, que consideraremos como n_0 . O confinamento da luz dentro do

núcleo ocorre graças ao fenômeno da reflexão interna total. A condição para que esse fenômeno ocorra na interface núcleo-revestimento e(ou) núcleo-substrato é dada por:

$$n_1 \cdot \text{sen}(\pi/2 - \phi) \geq n_0 \quad (2.1)$$

sendo o ângulo ϕ relacionado com o ângulo de incidência Θ por:

$$\text{sen}\theta = n_1 \text{sen}\phi \leq \sqrt{n_1^2 - n_0^2} \quad (2.2)$$

é possível obter a condição crítica para reflexão interna total por:

$$\theta \leq \text{sen}^{-1} \sqrt{n_1^2 - n_0^2} \equiv \theta_{max} \quad (2.3)$$

Quando a diferença de índice de refração entre o núcleo e o revestimento e (ou) núcleo é da ordem de $n_1 - n_0 = 0,01$, o valor de θ_{max} pode ser aproximado para:

$$\theta_{max} \cong \sqrt{n_1^2 - n_0^2} \quad (2.4)$$

θ_{max} indica o maior ângulo de aceitação de luz pelo guia de onda e é denominado como abertura numérica.

Figura 2.5 – Estrutura básica e perfil de índice de refração de um guia de onda.

Fonte: K. Okamoto, **Fundamentals of Optical Waveguides**, 2 nd, Elsevier, Japan, 2006.

A diferença relativa entre os índices de refração n_1 e n_0 é definido por

$$\Delta = \frac{n_1^2 - n_0^2}{2n_1^2} = \frac{n_1 - n_0}{n_1} \quad (2.5)$$

Δ é comumente expresso em porcentagem. A abertura numérica (NA) é relacionada à Δ por:

$$NA = \theta_{max} \cong n_1 \sqrt{2\Delta} \quad (2.6)$$

O maior ângulo onde a luz pode propagar-se dentro do núcleo é dado por

$$\phi_{max} \cong \theta_{max}/n_1 \cong \sqrt{2\Delta} \quad (2.7)$$

Para guias de onda típicos, $NA = 0,21$ e $\theta_{max} = 12^\circ$ ($\phi_{max} = 8.1$) quando $n_1=1,47$, $\Delta=1\%$ (para $n_0=1,455$).

A abertura numérica é um parâmetro dos guias de onda que depende exclusivamente dos índices de refração dos materiais utilizados. Caso o guia de onda seja feito com materiais de índices de refração distintos, para a camada de isolamento e de cobertura, cada uma das interfaces terá uma condição para satisfazer a reflexão interna total. Entretanto, o material que possuir o maior índice de refração é o que determinará o tamanho da abertura numérica do guia de onda, pois quanto menor o contraste entre os índices de refração do núcleo e da cobertura ou revestimento, menor é a abertura numérica. Portanto, se a condição de reflexão interna total for satisfeita na interface do núcleo com o material que possui maior índice de refração, ela consequentemente será satisfeita para a outra interface [44].

2.5 Modos Guiados

Mesmo que o ângulo θ seja menor do que o ângulo crítico, feixes de luz com ângulos arbitrários não são capazes de se propagar pelo núcleo do guia. Fazendo-se análise da onda eletromagnética, é notado que apenas alguns ângulos discretos levam a uma distribuição de campo que permite que a onda se propague pelo núcleo do guia. Chamamos essa distribuição de campo de modo guiado. A Figura 2.6 mostra esquematicamente a formação dos modos guiados em (a) o modo fundamental e em (b) um modo de maior ordem,

respectivamente, através do fenômeno de interferência de ondas de luz. Na figura, as linhas sólidas representam as frentes de onda positivas, e as linhas pontilhadas representam as frentes de onda negativas, respectivamente. A amplitude do campo elétrico atinge seu valor máximo (mínimo) nos pontos onde duas frentes de onda positivas ou negativas interferem. Em contraste, a amplitude do campo elétrico se anula nas proximidades da interface núcleo-revestimento/substrato, dado que as frentes de onda positivas e negativas tendem a se cancelar [44].

Figura 2.6 – Formação dos modos: (a) Modo fundamental, (b) Modo de maior ordem.

Fonte: K. Okamoto, **Fundamentals of Optical Waveguides**, 2 nd, Elsevier, Japan, 2006.

2.6 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 [45].

2.6.1 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 [45]:

$$\alpha_E = 4(\beta\sigma)^2 \frac{\cos^3(\theta)/\sin(\theta)}{W + \frac{2}{p}} \quad (2.8)$$

Na equação acima β é a constante de propagação do modo guiado, σ é a rugosidade da interface, W é a largura do núcleo, θ é ângulo de propagação no guia e p é a constante de decaimento transversal (vetor de onda transversal) dado por:

$$p = \sqrt{\beta^2 - (k_0 n)^2} \quad (2.9)$$

Na equação acima 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 [43], 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 5 dB/cm.

2.6.2 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 $\lambda = 632,8$ 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 2.7. Na Figura 2.7(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 2.7(b), a camada de “*buffer*” é insuficiente para isolar o campo evanescente.

Figura 2.7 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado B) Camada de “*buffer*” insuficiente, ocorrendo absorção.

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.42, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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 SiO₂ deve ser muito bem definida de modo a minimizar este efeito.

2.6.3 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 [45].

2.6.4 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 e 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 [45].

2.7. Caracterização das constantes óptica em filmes finos para aplicações em guias de onda.

A determinação das constantes ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e extinção e sua espessura são bastante importantes para avaliar a aplicabilidade do material na fabricação de guias de onda.

Neste trabalho, a técnica utilizada para obtenção das constantes ópticas foi a análise do espectro de transmitância do filme a partir do procedimento proposto por Swanepoel [46], que será detalhado a seguir.

Em geral, o material a ser analisado se trata de um filme fino depositado sobre um substrato transparente, como mostrado na Figura 2.8. O filme apresenta uma espessura d e um índice de refração complexo $n = n + ik$, onde n

é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção, que está relacionado com o coeficiente de absorção α , através da equação (2.22). O substrato possui uma espessura que é diversas ordens de grandeza maior do que d e possui um índice de refração s e, idealmente, um coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$.

Figura 2.8 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 49, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Para um filme fino com espessura uniforme, franjas podem ser observadas no espectro de transmissão, devido à interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do substrato e na superfície do filme. Um exemplo de espectro de transmissão está mostrado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 μm de espessura.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 50, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Essas franjas podem ser utilizadas para a determinação das constantes ópticas, como será mostrado a seguir. Assim, para que seja possível aplicar técnica de Swanepoel na obtenção das constantes ópticas do filme fino, é necessário que o mesmo não apresente alto coeficiente de absorção e seja razoavelmente espesso, para que seja possível obter um espectro com um número razoável de franjas, já que assim a análise apresentará resultados mais confiáveis.

A transmitância do substrato sem o filme fino depositado sobre a sua superfície pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (2.10)$$

onde,

$$R = \left(\frac{s - 1}{s^2 + 1} \right)^2 \quad (2.11)$$

Desta forma, obtêm-se:

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (2.12)$$

Isolando s , na equação (2.12) têm-se que:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

O surgimento de franjas deve-se à interferência construtiva e destrutiva dos feixes de luz nas superfícies do filme e substrato. A seguinte equação pode ser aplicada:

$$2nd = m\lambda \quad (2.14)$$

onde m é um número inteiro para os pontos de máximo e um valor semi-inteiro para os pontos de mínimo. A transmissão de luz em um determinado comprimento de onda depende dos índices de refração do substrato e do filme, bem como da espessura do filme e do seu coeficiente de absorção. Uma

expressão analítica para a transmissão do sistema filme + substrato, $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ está apresentada a seguir:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.15)$$

onde,

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (2.16)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k][(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (2.17)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi \quad (2.18)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (2.19)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (2.20)$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (2.21)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.22)$$

Entretanto, considerando $k=0$, a equação (2.15) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.23)$$

onde,

$$A = 16n^2s \quad (2.24)$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (2.25)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.26)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (2.27)$$

Os extremos das franjas de interferência podem ser escritos como:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.28)$$

$$T_m = \frac{A x}{B + C x + D x^2} \quad (2.29)$$

onde T_M corresponde aos valores de máximo e T_m aos valores de mínimo. De agora em diante, T_M e T_m serão consideradas funções contínuas de λ .

Subtraindo o recíproco da equação (2.28) e o recíproco da equação (2.29), obtêm-se:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C}{A} \quad (2.30)$$

Substituindo as equações (2.24) e (2.26) na equação (2.30) e isolando n , obtêm-se:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2.31)$$

onde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.32)$$

A equação (2.31) pode ser utilizada para calcular $n(\lambda)$ a partir de T_M e T_m .

É possível obter $x(\lambda)$, resolvendo a equação (2.28):

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (2.33)$$

onde

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.34)$$

A espessura do filme pode ser obtida, se forem conhecidos os valores de índice de refração n_1 e n_2 de dois máximos adjacentes, localizados em λ_1 e λ_2 . Substituindo os valores conhecidos na equação (2.14), têm-se:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.35)$$

2.8 Tipos de guias de onda

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 2.10.

Figura 2.10 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo degrau (a) e índice gradual (b), confinamento lateral: “raisedstrip” (c), canal (d), RIB (e) e PEDESTAL (f)

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 36, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os guias de onda do tipo *slab*, também conhecidos como guias de onda planar, são estruturas ideais, compostas por camadas adjacentes que contém diferentes índices de refração e espessura. Essa estrutura é simétrica em relação ao eixo de propagação (eixo z) e a um dos eixos transversais ao eixo de propagação, portanto o perfil dos índices de refração só varia ao longo de uma direção (no caso da figura, o eixo x). Os guias de onda *slab* do tipo índice degrau (Figura 2.10 (a)) apresentam uma camada de índice de refração maior entre duas camadas de índices de refração menor. A luz é guiada dentro da camada de maior índice de refração. Os guias de onda *slab* do tipo índice gradual (Figura 2.10 (b)) apresentam uma variação gradual do índice de refração, de um valor maior na região do núcleo, para valores menores, na direção externa ao núcleo. Este tipo de estrutura não possibilita o confinamento lateral da luz. Passamos a descrever as estruturas que possibilitam o confinamento lateral em guias de onda. A estrutura *raised strip* (Figura 2.10 (c)) apresenta a lateral do núcleo totalmente corroída de forma a definir as paredes

laterais de um guia retangular. Na estrutura canal (Figura 2.10 (d)), o núcleo que é formado por um canal retangular fica envolto por materiais com índices de refração menor. Na estrutura *rib* (Figura 2.10 (e)) a definição das paredes laterais dos guias é obtida através da corrosão parcial do núcleo. A estrutura pedestal (Figura 2.10(f)) é obtida através da deposição do núcleo sobre uma camada de menor índice de refração que foi previamente corroída, ou seja, as paredes laterais são obtidas através da corrosão da camada abaixo ao núcleo. A estrutura pedestal apresenta uma importante vantagem em relação às demais estruturas apresentadas, que é a eliminação da corrosão da camada de núcleo. Apenas o material que serve como isolamento entre o núcleo e o substrato é corroído, o que dispensa o desenvolvimento de processos específicos de corrosão. Nos guias de onda pedestais fabricados pelo grupo, o material a ser corroído é o SiO_2 . Este é um dos materiais mais utilizados na microeletrônica, portanto o processo de corrosão é bem conhecido. Por esse motivo, a estrutura pedestal foi escolhida para fabricação dos dispositivos do presente trabalho.

2.8.1 Guias de Onda Vítreatos

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 semicondutor, com canais corroídos e empilhados entre materiais semicondutores do tipo-p e tipo-n com índices de refração um pouco mais baixos.

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 [45].

2.8.2 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 guidoras 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 TRs 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.

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 [3].

2.9 Equações Básicas para o guiamento planar

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).

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:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.36)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.37)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.38)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.39)$$

Tabela 2.1 – 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

Fonte: Autor

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

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:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.40)$$

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

$$(\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} = \vec{P} \quad (2.41)$$

Onde ε é a permissividade elétrica no meio.

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

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.42)$$

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:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.43)$$

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:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (2.44)$$

Onde μ é permeabilidade magnética no meio.

As equações (2.42) e (2.44) constituem as equações constitutivas, 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.

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, ficando na forma:

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.45)$$

e para a amplitude de campo magnético

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.46)$$

Algumas das soluções para as equações (2.45) e (2.46), em módulo, seriam

$$E = E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.47)$$

$$H = H_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.48)$$

ou pela representação complexa

$$E = E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2.49)$$

$$H = H_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2.50)$$

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:

$$|\vec{k}| = \omega \sqrt{\mu\epsilon} = k \quad (2.51)$$

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

$$k = 2\pi / \lambda \quad (2.52)$$

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:

$$n = \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.53)$$

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

A estrutura básica de um guia óptico planar é mostrada na Figura 2.11, onde os índices refração das camadas do revestimento ("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 "clad", 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. Os perfis característicos de distribuição espacial da onda eletromagnética guiada podem ser determinados matematicamente e são chamados de modos de propagação.

Figura 2.11 – Guia de onda planar (slab)

Fonte: W. Huang, C. Yu, S.T. Chu and S.K. Chaudir, **The Infinite-Difference Vector Beam Propagation Method: Analysis and Assessment**, J. Lightwave Technol., v.10, n.3, p. 295-305, 1992.

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

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_c}{n_f}\right) \quad (2.54)$$

$$\theta_s = \arcsen\left(\frac{n_s}{n_f}\right) \quad (2.55)$$

O guia de onda planar mostrado na Figura 2.11 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 2.12. 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 2.12 – Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM)

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.37, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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_0 , onde $|k_0| = \omega_0/c$. 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. As componentes de campo elétrico para cada região podem ser escritas na forma escalar:

$$\nabla^2 E_y - k_o^2 n_i^2 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = 0 \quad (2.56)$$

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

Podemos escrever uma solução para a equação (2.56), na forma:

$$E_y(x, z) = E_y(x) e^{-j\beta_i z} \quad (2.57)$$

Onde β_i é um coeficiente de propagação ao longo da direção z . Relacionando esta solução com a equação (2.56), e notando que $d^2 E_y / dy^2 = 0$, escrevemos.

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0^2 n_i^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (2.58)$$

Colocando a referência na interface inferior, a escolha do n_i depende da posição de x . A solução geral, para a equação (2.56), dependerá da amplitude relativa de β em relação a $k_0 n_i$. Considere o caso onde $\beta > k_0 n_i$. A equação de onda transversal (equação 2.56) terá uma solução geral com uma exponencial real na forma:

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} x) \quad (2.59)$$

onde E_0 é a amplitude do campo em $x=0$. Para ser fisicamente razoável, nós sempre escolhemos um decaimento negativo da equação (2.59). Esta solução deve estar relacionada com o campo evanescente de uma reflexão interna total da onda na interface.

No caso onde $\beta < k_0 n_i$, a solução tem a forma oscilatória:

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} x) \quad (2.60)$$

Então, dependendo do valor de β , a solução pode ser um decaimento oscilatório ou exponencial. Se $\beta < k_0 n_i$, podemos definir o coeficiente de atenuação, γ , como:

$$\gamma = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} \quad (2.61)$$

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

$$\kappa = \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} \quad (2.62)$$

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j\kappa x) \quad (2.63)$$

Usando a equação 2.62 podemos ver que κ pode ser geometricamente relacionado com o vetor de onda total $k=k_0 n_f$, no filme guiado.

Figura 2.13 – Diagrama do vetor de onda

Fonte: C. Pollock, **Fundamentals of Optoelectronics**, Chicago, Irwin, 1995.

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

$$\kappa = k_0 n_f \cos \theta \quad (2.64)$$

$$\beta = k_0 n_f \sin \theta \quad (2.65)$$

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.

O vetor de onda longitudinal β é usado para identificar os modos individuais e é definido como o parâmetro numérico do modo. A Figura 2.14 mostra a distribuição do campo elétrico transversal 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 2.14 – Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência

Fonte: Pollock, **Fundamentals of Optoelectronics**, Chicago, Irwin, 1995.

Para $\beta < k_0 n_c$, as soluções da equação de onda em todas as regiões são oscilatórias 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 :

$$k_0 n_s < \beta < k_0 n_f \quad (2.66)$$

A seguir são abordados alguns conceitos fundamentais sobre as etapas de processo dos guias de onda:

2.10 Filmes finos: processo de produção

Os processos de produção de filmes podem ser divididos em dois grupos:

- 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 dividido em três subgrupos:
 - i) 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.
 - ii) 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.
 - iii) 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 [45].

2.10.1 Deposição de filmes finos por 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. 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 ejetam os átomos da superfície do alvo 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 [45]. A Figura 2.15 ilustra esquematicamente uma câmara de "sputtering".

Figura 2.15 – Desenho esquemático de uma câmara de "sputtering" convencional.

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.83, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

- 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.

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 2.16 (a) e também na Figura 2.17 (a). 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 2.16 – Sputtering (a) Convencional e (b) Magnetron Sputtering

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.24, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Figura 2.17 – Cinética de partículas. (a) "sputtering" convencional. (b) "magnetron sputtering".

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.23, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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 2.17 (b). A Figura 2.16 (b) ilustra uma imagem de um plasma localizado. Como consequência tem-se:

- i. 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;

- ii. 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;
- iii. 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.

2.11 Técnicas de Fabricação de guias de onda

Diferentes métodos de fabricação podem ser empregados para a obtenção de guias de onda, com diferentes geometrias. A seguir, uma descrição breve da técnica de litografia óptica é fornecida.

2.11.1 Guias obtidas por fotolitografia

Para definir as regiões dos guias em um substrato, geralmente técnicas fotolitográficas são empregadas. Na fotolitografia, inicialmente, um material sensível a luz é depositado sobre o filme ou substrato. Uma máscara contendo o padrão dos guias de onda é posicionada acima da superfície do filme, com o fotorresiste. Por fim, a irradiação com luz ultravioleta é realizada e as partes do fotorresiste não protegidas pela máscara são sensibilizadas.

Todas as técnicas apresentadas a seguir empregam a fotolitografia para definir as regiões ocupadas pelos guias de onda em um substrato. No caso das técnicas que envolvem deposição de filmes finos, após a litografia, uma etapa adicional de corrosão geralmente é realizada.

- **Spin-Coating e Dip-coating** – As técnicas de *spin-coating* e de *dip-coating* podem ser empregadas para a deposição de filmes poliméricos em um substrato, embora filmes vítreos e cerâmicos também possam ser obtidos, através do emprego da síntese por sol-gel, por exemplo. No

caso do *spin-coating*, o substrato é rotacionado enquanto o líquido é colocado sobre a superfície do substrato. Já no *dip-coating*, o substrato é mergulhado na solução precursora do filme. A etapa de deposição do filme, geralmente é seguida por um tratamento térmico, com o objetivo de evaporar o excesso de solvente e consolidar o filme. A Figura 2.18 mostra as etapas envolvidas nas técnicas de *spin-coating* e *dip-coating*.

Figura 2.18 – Obtenção de filmes finos por *spin-coating* (acima) e *dip-coating* (abaixo).

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos.** p. 43, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- **Sputtering** – Na deposição de filmes finos por *sputtering*, plasma de gases inertes (geralmente argônio) são empregados. Os íons positivos, provenientes do plasma colidem com um alvo que apresente a composição do filme desejado. Após a colisão, partículas do alvo são ejetadas e parte delas depositam-se no substrato. Essa técnica é bastante versátil, pois materiais de alto ponto de fusão e composições diversas podem ser empregados. Além disso, é possível incluir gases durante o processo, como o oxigênio e o nitrogênio, que podem reagir

com os átomos provenientes do alvo e alterar a composição do filme obtido. Este processo é conhecido como *sputtering* reativo.

- **Deposição Química em fase vapor (CVD)** – A deposição química em fase vapor baseia-se na reação química de gases seguida pela deposição dos produtos da reação em um substrato. Diversas variações da técnica estão disponíveis e já foram utilizadas para a obtenção de guias de onda, entre elas a deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), e deposição química em fase vapor a baixas pressões (LPCVD). As etapas de deposição de filmes finos sobre um substrato, geralmente são seguidas por uma etapa de litografia óptica e corrosão, que serão descritas a seguir.
- **Corrosão por plasma** – A corrosão por plasma é um processo físico-químico no qual o material do filme é removido da superfície do substrato através do bombardeamento de íons excitados por um plasma. Assim, íons são criados no plasma e um campo elétrico os direciona para a região que será corroída. Geralmente, antes da etapa de corrosão, as regiões dos guias de onda são protegidas, em um processo de litografia.
- **Troca iônica** – A troca iônica é uma técnica bastante utilizada para a fabricação de guias de onda em substratos vítreos. Neste método, íons do substrato são substituídos por íons presentes em um banho salino líquido, como está esquematizado na figura 2.19. Essencialmente, ocorre uma elevação no índice de refração nas regiões onde se dá a difusão e os guias de onda obtidos apresentam mudança gradual no índice de refração. Para definir as regiões dos guias de onda, uma etapa litográfica anterior à troca iônica deve ser realizada. A troca iônica pode ser realizada em altas temperaturas e sob aplicação de um campo elétrico [3].

Figura 2.19 – Obtenção de guias de onda pela técnica da troca-iônica.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 45, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Implantação iônica – Nesta técnica, íons de alta energia são direcionados ao substrato, onde se deseja fabricar os guias de onda, como está ilustrado na Figura 2.20. A modificação das ligações moleculares nas regiões onde ocorre a implantação iônica altera o índice de refração, possibilitando a formação da estrutura do guia de onda. Esta técnica já foi utilizada em polímeros, sílica fundida e vidros fosfatos, entre outros. Uma etapa litográfica define as regiões onde ocorrerá modificação no índice de refração.

Figura 2.20 – Obtenção de guias de onda pela técnica da implantação iônica.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 45, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

2.12 Matriz $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ (BGO)

Filmes formados por Bi_2O_3 possuem características interessantes como elevado band-gap e altos índice de refração, permissividade dielétrica,

fotocondutividade e fotoluminescência [47–51]. Tal óxido pode formar matriz binária com óxido de germânio (GeO_2), formando assim o sistema conhecido na literatura como BGO [52]. Tal matriz, em vidros na forma *bulk*, já foi explorada pelo grupo, com diversas composições, dopadas com íons de TRs e contendo NPs metálicas e semicondutoras. Foi constatado em tal matriz fenômenos como piezoeletricidade estimulada via laser, não linearidade óptica de terceira ordem e aumento luminescente de íons de terra-rara na região do visível e infravermelho próximo pela presença de nanopartículas metálicas e semicondutoras [53,54], além de emissão proveniente da própria matriz que foi aumentada pela incorporação de NPs de prata [55,56]. Os fatos expostos acima motivaram a escolha de tal matriz para o trabalho em questão. A tabela 2.2 exibe os trabalhos realizados pelo grupo envolvendo a matriz BGO, assim como as possíveis aplicações em cada caso.

Tabela 2.2 – Tabela comparativa contendo diversos trabalhos realizados pelo grupo

Resultado	Elemento Terra-rara	Nanopartículas	Aplicações	Referência
Aumento da luminescência dos íons de terra-rara na região do visível.	Eu	Ag, Ag & Au	Lasers, displays, amplificadores ópticos	[57,58]
Aumento da luminescência dos íons de terra-rara na região do visível e infravermelho.	Er	Si	amplificadores ópticos, LEDs	[22]
Não linearidade óptica de terceira ordem	Eu	Au	Dispositivos ultra rápidos, Moduladores, processamento óptico	[59]
Piezoeletricidade estimulada por radiação laser.	Er	Si	Dispositivos com coeficientes piezoelétricos operados por laser	[53]
Aumento da luminescência de Bi na forma iônica, na região do infravermelho.	-	Ag	Lasers, amplificadores, ópticos, Moduladores ópticos	[56]
Propriedades ópticas não lineares em 800nm e 532nm	-	-	Moduladores, processamento óptico	[60]

Fonte: Autor

Não há resultados na literatura com guias de onda de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$; além disto, a estrutura pedestal que foi pouco explorada também não é apresentada com a composição estudada neste trabalho.

A confecção de guias de onda baseados em matriz de germanato contendo NPs de silício não foi mostrado na literatura até o momento também. O grupo já reportou trabalhos de guia de onda germanato ($\text{GeO}_2 - \text{PbO}$) com nucleação de NPs de ouro somente.

2.13 Bismuto: Propriedades espectroscópicas

Em função do fácil envolvimento químico de seus elétrons nos orbitais mais externos, o elemento bismuto tem uma grande variedade de estados de oxidação e facilidade em formar íons, moléculas e clusters com propriedades luminescentes. Uma das características mais interessantes do Bi na forma iônica, especialmente nas formas Bi^+ , Bi^{2+} e Bi^{3+} é que esses centros ativos ópticos podem possuir emissão luminescente em uma região espectral desde a região do ultravioleta até o infravermelho médio. Essas emissões tem banda mais larga do que as associadas às transições de íons de TRs na forma trivalente [61,62]. Essa característica faz desse material um candidato a ser implementado em sistemas WDM (*Wavelength – Division – Multiplexing*) [63].

Vidros contendo íons e (ou) clusters de metais de transição tais como Cr, Ni e Bi, tem sido estudados recentemente, visando a otimização e aplicação da luminescência característica desses íons e(ou) nanoestruturas, que encontra-se entre 1200nm e 1600 nm [64–66]. Amplificação óptica nessa região utilizando-se uma única fonte de excitação, de comprimento de onda único e específico, pode levar a uma grande evolução na tecnologia de WDM. Estudos em vidros de germanato contendo Bi já mostraram que este tipo de material pode ter emissão na região das bandas O, E, S, C e L de telecomunicações [67].

Há muita controvérsia, pois não se sabe exatamente qual o mecanismo que leva íons e(ou) clusters de metal de transição a terem essa propriedade luminescente. Porém, existe um grande número de trabalhos e estudos a respeito do assunto, que levantam importantes considerações sobre as

propriedades fotofísicas do íon de Bi em relação a parâmetros de processo, composição, meio de excitação, etc [62].

Como ilustração apresentamos os resultados da emissão do Bi, em 1300nm, para diferentes composições, com excitação em 805nm.

Figura 2.21 – Espectro de emissão de vidros de matriz BGO com diferentes composições, sob excitação em 805 nm.

Fonte: Autor

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de alta resolução mostradas a seguir indicam a presença de clusters de bismuto.

Figura 2.22 – (a) MET de alta resolução de vidro BGO de composição 48%GeO₂ - 62%Bi₂O₃ (b) Histograma indicando dispersão de tamanho dos clusters na imagem de MET de alta resolução.

Fonte: Autor.

2.14 Processo de Transferência de Energia e Conversão Ascendente de Frequências (*Up conversion*)

A transferência de energia (TE) em um sistema ocorre quando absorção e emissão não ocorrem em um mesmo ponto. Este fenômeno deve ocorrer sem transferência de cargas [68].

As emissões dos vários comprimentos de onda que se pode obter a partir das TRs se dão por diferentes processos de TE que podem ocorrer entre íons de mesma natureza ou íons diferentes. Quando forem diferentes, um dos íons deverá se comportar como íon doador ou sintetizador (S) e o outro como íon aceitador ou ativador (A). Os processos de TE entre íons podem ser divididos basicamente em quatro, como descrito a seguir:

- *Transferência radiativa ressonante*: Fótons emitidos pelo íon S são absorvidos pelo íon A. A transferência é dada como ressonante, pois a energia fornecida pelo íon S é totalmente absorvida pelo íon A, podendo ocorrer entre íons iguais ou diferentes.
- *Transferência não radiativa ressonante*: Nesse processo a energia fornecida pelo íon S é ressonante a diferença entre níveis energéticos do íon A. Ocorre interação eletromagnética não radiativa entre os estados de ambos os íons.
- *Transferência não radiativa assistida por fônons*: Processo não ressonante e não radiativo, onde ocorre a liberação de fônons quando a energia fornecida pelo íon S é maior que a necessária para excitar o íon A, ou a absorção de fônons quando a energia transferida é menor que a necessária para excitar o íon A. Fenômeno também dado por interação magnética.
- *Transferência não radiativa por relaxação cruzada*: Um íon S em estado excitado transfere parte da sua energia para o íon A, ficando ambos os íons em estados intermediários. Esta transferência também é dada pela interação eletromagnética entre os íons, e ocorre apenas entre íons de mesma natureza.

De modo esquemático, os diferentes processos de transferência de energia entre dois íons citados podem ser observados na Figura 2.23 figura 2.23.

Figura 2.23 – processos de transferência de energia entre íons: a) Transferência radiativa ressonante, b) Transferência não radiativa ressonante, c) Transferência não radiativa assistida por fônons, d) Transferência não radiativa por relaxação cruzada.

Fonte: Autor

Décadas de pesquisas científicas nas propriedades espectroscópicas dos elétrons situados na camada f tem como fruto uma extensa variedade de aplicações em materiais luminescentes e lasers contendo TRs. Desde os fósforos ativados por Eu^{2+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} para iluminação e monitores até cristais e vidros dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} que apresentam o fenômeno de conversão ascendente do infravermelho até o visível, as TRs estão presentes em grande parte dos materiais luminescentes. Atualmente, cristais dopados com Nd^{3+} como o $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) e o $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ são os meios dominantes para lasers de alta potência e de estado sólido, enquanto os vidros de silicato e fosfato dopados com Er^{3+} são amplamente utilizados em amplificadores à fibra óptica e microlasers usados em telecomunicações ópticas. Existem ainda expectativas para o uso das terras-raras em armazenamento, processamento de dados e dispositivos orgânicos e biológicos [38].

2.15 O érbio e suas aplicações em fotônica

Materiais contendo érbio na forma trivalente (Er^{3+}) são comumente estudados visando o desenvolvimento de amplificadores ópticos, medidores de temperatura e lasers [69–72]. A transição correspondente a $1,5\mu\text{m}$ oferece a possibilidade para aplicações tecnológicas bastante interessantes na terceira

janela de telecomunicações. Neste caso, com alta concentração de érbio, consegue-se amplificar pequenos sinais em 1,5 μm em fibras de sílica ou de fosfato [73]. Outra aplicação do érbio como amplificador consiste na obtenção de guias de onda a partir de filmes finos dopados com érbio e produzidas através de processos fotolitográficos adequados.

O diagrama simplificado de níveis de energia do Er^{3+} mostrando o mecanismo de absorção de apenas um fóton é apresentado na Figura 2.24.

Figura 2.24 – Diagramas simplificados de níveis de energia do Er^{3+} , mostrando os processos de absorção de apenas um fóton.

Fonte: Autor

Os diagramas simplificados de níveis de energia do Er^{3+} mostrando o mecanismo de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado utilizando excitação por radiação de 980nm é mostrado na Figura 2.25. O mecanismo de absorção do estado excitado é predominante em amostras com baixa concentração de dopante.

Figura 2.25 – Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} , mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado.

Fonte: Autor

Geralmente um laser de 980nm é utilizado para elevar os elétrons do nível fundamental ($^4I_{15/2}$) para o nível $^4I_{11/2}$. O tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ geralmente é muito curto, da ordem de $1\mu\text{s}$. Desta forma, os íons sofrem decaimento para o nível $^4I_{13/2}$, cujo tempo de vida é de aproximadamente 10ms. O maior tempo de vida permite que ocorra inversão de população. Com isto, pode ocorrer emissão estimulada se um fóton com energia correspondente à diferença entre as energias dos estados $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ incidir no material. Esses fótons corresponderão ao sinal que se deseja amplificar. Como o estado metaestável e o estado fundamental do Er^{3+} correspondem na realidade a vários níveis de energia degenerados, o amplificador pode operar em um intervalo de comprimentos de onda (~ 1520 a 1600nm).

Para aplicações em EDWAs, o processo de conversão ascendente é indesejável, já que ele reduz significativamente a população do primeiro nível excitado dos íons de Er^{3+} ($^4I_{13/2}$) para uma dada excitação [3].

A aplicação de um material para uso em amplificação óptica depende de diversos fatores, para que o ganho seja alto o suficiente para superar as perdas por propagação. Alguns dos parâmetros que influenciam o desempenho de um amplificador óptico estão mostrados a seguir:

- Concentração de érbio: geralmente, quanto maior a quantidade de érbio, maior será o ganho apresentado pelo amplificador. Entretanto, há um limite para a dopagem de um material, já que existe a possibilidade de formação de pares ou clusters de érbio, que não contribuem no processo de emissão luminescente.
- Seções de choque de emissão e absorção: A seção de choque de absorção reflete a eficiência do bombeio óptico e a seção de choque de emissão é uma medida da probabilidade de emissão estimulada.
- Tempos de vida radiativos e não radiativos: O tempo de vida é inversamente proporcional a taxa de emissão espontânea. Este é um importante parâmetro, e geralmente maiores valores de tempo de vida são desejáveis para que a inversão de população seja mantida. No caso do Er^{3+} , o tempo de vida para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ pode chegar até 15ms.
- Interações íon-íon: as interações íon-íon envolvem vários processos, que geralmente limitam o ganho e ocorrem principalmente em materiais altamente dopados. Nestes casos, pode-se observar quenching na luminescência e dissipação de energia. O processo de conversão ascendente, por exemplo, não é benéfico para um amplificador operando no infravermelho, já que pelo menos um fóton é perdido no processo. A eficiência das interações entre íons depende bastante da composição do material hospedeiro e do processo de fabricação.

Há também parâmetros que são característicos do guiamento no material. Pode-se citar, neste caso:

- Perdas nos guias de onda: Um sinal óptico que se propaga em um guia de onda é atenuado por absorção e/ou espalhamento. O espalhamento ocorre principalmente devido à rugosidade da superfície ou impurezas e inomogeneidades presentes no material. Os próprios íons de terras-raras estão entre os possíveis centros espalhadores e é por isso que geralmente materiais dopados com íons de terras raras geralmente apresentam perdas um pouco superiores às do mesmo material sem dopagem.

- Fatores de sobreposição: para obter maiores valores de ganho é desejável que tanto o sinal quanto o bombeio estejam confinados no guia de onda de forma que seus perfis de intensidade estejam sobrepostos na região do guia dopado com érbio. Desta forma, a área do guia de onda com maior inversão de população coincide para o sinal e o bombeio, permitindo que um maior ganho seja alcançado.

2.16 Teoria da amplificação óptica

Para o correto entendimento e modelamento de dispositivos fotônicos ativos, a análise teórica do processo de amplificação é essencial. Através do ajuste do design e fabricação do guia de onda, é possível controlar as dimensões dos modos ópticos e a densidade de potência no interior do guia, bem como as perdas de espalhamento. A escolha da composição do hospedeiro também determinará as taxas de transições, que atuam na eficiência do amplificador.

A escolha do comprimento de onda de bombeamento também é importante para o desempenho do amplificador. É possível, por exemplo, bombear os íons de Er^{3+} diretamente para o primeiro nível excitado, utilizando um laser de 1480nm. Neste caso, devido à proximidade dos comprimentos de onda de bombeamento ($1,48 \mu\text{m}$) e sinal ($1,53 \mu\text{m}$), os fatores de sobreposição ficam próximos, o que indica que sinal e bombeamento estarão confinados no guia de onda de forma que seus perfis de intensidade estejam sobrepostos na região do guia dopado com érbio, permitindo maior ganho óptico.

Entretanto, é possível excitar os íons de Er^{3+} para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, com um laser de 980nm. Este bombeamento também apresenta diversas vantagens, entre elas:

- Maior seção de choque de absorção do Er^{3+} ao redor de 980 nm;
- Não ocorre emissão estimulada no comprimento de onda de bombeamento;

- É possível usar o itérbio, que ainda apresenta maior seção de choque de absorção em torno de 980 nm. Este atua como doador de energia para os íons de Er^{3+} ;
- Diodos laser de 980 nm são relativamente baratos e encontrados facilmente.

Entretanto existem algumas desvantagens, pois devido à grande diferença entre os comprimentos de onda do sinal e bombeamento, a sobreposição é prejudicada, o que reduz a eficiência do bombeamento. Materiais que apresentem baixa energia de fônons também apresentarão desvantagem, pois nestes materiais, o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{11/2}$ é maior, resultando numa maior probabilidade de transição radiativa e absorção de nível excitado. Isto acarreta em uma menor eficiência em popular o nível metaestável $^4\text{I}_{13/2}$.

A Figura 2.26 mostra as transições dos íons de érbio e itérbio consideradas para o modelamento do ganho óptico nos guias de onda. As populações médias dos níveis do Er^{3+} , $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ e do Yb^{3+} , $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ estão representadas por N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 e N_6 , respectivamente.

Figura 2.26 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. As setas indicam as transições incluídas nas equações de taxas para os cálculos

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 43, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Para um modelamento do comportamento dos guias de onda codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ é necessário levar em consideração a distribuição de intensidade do modo óptico e a distribuição de íons de TR ao longo da área dopada do guia de onda. As integrais de sobreposição envolvendo o perfil de intensidade normalizado e a densidade de população do i -ésimo nível estão mostradas abaixo [3].

$$n_i(z, \lambda) = \iint_{A_w} \psi_{p,s}(x, y) N_i^0(x, y, z) dx dy, \quad i = 1, 2, \quad (2.67)$$

onde A_w é a região ativa do guia de onda com um domínio bidimensional de integração, z é a coordenada longitudinal do guia de onda e $\psi_{p,s}(x, y)$ são os perfis de intensidade normalizados do bombeamento e do sinal, respectivamente e $N_i^0(x, y, z)$ é a densidade de população do i -ésimo nível.

Uma aproximação da Equação (2.67) pode ser realizada, se não forem utilizadas as distribuições transversais sobre a região ativa do guia de onda:

$$n_i(z, \lambda) = \Gamma_{p,s} N_i(z), \quad i=1,2 \quad (2.68)$$

onde $N_i(z)$ é valor médio da densidade de população, e Γ_p e Γ_s são introduzidos para representar os fatores de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeamento e do sinal e são definidos da seguinte maneira:

$$\Gamma_{p,s} = \iint_{A_w} \psi_{p,s}(x, y) f(x, y) dx dy \quad (2.69)$$

onde $f(x, y)$ é a distribuição normalizada de íons de Er^{3+} . No caso de guias de onda homogêneas, considera-se que $f(x, y)$ é igual 1. Neste caso, a sobreposição entre $\psi_{p,s}(x, y)$ e $N_i^0(x, y, z)$ é independente de z e estende-se sobre a área dopada, dependendo apenas de $N_i(z)$.

As equações de taxa no estado estacionário, considerando as transições mostradas na Figura 2.26 estão mostradas abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} = & -W_{12}N_1 - W_{13}N_1 + A_{21}N_1 + W_{21}N_2 + C_{up}N_2^2 - C_{14}N_1N_4 + C_{up}N_3^2 \\ & - C_{14}N_1N_4 = 0 \end{aligned} \quad (2.70)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = W_{12}N_1 - A_{21}N_2 - W_{21}N_2 + A_{32}N_3 - 2C_{up}N_2^2 - 2C_{14}N_1N_4 = 0 \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = W_{13}N_1 - A_{32}N_3 - A_{43}N_4 - 2C_{up}N_3^2 - C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.72)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_{Er} \quad (2.73)$$

$$\frac{\partial N_5}{\partial t} = -W_{56}N_5 + A_{65}N_6 + W_{65}N_6 + C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.74)$$

$$N_5 + N_6 = N_{Yb} \quad (2.75)$$

Nas equações anteriores, A_{ij} representa a taxa radiativa, que pode ser representada por:

$$A_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \quad (2.76)$$

onde τ_{ij} é o tempo de vida entre os níveis i e j , C_{up} é o coeficiente de conversão ascendente, C_{cr} é o coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de érbio e itérbio, C_{14} é o coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+} e N_{ER} e N_{YB} representam as concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente.

As taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeamento, W_{ij} , são dadas através das equações a seguir:

$$\begin{aligned} W_{12/21} = & \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_s)}{A_w \cdot h\nu_s} P_s(z, \nu_s) \Gamma_s + \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_j)}{A_w \cdot h\nu_j} \\ & \times [P_{ASE+}(z, \nu_j) + P_{ASE-}(z, \nu_j)] \Gamma_s \end{aligned} \quad (2.77)$$

$$W_{13} = \frac{\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.78)$$

$$W_{56/65} = \frac{\sigma_{a56/e65}^{Yb}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.79)$$

onde $\sigma_{aij/eij}(\nu_{p,s})$ representa as seções de choque de absorção e emissão dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} entre os níveis i e j nas frequências bombeamento e do sinal, respectivamente. A_w é a área da seção transversal do guia de onda, P_p e P_s são as potências de bombeamento e sinal, respectivamente, ν_p e ν_s são as frequências do bombeamento e sinal, respectivamente e Γ_p e Γ_s são os fatores de sobreposição do bombeamento e sinal, respectivamente.

A evolução do feixe de bombeamento e sinal ao longo do guia de onda podem ser descritas pelas equações a seguir:

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = -\beta P_p(z) - [\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)N_1 + \sigma_{a56}^{Yb}(\nu_p)N_5 - \sigma_{e65}^{Yb}(\nu_p)N_6] \Gamma_p P_p(z) \quad (2.80)$$

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = -\alpha P_s(z) + [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_s)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1] \Gamma_s P_s(z) \quad (2.81)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{ASE\pm}(z, \nu_j)}{dz} = \mp \alpha P_{ASE\pm}(z, \nu_j) \pm [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_j)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1] \Gamma_s P_{ASE\pm}(z, \nu_j) \\ \pm mh\nu_j \Delta\nu_j \sigma_{e21}^{Er}(\nu_j)N_2 \Gamma_s \end{aligned} \quad (2.82)$$

considerando as seguintes condições de contorno:

$$P_p(0) = P_{p0}$$

$$P_s(0) = P_{s0}$$

$$P_{ASE+}(0, \nu_j) = P_{ASE-}(L_w, \nu_j) \quad (j = 1, 2, \dots, M)$$

onde β e α são as perdas por propagação nos comprimentos de onda do bombeamento e do sinal, respectivamente. L_w é o comprimento do guia de onda. P_{p0} e P_{s0} são as potências de entrada do bombeamento e do sinal, respectivamente.

2.17 Nanopartículas semicondutoras

O expressivo progresso na fabricação de estruturas semicondutoras em dimensões nanométricas nas últimas décadas possibilitou o estudo e observação do fenômeno de confinamento quântico em sistemas de duas dimensões (poços quânticos), uma dimensão (fios quânticos), ou apenas pontual (pontos quânticos) bem como as diferentes propriedades ópticas e eletrônicas desses materiais em relação aos mesmos em escala macroscópica [74].

O confinamento quântico altera de forma significativa a interpretação das propriedades ópticas dos materiais semicondutores em escala nanométrica, com a introdução de estados discretos para a estrutura eletrônica, assemelhando-se ao estado eletrônico de átomos e moléculas, ao contrário dos materiais semicondutores macroscópicos para os quais não se aplica a discretização da energia. Os portadores por terem sua movimentação limitada ao interior de uma dimensão reduzida geram um aumento da própria energia cinética. Isto faz com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, o que determina o aumento do „gap” de absorção para energias maiores. De modo simplificado, considerando-se uma partícula isolada e de formato esférico, quanto menor o raio do material (R), maior é o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos. O efeito de tamanho leva a diferentes regimes de confinamento, como pode ser observado na Figura 2.27.

Figura 2.27 – Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento devido ao efeito de tamanho. O tamanho do material aumenta de R1 até R4.

Fonte: Autor

Quando o material semicondutor, em escala nanométrica, absorve luz, o elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução, formando um sistema denominado „éxciton“. Adotando-se o modelo de Bohr para o éxciton, enquanto o elétron se desloca em torno do buraco, ambos transladam na estrutura cristalina da rede semicondutora, formando assim um sistema hidrogenóide. O éxciton é análogo a um átomo de hidrogênio e pode ser comparado ao estado eletrônico menos excitado de um sólido.

Para o cálculo dos estados eletrônicos em *quantum dots* (QDs), vários esquemas têm sido usados com diferentes níveis de sofisticação, mas para QDs de forma aproximadamente esférica; o confinamento quântico tridimensional pode ser explicado suficientemente pelo modelo do movimento da partícula em uma caixa. Assume-se assim que o poço quântico ou QD neste caso é esférico, de raio R , e está embebido em um meio material com energia de banda proibida (“gap”) mais elevada. Isto corresponde a aproximar as diferenças das energias de gap do ponto quântico e do material circundante como uma barreira de potencial de altura infinita. Esta aproximação justifica-se para QDs dispersos num meio material com uma energia de gap muito superior à do semicondutor [75].

Na aproximação de massa efetiva, que é a massa real do objeto revestido das interações entre ele e o meio, Brus e colaboradores [76] demonstraram para NPs semicondutoras que a dependência com o tamanho da energia da primeira transição eletrônica do éxciton (ou o deslocamento do gap da banda com respeito ao valor típico bulk) pode ser calculada, aproximadamente, usando a relação:

$$\Delta E \cong \frac{\pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \quad (2.83)$$

Esta equação é uma aproximação analítica para a primeira transição eletrônica de um éxciton, que pode ser escrita pelo Hamiltoniano hidrogenóide,

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} \quad (2.84)$$

Na equação (2.84), $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, ϵ é a constante dielétrica do meio, e é a carga do elétron, R é o raio da NP, m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e do buraco respectivamente.

Na equação (2.83), o termo Coulombiano desloca o primeiro estado excitado eletrônico para baixas energias, enquanto os termos quânticos deslocam o estado para energias maiores. Conseqüentemente, a primeira transição eletrônica (ou gap da banda) aumenta em energia com a diminuição do diâmetro da partícula, como já dito anteriormente. Isto tem sido confirmado experimentalmente para uma grande variedade de NPs semicondutoras [77].

A relação entre as propriedades ópticas e eletrônicas de NPs semicondutoras, especialmente as constituídas pelo elemento silício, é amplamente investigada, diversos teoremas têm sido modelados e comparados com observações experimentais [78] e, na grande maioria deles, a configuração de estados excitados é dada considerando-se que o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO = *highest occupied molecular orbital*) contém uma lacuna, enquanto o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*) contém um elétron. Assim é possível extrair as energias de emissão e absorção e, através de suas diferenças, calcular o desvio Stokes ou Frank-Condon resultante da relaxação de rede induzida pela excitação eletrônica [78]. Sendo assim, é possível afirmar que, de um modo aproximado, o gap óptico ("*bandgap*") corresponde diretamente às diferenças de energia entre o LUMO e o HOMO como exemplifica a Figura 2.28. É importante notar também que na Figura 2.28 o aumento do tamanho das NPs desfavorece o confinamento quântico.

Figura 2.28 – (a) Evolução dos estados energéticos para quatro diferentes diâmetros de NPs de Si, (b) Variação de HOMO e LUMO em relação ao diâmetro. As bandas referentes ao silício bulk estão representadas pelas linhas tracejadas, para comparação.

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

A Figura 2.29 mostra resultados referentes a relevantes estudos teóricos e experimentais sobre o gap óptico em função da dimensão de NP de Si realizado nos últimos anos.

Figura 2.29 – Comparação do gap óptico em função do diâmetro de NPs de Si obtido experimentalmente e teoricamente por Furukawa e Miyasato [2], Ogut et al. [3], Vasiliev et al. [4], Garoufalis et al. [5] e Ossicini et al. [6]

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

Apesar do grande número de trabalhos envolvendo excitação de NPs de Si, alguns aspectos ainda não estão totalmente claros. Questões como efeito de superfície, em particular oxidação, dopagem e estrutura da rede ainda são

alvos de cálculos teóricos e observações experimentais. Nos subcapítulos a seguir é apresentado um pequeno resumo dos estudos mais expressivos encontrados na literatura.

2.17.1 Efeitos de superfície em nanopartículas de Si hidrogenadas:

Para se avaliar os efeitos de superfície de NPs de Si, a maioria dos estudos teóricos a respeito consideram um sistema com NPs de Si dentro de uma célula cúbica livre de interação com as outras NPs de Si. A passivação da superfície de cada NPs pode ser realizada com átomos de hidrogênio localizados ao longo das direções cristalográficas idênticas a do silício bulk em distâncias baseadas na molécula de SiH_4 . As mudanças na simetria e a distorção que o par elétron lacuna (éxciton) causa na estrutura atômica do material é levada em consideração. Estudos revelam que fora o decréscimo da energia de gap com o aumento da dimensão das partículas, a excitação de um par elétron lacuna causa redução da energia de gap em relação ao par não excitado, ou seja, a absorção de radiação pela NP que tem sua configuração eletrônica em um estado de menor energia induz a transição entre níveis HOMO e LUMO; tal transição é seguida por relaxação da estrutura eletrônica que acarreta na diminuição da energia entre níveis HOMO e LUMO, o que explica o deslocamento Stokes observado em trabalhos experimentais. A Tabela 2.3 mostra que quanto menor for a NP de Si hidrogenada, maior será a diferença entre a absorção e emissão.

Tabela 2.3 – Valores das energias de absorção e emissão calculados via método Δ – SCF para NP de Si hidrogenadas.

NP de Si	Absorção (eV)	Emissão (eV)
Si_1H_4	8,76	0,38
Si_5H_{12}	6,09	0,42
$\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$	4,81	0,41
$\text{Si}_{29}\text{H}_{36}$	3,65	2,29
$\text{Si}_{35}\text{H}_{36}$	3,56	2,64

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

2.17.2 Efeitos de superfície em nanopartículas de Si oxidadas:

Trabalhos recentes relatam evidências de que mudanças superficiais em NPs de Si expostas à oxigênio causam mudanças significativas nas propriedades optoeletrônicas das mesmas. A análise teórica computacional de tal fenômeno é realizada considerando-se condições similares às descritas para NP de Si hydrogenadas, porém considera-se a passivação realizada por oxidação do tipo *back – bond* (Si-O), ponte (Si>O) ou dupla ligação (Si=O). A mudança mais significativa em comparação às NPs hydrogenadas refere-se a distorção na rede induzida pela excitação de um par elétron-lacuna que é menor, alterando as propriedades eletrônicas e ópticas. A Tabela 2.4 mostra valores de energia de gap e de deslocamento stokes obtidas via método Δ – SCF para NP de Si oxidadas do tipo ponte e dupla ligação.

Tabela 2.4 – Valores das energias de absorção, emissão e deslocamento Stokes calculados via método Δ – SCF para NP de Si oxidadas.

NP de Si	Absorção (eV)	Emissão (eV)	Deslocamento Stokes (eV)
Si ₁₀ H ₁₄ =O	2,79	1,09	1,70
Si ₁₀ H ₁₄ >O	4,03	0,13	3,90
Si ₂₉ H ₃₄ =O	2,82	1,17	1,65
Si ₂₉ H ₃₄ >O	3,29	3,01	0,28

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

A dupla ligação (Si=O) aparenta ser a mais independente do tamanho da NP. Este tipo de ligação cria estados localizados dentro do gap que não são afetados pelo confinamento quântico [79]. A Figura 2.30 (a) mostra o espectro de absorção e emissão para NPs oxidadas e hydrogenadas calculado via método MBPT [80] onde, diferentemente do método Δ – SCF, são considerados efeitos de campo local e a força de oscilador para cada transição. É notado um comportamento similar das curvas para os três casos estudados, porém, para a NP de Si com oxidação do tipo ponte (Si₁₀H₁₄>O) aparece um

pico excitônico na curva de emissão em torno de 1,5 eV graças à força de oscilador da transição relacionada. Já a Figura 2.30 (b) mostra o espectro de absorção e emissão para NPs embebidas em sílica onde um pico de emissão aparece no mesmo local do espectro da Figura 2.30 (a) para $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}>\text{O}$, sugerindo que a presença de ligações do tipo ponte na superfície de NPs de Si e a relativa deformação localizada em volta das ligações Si-O-Si são a causa para o comportamento espectral da curva de emissão.

Figura 2.30 – (a) Emissão (linhas sólidas) e absorção (linhas tracejadas): parte imaginária da função dielétrica para três tipos de NPs de Si, $\text{Si}_{10}\text{H}_{16}$ (topo), $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}=\text{O}$ (meio) e $\text{Si}_{10}\text{H}_{14}>\text{O}$ (base). (b) Resultados experimentais de emissão (curva vermelha) e absorção (curva preta) de NPs de Si embebidas em matriz de sílica.

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

Então para as NPs de Si passivadas via oxidação o confinamento quântico ocorre assim como em NPs hidrogenadas, porém as transições relativas são menos evidentes e os efeitos de emissão/absorção óptica menos intensos. É importante salientar que a diminuição da energia de gap permite a excitação de tais partículas com radiação de menor frequência.

2.17.3 Efeitos da dopagem e codopagem em nanopartículas de Si:

O efeito da dopagem por impurezas pertencentes aos grupos III (boro e alumínio), IV (carbono e germânio) e V (nitrogênio e fósforo) da tabela periódica são tão investigadas quanto os efeitos de superfície, dado que podem acarretar em efeitos como mudança da energia de gap e da taxa de recombinação radiativa, trazendo maior versatilidade para sistemas contendo NPs de Si. Para todas as impurezas consideradas, as transições de menor energia ocorrem em energias menores do que as mesmas transições em correspondentes NPs de Si não dopadas. O espectro de absorção de NPs de Si dopadas de tamanhos maiores exibe características típicas de materiais de gap indireto. Os efeitos da dopagem e codopagem de NPs de Si foram inicialmente estudados por Fuji et al [81], trabalhos teóricos e experimentais posteriores chegaram a conclusão de que o arranjo estrutural mais estável quimicamente é aquele onde as impurezas encontram-se em posições atômicas exatamente abaixo da superfície da NP [82–84]. A Figura 2.31 apresenta o diagrama de níveis de energia calculado para um sistema formado por NPs formadas por $\text{Si}_{33}\text{BPH}_{36}$ onde os níveis HOMO, LUMO, HOMO-1 e LUMO+1 são descritos. A presença de impureza aceitadora e/ou doadora de carga diminui a energia de gap de 3,51 eV (NP pura) para 2,86 eV (NP dopada). Em princípio, é possível através de codopagem, deslocar a energia de gap para níveis menores do que a energia de gap do silício bulk, como já foi observado experimentalmente por Fuji et al [85].

Figura 2.31 – Diagrama de níveis de energia de NPs formadas por $\text{Si}_{33}\text{BPH}_{36}$.

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

2.17.4 Efeitos da estrutura química em nanopartículas de Si:

Existem alguns trabalhos teóricos na literatura que abordam as propriedades de NP de Si com estrutura cristalina e amorfa em matriz de sílica [86,87]. A Tabela 2.5 mostra os resultados obtidos por diferentes metodologias (cálculo funcional de densidade pseudopotencial – DFT, aproximação GW e equação de Bethe-Salpeter – BSE) obtidos para diferentes tipos de NPs com estrutura cristalina e amorfa:

- NP formada por 10 átomos de Si em matriz de sílica ($\text{Si}_{10}/\text{SiO}_2$).
- NP formada por sílica pura (SiO_2).
- NP com superfície passivada por hidrogênio ($\text{Si}_{10}\text{-H}$)
- NP com superfície passivada por hidrogênio e oxigênio ($\text{Si}_{10}\text{-OH}$)

Tabela 2.5 – Valores de energia de gap obtidos por diferentes metodologias para NPs amorfas e cristalinas com diferentes composições

Sistema	SiO_2	$\text{Si}_{10}/\text{SiO}_2$	$\text{Si}_{10}\text{-OH}$	$\text{Si}_{10}\text{-H}$
Cristalino	5,44 eV	1,77 eV	1,60 eV	4,66 eV
Amorfo	5,40 eV	1,41 eV	1,55 eV	1,87 eV

Fonte: Lorenzo Pavesi, Rasit Turan, **Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Application**, Wiley-VCH, Germany, 2010.

É observado de antemão uma redução da energia de gap quando comparados os sistemas amorfos e cristalinos de NPs constituídas por $\text{Si}_{10}/\text{SiO}_2$ e $\text{Si}_{10}\text{-OH}$ e em relação aos demais. Tal observação já foi reportada em outros trabalhos [86,88–92]. O único caso onde os efeitos de amorfização foram mais acentuados foi o $\text{Si}_{10}\text{-H}$.

2.18 Considerações no uso do silício para dispositivos fotônicos

Dentre os vários materiais semicondutores estudados para fabricação de amplificadores e lasers, o silício é um dos mais almejados, pois é o mais

compatível com processos de semicondutor metal-óxido (CMOS) e o mais adequado para integração com dispositivos microeletrônicos [93]. Entretanto este material não apresenta algumas propriedades físicas necessárias para o fenômeno de amplificação óptica. O silício é um elemento semicondutor de band-gap indireto, como consequência, a probabilidade de recombinações radiativas é baixa, o que acarreta em um longo tempo de vida, da ordem de alguns milisegundos. Um par elétron-lacuna tem que esperar um certo tempo, na ordem de milisegundos, para se recombinar radiativamente. Neste intervalo de tempo os portadores movimentam-se em um volume da ordem de $10 \mu\text{m}^3$. Se os portadores encontrarem um defeito ou um centro de aprisionamento, podem recombinar-se não radiativamente, com tempos de vida da ordem de alguns nanossegundos. Tal fenômeno acarreta em baixa eficiência quântica. Esta é a razão de o silício ser considerado um material com baixa luminescência, por conta das rápidas recombinações não radiativas que depletam os portadores excitados.

O fenômeno não radiativo de recombinação Auger pode ocorrer sempre que houver mais de um portador excitado, que recombina-se transferindo seu excesso de energia para outro portador. Tal fenômeno é diretamente proporcional ao número total de portadores excitados e inversamente proporcional ao band-gap de energia. Outro importante fenômeno é o mecanismo de absorção de portador livre no qual portadores excitados podem absorver fótons. Tal fenômeno ocorre principalmente em silício altamente dopado.

O diagrama de energia simplificado do Si da Figura 2.32 exhibe as transições energéticas mais relevantes.

Figura 2.32 – Diagrama de energia simplificado do silício

Fonte: Nobuyoshi Koshida, Device **Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures**, Tokyo, Springer, 2009.

Muitos estudos têm sido realizados ao longo dos anos para se reduzir esta limitação do silício. Técnicas como resfriamento, introdução de impurezas, uso de super redes, ligas Ge-Si e confinamento espacial de portadores são as mais exploradas [30,78,94,95].

2.19 Interação de nanopartículas de silício com íons de terras raras.

As transições radiativas na camada interna 4f dos íons Er^{3+} são exploradas em fibras amplificadoras dopadas com érbio (EDFA) que é o sistema amplificador óptico que revolucionou a tecnologia de comunicação óptica. Na década de 90 muitos experimentos foram realizados com o objetivo de se obter uma fonte de luz confiável usando o íon Er^{3+} , em 1535 nm, por processo de transferência de energia originada de pares elétron-lacuna injetados eletricamente em uma junção P-N de silício. O principal problema associado com o íon de Er^{3+} no silício é a transferência contrária de energia (*backtransfer*) do íon de Er^{3+} para a matriz de silício, que causa diminuição da eficiência de emissão. Isto ocorre porque, ao se dopar o silício com íons de Er^{3+} , surge um nível no band-gap do silício que é ressonante com os níveis do Er^{3+} . Foi então concluído que, para reduzir o processo de transferência contrária de energia, é necessário aumentar o *band-gap* do hospedeiro ou

matriz onde o íon de Er^{3+} se encontra, dado que isto pode diminuir o nível de ressonância entre o Si e o Er^{3+} . Foram então feitos estudos com matrizes de óxido de silício com e sem NPs de silício e foi constatado que NPs de silício são excelentes sintetizadores para a luminescência de íons de Er^{3+} , com eficiência que pode superar 70% e tempos de transferência da ordem de $1\mu\text{s}$. A figura 2.33 mostra de modo simplificado o fenômeno de transferência de energia entre NPs de Si e íons de Er^{3+} .

Figura 2.33 – Esquema de distribuição de íons de Er^{3+} (esferas vermelhas) e NPs de silício (esferas verdes). Os anéis pontilhados em volta da NP de Si mostram o volume de interação entre íons de Er^{3+} e NPs de silício. Os íons de Er^{3+} fora deste volume não interagem com as NPs de silício.

Fonte: Nobuyoshi Koshida, **Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures**, Tokyo, Springer, 2009.

Já a Figura 2.34 ilustra os vários mecanismos existentes no sistema formado por íons de Er^{3+} e NPs de Si. Na imagem temos que:

- O íon Er^{3+} pode ser excitado por transferência de energia com a NP de Si fotoexcitada. A eficiência de geração de luz em 1535nm por absorção direta de energia pela NP de Si é dada pela seção de choque de excitação Er^{3+} (σ_{exc}).
- A absorção direta do íon Er^{3+} , com ou sem mediação da NP de Si, seguida de emissão do íon Er^{3+} é dada pelas seções de choque de absorção (σ_{abs}) e de emissão (σ_{em}), respectivamente.
- Quando a taxa de excitação é alta, outros processos surgem e competem com os demais, são eles a recombinação Auger e absorção de portador

excitado. Esses efeitos reduzem a excitação dada NP de Si, acarretando em diminuição do σ_{exc} do íon de Er^{3+} .

Figura 2.34 – Diagrama de processos de excitação do íon de Er^{3+} por meio de NPs de silício, com as seções de choque mencionadas e os níveis de energia do íon de Er^{3+} .

Fonte: Nobuyoshi Koshida, **Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures**, Tokyo, Springer, 2009.

Existem inúmeros estudos com o objetivo de otimizar os sistemas com íons de Er^{3+} e NPs de silício [30]. Ainda existem incertezas e debates sobre os melhores parâmetros (densidade de NPs e íons de Er^{3+} , matriz, excitação transversal, WDM, etc) deste sistema em dispositivos guias de onda.

Devemos ainda lembrar que partículas maiores do que 5nm apresentam baixo confinamento quântico (a taxa de recombinação entre éxcitons é pequena) e suas energias de bandgap não diferem muito do bulk silício (1,12 eV); esse baixo confinamento contribui para aumentar a probabilidade da transferência de energia para Er^{3+} vizinho.

O grupo já reportou trabalhos de vidros de matriz BGO dopados com TRs contendo NPs de silício [22]. Foi observado aumento da luminescência nas regiões do visível e no infravermelho do érbio (Figura 2.37) nas amostras contendo nanopartículas de silício com tamanho médio de 5 nm (Figura 2.35 e Figura 2.36) dopadas com érbio. Tal resultado incentivou o trabalho em questão.

Figura 2.35 – Micrografias da amostra GB dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

Fonte: Da Silva, Diego . ET AL, **Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions**, Appl. Phys. B. v.106, i. 4, p. 1015-1018, 2012.

Figura 2.36 – Distribuição de tamanhos das NPs da amostra GB dopada com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de Si tratada termicamente durante 3 horas.

Fonte: Da Silva, Diego . ET AL, **Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions**, Appl. Phys. B. v.106, i. 4, p. 1015-1018, 2012.

Figura 2.37 – Espectro de emissão do sistema GB preparado com 0,5% de Er_2O_3 e 0,2% de silício submetido a diferentes períodos de tratamento térmico.

Fonte: Da Silva, Diego . ET AL, **Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions**, Appl. Phys. B. v.106, i. 4, p. 1015-1018, 2012.

NPs de Si já foram obtidas por diversas técnicas como tratamento térmico de óxido rico em Si obtidos por PVD ou CVD, corrosão eletroquímica, processo assistido à laser, e síntese de solução [30]. Dentre os métodos mais adequados para a análise estrutural das NPs de Si destacam-se a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Conhecendo-se os picos de Raman do Si cristalino, podemos atribuir seu comportamento (deslocamento no espectro, formato, etc) com o tamanho das NPs através de cálculos teóricos [30]. As Figura 2.38 e Figura 2.39 mostram resultados das duas técnicas para amostras de filme fino de óxido de Si e de nitreto de Si, ambos contendo NPs. Os resultados da simulação teórica do espectro de micro-Raman fornecem dados que estão de acordo com as imagens de MET.

Figura 2.38 – Espectro de micro-Raman de (a) NPs de Si contidas em filme fino de SiO_2 tratado à 1100 °C por 1 hora (linha sólida), simulação teórica assume um tamanho médio de cristal de 6 nm (linhas pontilhadas). (b) NPs de Si contidas em filme fino de Si_3N_4 tratado à 1100 °C por 10 minutos (linha sólida), simulação teórica assume um tamanho médio de cristal de 2 nm (linhas pontilhadas).

Fonte: Nobuyoshi Koshida, Device **Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures**, Tokyo, Springer, 2009.

Figura 2.39 – Imagem de MET:(a) NPs de Si com tamanho médio de 6nm contidas em filme fino de SiO_2 tratado à 1100 °C por 1 hora, (b)NPs de Si com tamanho médio de 2 nm em filme fino de Si_3N_4 tratado à 1100 °C por 10 minutos.

Fonte: Nobuyoshi Koshida, Device **Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures**, Tokyo, Springer, 2009.

2.20 Fabricação do filme BGO contendo NPs de silício:

Para a obtenção de filmes finos com formação de NPs semicondutoras foi realizada a deposição simultânea do alvo da matriz (BGO) e um alvo de Si com alta pureza, utilizando-se o sistema de deposição por *co-sputtering*. Os detalhes e parâmetros utilizados no processo de deposição serão abordados com detalhes no capítulo de materiais e métodos.

Ao depositarmos o filme, inicialmente temos um filme homogêneo rico em Si. A separação de fase com formação das NPs ou clusters de silício se dá por meio de tratamento térmico, onde os parâmetros como tempo, temperatura determinam a distribuição de tamanho e a dispersão das partículas. É provável que boa parte do Si permaneça na matriz e não forme NPs, como acontece com outros sistemas, como os formados por filmes de sílica. É provável também que as nanopartículas formadas possuam uma estrutura do tipo núcleo-casca, onde o núcleo é constituído por silício de Si cercado por uma camada ou casca de alguns ângstrons, de espessura constituída de óxido de Si. A Figura 2.41 ilustra o processo de formação das NPs de Si.

Figura 2.41 – Etapas da deposição de filme contendo NPs de silício. (a) Filme rico em silício após a deposição, (b) Filme após tratamento térmico, contendo partículas de silício, (c) Estrutura núcleo-casca da NP de Si.

Fonte: Autor

3. Materiais e métodos

3.2 Produção dos alvos:

A primeira etapa do trabalho baseou-se na produção de alvos cerâmicos, pois foi observado em trabalhos anteriores, que a utilização de

alvos vítreos era inviável [3]. Inicialmente foram estabelecidos os procedimentos para a fabricação destes alvos, para em seguida realizarmos a produção dos filmes finos.

Para a produção do alvo referente à matriz (BGO), foi escolhida a composição 41,6 Bi_2O_3 – 58,4 GeO_2 (% em peso), pelos motivos já expostos anteriormente sobre trabalhos anteriores realizados pelo grupo LTMFO da Faculdade de Tecnologia de São Paulo [22,24]. A figura 3.1 mostra o processo de fabricação dos alvos cerâmicos. Parâmetros como o tempo e a temperatura de sinterização (3 horas, 690°C) foram escolhidos de forma a garantir a estabilidade do alvo.

Foram feitas pequenas pastilhas de Er_2O_3 e Yb_2O_3 utilizando-se metodologia similar ao alvo BGO.

O alvo de silício e Yb_2O_3 foram obtidos comercialmente, com 99,999% de pureza e dimensões similares as alvo BGO.

A imagem da Figura 3.1 mostra os procedimentos de confecção do alvo BGO.

Figura 3.1 Processos de fabricação dos alvos cerâmicos (a), reagentes constituintes do alvo no molde antes da prensagem (b) alvo cerâmico após o tratamento térmico de sinterização (c).

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 96, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

3.2 Deposição dos filmes finos

A deposição dos filmes finos de germanato foi realizada com um equipamento de RF "*Magnetron Sputtering*" (Modelo PV-300 – Projetado pela empresa PrestVácuo), instalado no LTMFO, na FATEC-SP (Figura 3.2 e Figura 3.3).

Figura 3.2 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 97, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Figura 3.3 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 97, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A Figura 3.4 apresenta o interior da câmara onde ocorreram as deposições dos filmes de germanato.

Figura 3.4 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos.** p. 108, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os elementos numerados na Figura 3.4 são:

1. **Porta amostra:** acomoda 4 lâminas de silício de 3 polegadas. O porta amostra está acoplado a uma haste giratória, para promover maior uniformidade na deposição e reduzir o efeito de sombras.
2. **Medidor de espessura:** é um sistema com um cristal de quartzo que possibilita a medição da espessura do filme depositado "*in-situ*" tendo como base a densidade do material.
3. **Anteparo ("*Shutter*"):** elemento móvel que controla a quantidade de material ejetado do alvo direcionado ao substrato. Na Figura 3.4 o anteparo está totalmente fechado, esta posição impossibilita a chegada de material ao substrato. Durante a deposição o anteparo permanece totalmente aberto. Cada porta alvo possui seu próprio anteparo.
4. **Porta alvo 1:** acomoda um dos alvos utilizados neste trabalho.
5. **Porta alvo 2:** acomoda um segundo alvo para co-deposição (deposição simultânea de dois materiais).

Os filmes de BGO foram depositados pela técnica de RF "*magnetron sputtering*" onde é induzido um campo magnético de radiofrequência, tipicamente 13,56 MHz, entre o catodo (onde estão os alvos) e o anodo (onde estão os substratos por onde o filme será depositado). Os filmes utilizados para as caracterizações de transmitância e emissão óptica foram depositados sobre substratos quadrados de vidro óptico com dimensão de (1,5 x 1,5) cm². Para as outras análises, foram utilizados substratos de Si (lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 Ω .cm e 3 pol. de diâmetro).

Para a escolha dos parâmetros para a deposição dos filmes por sputtering, foram realizados diversos processos (em substrato de vidro) variando-se parâmetros como potência RF nos eletrodos, pressão de trabalho e tempo de deposição, para em seguida elencar-se através de caracterização óptica e simulação matemática, os melhores parâmetros a serem seguidos para confecção dos guias de onda em lâmina de silício.

Os melhores filmes BGO dopados com érbio, codopados com Er³⁺/Yb³⁺, com e sem NPs de silício obtidos tem seus parâmetros exibidos no capítulo posterior.

3.3 Deposição de filmes finos de matriz BGO contendo Er³⁺, Er³⁺/Yb³⁺ com e sem NPs de Si

O preparo de filmes finos de germanato fez uso da deposição simultânea por *sputtering* utilizando: alvo de germanato (2,0" de diâmetro), alvo de óxido de érbio (Er₂O₃) (2,0" de diâmetro), alvo de óxido de itérbio (Yb₂O₃) (2,0" de diâmetro), alvo de silício (2,0" de diâmetro) e um conjunto com pastilhas de óxido de érbio (Er₂O₃) (1,0 cm de diâmetro) e óxido de itérbio (1,0 cm de diâmetro). A Figura 3.5 mostra a disposição dos alvos e pastilhas nos eletrodos do sputtering para a fabricação de cada filme.

Um *shutter* (anteparo) com orifícios foi utilizado para diminuir as concentrações de TRs do filme depositado. Para o filme dopado com érbio (BGOEr) alguns orifícios do anteparo foram obstruídos de modo a se obter uma

concentração razoavelmente igual de érbio em todos os filmes e garantir a reprodutibilidade. Foi utilizada 70 W de potência no eletrodo 1 para todos os filmes e 9W de potência no eletrodo 2 para todos os filmes exceto para o BGOErSi2, onde foi utilizado 18W com eletrodo ligado e desligado de uma em uma hora, como mostra a Figura 3.6. Foram feitos filmes usando diferentes concentrações para a codopagem $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com e sem NPs de Si, como pode ser visto na Figura 3.5. Isto pode ser obtido por meio da alteração da configuração dos alvos, que deslocou as pastilhas de TRs para o mesmo eletrodo da matriz, no qual é aplicada potência mais alta. A reprodutibilidade é obtida através da manutenção das seguintes variáveis: quantidade de pastilhas, potência RF e disposição das pastilhas sobre os alvos.

Figura 3.5 – Disposição dos alvos e pastilhas nos eletrodos do sputtering para fabricação dos filmes apresentados nesse trabalho.

filme	eletrodo 1	eletrodo 2
BGOEr	matriz BGO →	
BGOErYb	matriz BGO →	
BGOErSi BGOErSi2	matriz BGO →	
BGOErYbSi	matriz BGO →	
BGOErYb2	 pastilha de Er_2O_3 pastilha de Yb_2O_3	
BGOErYbSi2	 pastilha de Er_2O_3 pastilha de Yb_2O_3	

Fonte: Autor

Figura 3.6 – Diagrama de potência em função do tempo no eletrodo do alvo de silício no sputtering – RF dos filmes BGOErSi e BGOErSi2

Fonte: Autor

Para estes filmes, também foi realizado tratamento térmico após a deposição para alívio de tensões, aumento de transparência e incorporação dos íons de terra rara na forma trivalente e nucleação das NPs de Si

3.4 Processos de fabricação dos guias de onda ópticos

Para a fabricação dos guias de onda de germanato foram utilizados como substratos, lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (1 0 0), resistividade de 10 a 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ e 75 mm de diâmetro. A descrição de cada uma das etapas de processo é mostrada a seguir.

Figura 3.7 – Etapas de produção das guias de onda “pedestal”

Fonte: Autor

3.4.1 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. Estando presentes na superfície da lâmina durante os processos que envolvem alta temperatura, 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 da fabricação de dispositivos ópticos ou circuitos integrados. A limpeza química consiste na imersão das lâminas em soluções químicas padronizadas na seguinte sequência [3,45].

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 ficam completamente secas devido ao efeito hidrofóbico do Si e, ao término desta etapa, 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" e promovem a remoção de íons metálicos através de reações de complexação e a oxidação da superfície.

3.4.2 Oxidação térmica úmida

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 e a

obtenção da camada de isolamento dos guias ópticos. 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.

O processo de crescimento térmico de SiO_2 foi realizado em um forno convencional da Thermo Systems nas condições mostradas na Tabela 3.1, já utilizadas em trabalho anterior [3,45].

Tabela 3.1 – Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO_2 térmico

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

Fonte: Autor

3.4.3 Deposição de Cromo como máscara de corrosão

Para a fabricação dos guias tipo pedestal, um filme fino de cromo foi depositado por RF-sputtering sobre a lâmina oxidada. Este filme servirá como máscara para a corrosão do óxido de silício e é necessária pois o fotorresiste utilizado na fotolitografia também é atacado durante o processo posterior de corrosão por plasma.

3.4.4 Litografia óptica

A definição dos guias ópticos sobre o óxido de silício (nos guias tipo pedestal) foi realizada por um processo litográfico óptico convencional no Laboratório de Sistemas Integráveis e no Laboratório de Microeletrônica da USP (LSI/LME-EPUSP).

Nesta etapa a lâmina é recoberta por um fotorresiste positivo. Neste trabalho foi utilizado o fotorresiste industrializado AZ[®]1518da AZ[®] Eletronic Materials. Após a deposição do fotorresiste é feita a pré-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, depolimerizando a região exposta (fotorresiste positivo) ou polimerizando esta região (fotorresiste negativo). Após colocarmos a lâmina com o fotorresiste sensibilizado na solução reveladora, este é removido, expondo as regiões da lâmina onde será feita a corrosão do cromo. Nesta etapa o padrão da máscara foi transferido para o fotorresiste, possibilitando a construção das estruturas nas etapas subsequentes.

É muito importante certificar-se de que não haja 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.

3.4.5Deposição do Fotorresiste

Na construção de guias do tipo pedestal, os processos litográficos fizeram uso do fotorresiste AZ[®] 1518, seguindo os seguintes passos [3]:

- 1) Secagem com álcool isopropílico por 20 s a 3000 rpm no "*spinner*";
- 2) Aplicação de promotor de aderência hexametildissilazana (HMDS) por 20 s a 3000 rpm no "*spinner*";
- 3) Aplicação do fotorresiste por 30 s a 3000 rpm no "*spinner*";
- 4) Pré-cura de 20 min na temperatura de 80 °C;
- 5) Exposição à luz ultravioleta por 10 s;
- 6) Cura de 30 minutos à 100 °C;
- 7) Revelação do fotorresiste por 1 min (solução reveladora AZ 351 *Developer*);

A máscara litográfica utilizada na fabricação de guias pedestal 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 utilizada na obtenção dos guias pedestal é mostrado na Figura 3.8. Esta máscara possui vários conjuntos de linhas com larguras de 1 à 100 μm .

Figura 3.8 - "Layout" da máscara utilizada para a fabricação dos guias de onda do tipo "pedestal".

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 98, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Os parâmetros do processo de litografia (deposição do resiste, exposição e revelação) foram ajustados de modo a obter-se uma resolução de 1 μm nas estruturas contidas no padrão de guias de ondas. Os padrões de linhas com larguras de 1 e 2 μm servem para verificar a qualidade do processo de revelação do resiste após a exposição.

A Figura 3.9 mostra uma imagem de MEV de um filme PbO-GeO_2 já estudado pelo grupo, observada após a revelação dos padrões de guias de ondas.

Figura 3.9 Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 109, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

3.4.6 Corrosão do SiO_2

Uma corrosão parcial da camada de óxido de silício deve ser realizada antes da deposição do filme amorfo.

Neste trabalho foi empregada a corrosão por plasma para definir os guias de onda. A corrosão 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.

3.4.7 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 fisicamente e 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.

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 Microeletrônica (LME) 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 3.10. 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 3.10 – Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos.** p. 109, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

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.

Na Figura 3.11 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 3.11 – Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).

Fonte: Site de LME – USP (<http://www.lme.usp.br/infra-estrutura.php>)

A Tabela 3.2 mostra os parâmetros de processo utilizados para a corrosão do SiO_2 , na obtenção de guias do tipo pedestal. Após o processo de corrosão, a amostra era rapidamente mergulhada em uma solução de ácido nítrico com o objetivo de diminuir a rugosidade do filme. A máscara de cromo foi removida por uma solução de nitrato cérico amoniacal.

Tabela 3.2 – Processos de corrosão de SiO_2 por plasma, utilizada nos guias tipo pedestal

Parâmetro	Condição
Pressão de Trabalho (mTorr)	50
Potência (W)	50
Gás	$\text{CHF}_3 + \text{O}_2$
Fluxo de gás (sccm)	40 (CHF_3), 40 (O_2)
Tempo de corrosão (min)	~90

Fonte: Autor

3.5 Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos filmes finos foram usadas as seguintes técnicas de caracterização: difração de raios-x, perfilometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS), espectrometria de transmitância, espectrometria Raman e emissão óptica. Uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.5.1 Perfilometria

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.

As espessuras tiveram que ser medidas para comparação com o resultado de espessura obtido pelo método proposto por Swanepoel e para uso nas simulações teóricas dos guias de onda.

3.5.2 Difração de raios-x

Esta técnica é realizada para determinar parâmetros cristalográficos e a estrutura cristalina, como é mostrado na Figura 3.12. O resultado da varredura fica registrado na forma de um diagrama de intensidade *versus* ângulo de varredura (I *versus* 2θ).

Figura 3.12 – Desenho esquemático da Difração de Raios-X

Fonte: V.D. Del Cacho, **Produção e Caracterização de Guias de Onda de Telureto e Germanato para Aplicações em Optoeletrônica**, p.83, 2010. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A difração de Raios-X foi realizada no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Miniflex II, aplicando uma radiação característica de $\text{Cu } K\alpha$ 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.

3.5.3 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 trans-codificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz à qual estamos habitualmente acostumados.

As análises de MEV foram feitas no equipamento Nova NanoSEM da FeiCompany no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP) e no equipamento JCM 6000 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP. 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.

3.5.4 Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS-NIR

Um espectrômetro de luz ultravioleta e visível foi utilizado para obter o espectro de transmitância/absorbância dos filmes vítreos, sendo a transmitância tomada como a medida da fração da luz que atravessa um sólido.

A transmitância foi medida no espectrômetro Ocean Optics, mostrado na Figura 3.13. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do LTMFO da FATEC-SP e foi realizada para verificar os espectros de transmitância.

Figura 3.13 – Espectrômetro OceanOptics usado nas medidas de transmitância.

Fonte: Autor

3.5.5 Emissão óptica nas regiões do Visível e do Infravermelho

Para verificar a incorporação dos íons de TR nos filmes finos, medidas de luminescência foram realizadas no LTMFO. Para tanto o filme é excitado por um laser de 980nm, com 200mW de potência. O sinal é focalizado em um monocromador ligado a um fotodiodo de Germânio com sistema de resfriamento eletrônico para aumentar a relação sinal-ruído (para as medidas no infravermelho) ou a uma fotomultiplicadora (para as medidas na região do Visível). O fotodiodo/fotomultiplicadora é ligado a um amplificador “*lock-in*” e um computador, para o processamento do sinal. A Figura 3.14 mostra o arranjo experimental utilizado.

Figura 3.14 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora.

Fonte: Autor

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HR-TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

O microscópio Eletrônico de Transmissão foi utilizado para a verificação da nucleação das NPs semicondutoras nos filmes e sua morfologia. Os microscópios utilizados neste trabalho são o (HRTEM, JEM 3010 URP, 300kV), que pertence ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), e o (Philips CM200, 200 kV), pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP (IFUSP).

O equipamento permitiu também a análise da composição química em regiões selecionadas de amostra vítrea de mesma composição que o filme, através de um detector EDS, acoplado ao referido microscópio.

Na preparação das amostras para a análise de HR-TEM, o filme é retirado do substrato com auxílio de uma ponta de quartzo. Geralmente obtém-se um pó fino, que é disperso em água e posteriormente depositado na tela de cobre para a análise no microscópio. Os procedimentos descritos já foram utilizados em trabalhos anteriores realizados pelo grupo.

3.5.7 Espectroscopia Raman

É uma técnica Fotônica que permite a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos em poucos segundos. Sua análise se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz permite pequenas trocas de frequência específicas do material que está sendo analisado.

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Raman HORIBA JOBIN YVON modelo LabRAM HR 800 que pertence ao laboratório de espectrometria Raman do departamento de físico-química da UNESP Araraquara. A medida foi realizada com o auxílio de um laser de He-Ne em 632,81 nm munido de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. Os espectros foram obtidos na região de 100 a 2000 cm^{-1} , com um “hole” de 100 μm , tempo de 50s e 2 ciclos.

3.5.8 Espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS)

O método de espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS) é um método analítico que determina a estrutura de sistemas de partículas com um tamanho ou formato médios [99,100]. A análise ocorre conforme passamos a descrever. Um feixe paralelo, polarizado e monocromático de raios-X atravessa a amostra com um pequeno ângulo de incidência (tipicamente de 0,1 a 10°), e interage com a matéria (elétrons que constituem seus átomos e moléculas). Os raios-x espalhados elasticamente formam um padrão de espalhamento que é detectado por um detector situado atrás da amostra e perpendicular à direção do feixe primário que inicialmente atinge a amostra, como mostra a Figura 3.15. O padrão de espalhamento contém informações sobre inomogeneidades em escala nanométrica na amostra.

Figura 3.15 – Ilustração do método de espalhamento de raio X a baixo ângulo (SAXS)

Fonte: autor

Na análise, deve-se separar a intensidade de radiação espalhada mais externa da intensidade da radiação do feixe primário, ou seja, aquela que não é espalhada. Quanto menor o ângulo desejado θ , mais difícil é esta separação. Para tanto é utilizado um anteparo entre a amostra e o detector.

Os padrões de SAXS são tipicamente representados pela intensidade da radiação espalhada em função do vetor de espalhamento q , dado por:

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (3.1)$$

Na equação 3.2, 2θ representa o ângulo entre o raio X incidente e a radiação espalhada e λ o comprimento de onda.

O padrão da radiação espalhada é dado pela interferência que o feixe incidente sofre ao atravessar a amostra. Em um sistema formado por partículas, esse padrão irá depender da soma da contribuição de cada partícula, assim como a dimensão e forma das mesmas. Esse padrão é dado como fator de forma $P(q)$.

Em sistemas de partículas altamente densas (compactas) onde a distância relativa entre as partículas se assemelha às suas próprias dimensões, existe uma maior contribuição das partículas no padrão de interferência. Em outras palavras o padrão de interferência se multiplica com o fator de forma de

uma única partícula, e isso é por sua vez chamado de fator de estrutura $S(q)$ [100]. A intensidade de raio-x espalhado em baixo ângulo pode ser dada por:

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (3.2)$$

A parte oscilante de $P(q)$ pode ser explorada e tratada de modo a fornecer uma função de distribuição de pares de distâncias (PDDF) que é basicamente a transformada indireta de Fourier (IFT) da curva. Neste método, assumindo-se um sistema monodisperso, no qual existem partículas com dimensão e formato semelhantes, pode-se calcular a dimensão ou raio das partículas $p(r)$. Quando o sistema analisado é polidisperso, onde existem partículas com dimensão e/ou formatos variados, e é formado por partículas esféricas, é possível obter uma função de distribuição de tamanhos de partículas esféricas $Dv(r)$. Assim por meio da presente análise de SAXS foi possível, conforme será visto, obter resultados da distribuição de tamanhos das partículas esféricas presentes nas amostras.

Para todas as demais simetrias de partículas, existem outros modelos matemáticos formulados e comparados com o $p(r)$ [99,100].

3.5.9 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X induzidos por partículas (PIXE)

As análises de RBS e PIXE foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP, com o objetivo de obter a concentração dos íons de terras-raras presentes nos filmes produzidos.

3.5.10 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 a seguir. Esta caracterização foi feita através de medidas de atenuação para determinar as perdas por propagação dos guias de onda no comprimento de onda em 1068 nm. Também foram obtidos os perfis de campo próximo dos guias, como será descrito a seguir.

Para a caracterização da atenuação dos guias, foi utilizada 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 fibra óptica posicionada na borda clivada da lâmina, como mostra a Figura 3.16.

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. Estas imagens são capturadas por uma câmera CCD interligada a um microcomputador e posicionada acima dos guias de ondas. O posicionamento e identificação dos guias analisados são realizados com auxílio de um estereomicroscópio.

Figura 3.16 – Arranjo experimental usado para o acoplamento do laser no guia de onda e realização das medidas de perdas por propagação e obtenção das imagens dos perfis de campo próximo.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 122, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Para minimizar as perdas por acoplamento a luz proveniente do laser foi acoplada aos guias de onda por meio de uma fibra óptica especial (*lensed-tip fiber optics*) com um ponta de 2 μm (*Laser Optics*), mostrada na Figura 3.17. Este mesmo método foi empregado para as medidas de ganho óptico nos guias de onda, através do arranjo que será mostrado posteriormente.

Figura 3.17 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 123, 2010. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

As imagens gravadas são analisadas por um programa de tratamento de imagens que possibilita medir a variação luminosa no guia de ondas. A Figura 3.18 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 3.18.

Figura 3.18 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda.

Fonte: Autor

Através do ajuste linear da curva com o eixo y logarítmico, é possível obter o valor da perda por propagação α diretamente, através do coeficiente angular a da reta obtida, utilizando as equações apresentadas a seguir.

$$\alpha = -10a \quad (3.3)$$

$$\alpha = -10 \frac{\log \frac{P_2}{P_1}}{Z_2 - Z_1} \quad (3.4)$$

Cabe ressaltar que a referida potência é proporcional a intensidade do espalhamento da luz capturada pela câmera CCD.

A obtenção das imagens de campo próximo da luz guiada nas amostras é realizada focalizando-se a luz na saída do guia em uma câmera CCD (Newport). Para focalizar a luz na câmera foi utilizada uma lente objetiva de 10x. Uma íris também foi incluída no arranjo para diminuir a interferência de luz espalhada. A Figura 3.19 também mostra como são obtidas as imagens de campo próximo dos guias de onda.

A amplificação óptica na região do infravermelho (em torno de 1542 nm) foi determinada utilizando um laser de diodo de 980 nm como bombeamento com potência máxima de 100 mW. Um laser a fibra em 1542 nm forneceu o feixe de sinal de prova para ser amplificado. Os feixes de bombeamento e de sinal foram multiplexados por um WDM 980 nm / 1550 nm e acoplados às guias de onda. A potência do feixe de prova (sinal) foi menor de ~10 μ W para evitar a saturação de ganho. O sinal de saída foi coletado com uma fibra óptica e enviado a um analisador óptico espectral para avaliar o ganho. A Figura 3.19 apresenta um esquema do arranjo utilizado nas medidas de ganho óptico no infravermelho.

Figura 3.19- Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda.

Fonte: Da Silva, D.M. **Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos**. p. 123, 2012. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

4. Resultados

Na primeira parte deste capítulo são mostrados os resultados relacionados à caracterização de filmes finos BGO dopados e não dopados com íons de TRs, com e sem NPs de Si, obtidos pelo processo de deposição por *sputtering*-RF. A influência dos parâmetros de processo de produção na qualidade dos filmes é apresentada, através de caracterização óptica passiva.

A segunda parte deste capítulo mostra os guias de onda produzidos a partir dos filmes BGO, seguindo a metodologia apresentada no capítulo de técnicas de fabricação de guias de onda. Por fim, são apresentadas as caracterizações passivas e ativas dos amplificadores ópticos baseados nos filmes dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A influência da presença do silício nas características dos melhores guias também é apresentada.

4.1 Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO

O trabalho iniciou-se com a deposição de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (BGO) dopados e não dopados com TRs, contendo e não contendo NPs semicondutoras, sobre substratos de vidro e lâmina oxidada de silício. Foram feitas várias deposições como teste, mudando-se os parâmetros de processo, dado que esse é um filme nunca antes estudado pelo grupo.

Para se elencar os melhores parâmetros de deposição, foi medida a transmitância de todos os filmes feitos como teste para que fossem feitos o cálculo das constantes ópticas de cada um através do método proposto por Swanepoel, como foi citado no capítulo de caracterização das constantes ópticas em filmes finos para aplicações em guias de onda

A seguir são apresentadas as características dos melhores filmes obtidos.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes BGO. A distância entre os eletrodos e substrato foi de 15cm.

Amostra	Taxa de Deposição (Å/min)
BGO	9,5
BGOEr	13
BGOErSi	12,8
BGOErSi2	13,0
BGOErYb	13,4
BGOErYbSi	14,6
BGOErYb2	13
BGOErYbSi2	14,7

Fonte: Autor

Figura 4.1 – Espectro de transmissão do filme BGO após tratamento térmico a 440°C durante 3h.

Fonte: Autor

O filme BGO foi o que exigiu maior número de testes, com diferentes parâmetros, para que se atingisse uma boa transparência das amostras. Alguns parâmetros do filme BGO foram mantidos para as demais amostras

Foram feitas deposições com alvo BGO variando-se a potência (de 40 a 70W) e pressão de trabalho (de 3,1E-3 a 7,0E-3 Torr) e tempo de tratamento após a deposição (400 a 480 °C). O melhor filme obtido teve como parâmetros: potência de 70W no eletrodo do alvo BGO, pressão de 5,0E-3 Torr,

temperatura de tratamento térmico 440°C à 3 horas. Estes parâmetros foram mantidos para as demais amostras.

As medidas de Fluorescência de Raios-X mostraram que a composição do filme BGO tem diferença em relação à composição do alvo, indicando uma mudança na estequiometria, conforme mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição dos filmes BGO obtida por análise de Fluorescência de Raios-X

Reagentes	Alvo BGO (% em peso)	FRX (% em peso)
GeO ₂	58,4%	43,4%
Bi ₂ O ₃	41,6%	56,6%

Fonte: Autor

Para a fabricação e modelamento dos guias de onda amplificadores é necessário conhecer os valores de índice de refração e coeficiente de absorção do filme BGO. Estes valores são necessários e relevantes para o desempenho do guia de onda, a partir de certa geometria, e influenciam nos valores de ganhos ópticos que podem ser obtidos.

A caracterização das constantes ópticas foi realizada através do método proposto por Swanepoel, utilizando o espectro de transmissão dos filmes depositados em um substrato transparente de vidro. A partir da análise do espectro de transmissão do filme, é possível obter os valores de índice de refração n e o coeficiente de extinção k , que pode ser expresso em termos de coeficiente de absorção α .

O método de Swanepoel [46] baseia-se na análise das franjas de interferência que surgem no espectro de transmissão do filme, devido à interferência entre os feixes incidentes na superfície do filme e na superfície do substrato. O método apresenta bons resultados quando o filme analisado apresenta baixa absorção óptica na região de análise, pois caso contrário, a observação das franjas de interferência é prejudicada. Também é desejável

que o filme não seja muito fino, para que o número de franjas presente no espectro seja maior, possibilitando maior precisão na análise.

O resultado obtido para o índice de refração do filme em função do comprimento de onda é apresentado na Figura 4.2. Foi realizado um ajuste teórico aos pontos obtidos experimentalmente, usando a equação de Sellmeir:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3\lambda^2}{\lambda^2 - C_3} \quad (4.1)$$

Figura 4.2 – Índice de refração do filme de BGO em função do comprimento de onda. O ajuste teórico mostrado foi realizado com a Equação de Sellmeir

Fonte: Autor

Os coeficientes de Sellmeir, obtidos para o filme estão mostrados na tabela a seguir:

Tabela 4.3– Coeficientes de Sellmeir do filme BGO

B1= 211,4
B2= -144,2
B3= -64,64
C1= 216,1
C2= -139,6
C3= -59,97

Fonte: Autor

Verificou-se que o índice de refração apresentado pelo filme BGO está próximo de 1,92 para 600 nm. Também, conforme esperado, o valor do índice diminui com o comprimento de onda, atingindo ~1,88 para a região do infravermelho próximo em ~ 1530nm.

O coeficiente de absorção do filme em função do comprimento de onda também foi obtido e está mostrado na figura 4.3.

Figura 4.3 – Coeficiente de absorção do filme BGO

Fonte: Autor

Observa-se que o coeficiente de absorção do filme é menor na região do infravermelho, o que indica que as perdas por absorção nesta região serão menores.

O valor de espessura obtido pela análise de Swanepoel, a partir da Equação (2.35) é de $970 \pm 0,01$ nm, está bem próximo do valor de espessura do filme, obtido por perfilometria (943 nm).

Nota-se na Figura 4.1 uma menor transmitância do filme BGO na região do visível até ~800nm. É importante ressaltar que a transmitância do filme sofre um grande aumento após a realização de tratamento térmico.

Foi constatado também que o filme BGO apresenta emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 980 nm e 805 nm, conforme é apresentado na Figura 4.4. Tal resultado esclarece o tipo de morfologia do filme. De acordo com Sun et al.[62], parte dos íons de Bi dispersos na matriz podem converter-se em clusters ou íons de menor valência como Bi^+ ou Bi^{2+} ,

como consequência o material apresenta luminescência na região do infravermelho próximo. Essa luminescência pode migrar para o infravermelho médio de acordo com a mudança da valência desses íons de Bi, que por sua vez é dependente com a concentração de óxido de bismuto na matriz BGO [62]. A seguir é apresentado o espectro de emissão do filme BGO excitado com laser em 980 nm (figura 4.4 (a)), 805 nm (figura 4.4(b)). Todos os filmes constituintes dos núcleos dos guias de onda apresentados neste trabalho demonstraram emissão oriunda de centros ativos de bismuto na região do infravermelho próximo. Resultados referentes à dinâmica dessa luminescência são apresentados em capítulo posterior.

Figura 4.4 – Espectro de emissão do filme BGO excitado em (a) 980nm, (b) 805nm

Fonte: Autor

Medidas de espectroscopia Raman (Figura 4.5) foram feitas em vidros de matriz BGO com diferentes estequiometrias para melhor avaliação da dependência da estrutura química da matriz com a concentração de bismuto. Foram utilizados vidros ao invés de filmes, pois no caso dos vidros a concentração de bismuto é mais facilmente controlada (apenas pela proporção entre os óxidos de germânio e bismuto) do que nos filmes.

Figura 4.5 – Espectro de Raman de vidros de matriz BGO com diferentes concentrações de Bi_2O_3 .

Fonte: Autor

É sabido que, quando a concentração de Bi_2O_3 aumenta em mais de 20 mol%, unidades piramidais de BiO_3 convertem-se gradualmente em unidades octaédricas de BiO_6 , formando uma rede com maior número de cadeias curtas e estruturas em duas dimensões. Consequentemente, alguns picos de Raman movem-se em direção a menores números de onda em resposta à formação de uma rede mais caótica e à formação de íons de bismuto de maior valência, como Bi_5^{3+} . Neste caso, a emissão deve migrar para a região do infravermelho médio, por volta de 3000 nm [101]. Foram feitas medidas de luminescência em tais vidros e de fato a curva de emissão situada no infravermelho próximo se desloca nas amostras com alta concentração de bismuto. A emissão dos filmes dá indícios do tipo de íons de Bi formados no filme. Tal emissão não foi explorada nos guias de onda por não ser objetivo do presente trabalho.

4.2 Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO contendo NPs de Si

Assim como as demais amostras, foi feito uma série de filmes de matriz BGO contendo silício, de modo a se obter um filme com boa qualidade óptica. Os primeiros filmes foram feitos com o alvo de silício sem anteparo, com potências na ordem de 20 W. Tais filmes ficaram escuros, mesmo alterando-se parâmetros de tratamento térmico como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de tratamento. A Figura 4.6 exibe a aparência do melhor filme obtido com alta potência no alvo de silício; após deposição e após tratamento térmico.

Figura 4.6 – Filme BGO com Si, fabricado com potência de 20W no alvo de Si. (a) Sem tratamento térmico, (b) tratado à 440°C durante 3 horas

Fonte: Autor

Para investigar se houve de fato se houve formação de NPs de Si no filme, foi feita análise de HR-TEM em algumas amostras que mostram algumas partículas esféricas de até 20 nm. Análise de espectroscopia de energia dispersiva revela que as partículas são constituídas pelo elemento silício.

Figura 4.7 – Imagens de MET de filme BGO com Si tratado termicamente por 3h à 440°C. (a) escala 20 nm com respectiva análise de EDS em (c), e (b) escala 5 nm (com partícula destacada pelo círculo vermelho) com respectiva análise de EDS em (d).

Fonte: Autor

Nas análises de HR-TEM foram observados também clusters de bismuto de dimensões nanométricas, conforme está apresentado na Figura 4.8. Esses clusters já foram observados anteriormente pelo grupo em vidros de matriz BGO.

Figura 4.8 – Imagens de HR-TEM de filme BGO com Si tratado termicamente por 3h à 440°C (a) escala 2 nm, (b) escala 5 nm

Fonte: Autor

Durante a medida de HR-TEM houve dificuldade na observação e análise das NPs de Si, pelos seguintes motivos:

- O silício é um elemento leve e de baixa interação com o feixe eletrônico, o que acarreta em baixo contraste do elemento nas imagens do microscópio.

- Toda vez que uma partícula era localizada, o procedimento de focalização do feixe eletrônico (para melhor visualização da partícula) fazia com que o material em volta da partícula mudasse, com alteração e formação de novos clusters de bismuto, o que dificultava a análise da partícula de Si. Existem trabalhos na literatura que reportam a alteração e formação destes clusters induzida por feixe eletrônico [28].

4.3 Obtenção e caracterização dos filmes finos BGO dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ contendo e não contendo NPs de Si

Para os demais filmes foram feitos diferentes arranjos no sputtering, de modo a aproveitar os dois eletrodos do equipamento, conforme o capítulo 3.3.

Para as amostras com érbio inicialmente foram postas 3 pastilhas de érbio sobre o alvo BGO. Com este arranjo o tipo de filme produzido apresentou uma alta concentração de érbio. Medidas de fluorescência de raios X revelaram concentrações de até 34% de elemento érbio. Altas concentrações de érbio

não são desejáveis em um amplificador óptico, dado que a ocorrência de conversão ascendente é maior para materiais com maior concentração de íons de Er^{3+} , pois nestes casos, a transferência de energia entre íons é facilitada [3]. Além disto, a transparência do filme ficou menor com a alta dopagem de érbio, o que é indesejável. Sendo assim o arranjo da Figura 3.5 (BGOEr, BGOErYb, BGOErSi e BGOErSi2) foi utilizado para diminuir a concentração de érbio e, conseqüentemente, melhorar a transmitância do filme. Foram feitas duas amostras com maior dopagem de érbio e itérbio, uma sem silício (BGOErYb2) e outra com silício (BGOErYbSi2). Mesmo sabendo que a alta concentração de Er/Yb favorece a interação entre íons de TRs e também o processo de conversão ascendente, um sistema codopado com altas concentrações de Er/Yb pode estar mais susceptível à influência de NPs de Si.

Os primeiros filmes contendo Si (capítulo 4.2) foram cruciais e deram base para o desenvolvimento dos filmes BGOErSi, BGOErSi2, BGOErYbSi e BGOErYbSi2. Para se obter uma boa transparência das amostras com silício e com TRs, o arranjo do segundo eletrodo do sputtering foi modificado de acordo com a Figura 3.5. Os filmes obtidos apesar de serem mais transparentes que o BGO contendo silício, possuem transparência inferior às dos filmes sem silício. Essa menor transparência teve como consequência maiores perdas nos guias de onda pedestal fabricados com os filmes BGOErSi, BGOErSi2, BGOErYbSi e BGOErYbSi2 conforme será apresentado no capítulo 4.5. A Figura 4.9 exhibe o espectro de transmissão de todos os filmes assim como a curva de coeficiente de absorção em função do comprimento de onda, obtida através do método proposto por Swanepoel [46].

Figura 4.9– Espectro de transmissão e coeficiente de absorção dos filmes

Fonte: Autor

Foi percebido nos filmes BGO dopado e codopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (intitulados como BGOEr e BGOErYb) similaridade no perfil de transmissão e índice de refração do filme BGO; porém o coeficiente de absorção teve pequeno aumento, como pode ser notado na Figura 4.9. Já nos filmes BGOErSi, BGOErSi2 e BGOErYbSi2 existem regiões no espectro onde o perfil de franjas de interferência mudou, indicando que a incorporação de silício no filme alterou localmente as propriedades ópticas dos filmes. Tal região está destacada com por um retângulo tracejado azul no espectro.

Para tais filmes o cálculo das constantes ópticas apresentou maior margem de erro, devido à mudança de comportamento das franjas de interferência. De qualquer modo, é notado que o filme BGOErSi possui menor transmitância que os demais filmes contendo silício.

As micrografias obtidas por HR-TEM do filme BGOErYbSi2 tratado termicamente à 440°C por 3 horas são apresentadas nas Figura 4.10(a), (b), (c) e (d) respectivamente, o padrão de difração de elétrons das Figura 4.10 (c) e (d) encontra-se no canto inferior direito de cada figura.

Nota-se na imagem de HR-TEM da Figura 4.10(a) e (b) uma partícula mais escura de aproximadamente 200 nm e no interior desta uma região mais clara, de aproximadamente 40nm. Regiões mais claras ou mais brilhantes em imagens de TEM de campo escuro indicam estrutura cristalina [102].

O padrão da difração de elétrons apresentado no canto inferior direito da Figura 4.10(c) corresponde à estrutura cúbica do elemento silício segundo o banco de dados do programa Digital Micrograph, que foi utilizado para análise das imagens de TEM. Essa determinação se dá a partir das distâncias entre os pontos e ângulos formados entre os mesmos. Já o padrão da difração de elétrons apresentado no canto inferior direito da Figura 4.10(c) apresenta apenas um par de pontos, que é informação insuficiente para se determinar com precisão a composição e estrutura. Pelo formato da partícula da Figura 4.10(d), que é semelhante ao da partícula de bismuto exibida na Figura 2.22, pode-se dizer que possivelmente a imagem da Figura 4.10(d) trata-se de partículas de bismuto.

Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução do filme BGOErYbSi₂ tratado termicamente à 440°C por 3 horas.

Fonte: Autor

4.4 Medidas de difração de raios-X

Medidas de difração de raios-x foram feitas na tentativa de se obter informação sobre possíveis fases cristalinas nos filmes, de modo a complementar as informações obtidas pelas medidas de HR-MET. O difratograma mostrado na Figura 4.11, correspondente aos filmes BGO e BGOErYbSi₂. Os dois picos observados entre 0° e 40° graus correspondem ao substrato. Não é possível identificar nenhum pico de cristalização ou halo amorfo nas curvas referente à medida.

Figura 4.11 – difratograma dos filmes BGO e BGOErYbSi2 tratados termicamente à 440°C por 3 horas.

Fonte: Autor

4.5 Caracterização da emissão luminescente dos Filmes Finos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro

É apresentado na Figura 4.12 o espectro de emissão do érbio do filme BGO com alta concentração de érbio, que comprova a incorporação da TR na forma trivalente no filme sob influência do tratamento térmico, que é de vital importância para o trabalho em questão.

Figura 4.12– Espectro de emissão do filme BGO dopado com altas concentrações de Er^{3+} tratado à 440°C durante 3 horas

Fonte: Autor

Não foi detectado nenhum sinal luminescente proveniente dos íons de érbio nos filmes dopados com baixa concentração apenas de érbio (BGOEr, BGOErSi e BGOErSi2) fabricado com os respectivos arranjos da Figura 3.5 provavelmente pelos seguintes motivos:

- Baixa dopagem.

- Baixa secção de choque do íon de érbio .
- Luminescência reabsorvida totalmente ou em grande parte pela matriz.

No entanto, o filme com menor concentração de érbio e itérbio (BGOErYb) apresentou resultados de emissão característica do érbio tanto na região do visível quanto na do infravermelho próximo, comprovando que os efeitos da codopagem (citados anteriormente no capítulo 2.16) aumentam a luminescência dos íons de érbio. O filme com menor concentração de érbio e itérbio e contendo Si (BGOErYbSi) apresentou luminescência somente na região do infravermelho, dado que nesta região o filme é mais escuro e possivelmente ocorre maior absorção da luminescência dos íons de érbio. A Figura 4.13 mostra o espectro de emissão dos filmes em questão. Já a Figura 4.14 mostra o espectro de emissão dos filmes com maior codopagem (BGOErYb2 e BGOErYbSi2).

Figura 4.13– Espectro de emissão dos filmes BGOErYb e BGOErYbSi tratados à 440°C durante 3 horas.

Fonte: Autor

Figura 4.14— Espectro de emissão dos filmes BGOErYb2 e BGOErYbSi2 tratados à 440°C durante 3 horas.

Fonte: Autor

Ambos os filmes com menor concentração de érbio e itérbio (BGOErYb e BGOErYbSi) apresentam emissão centrada em 1530nm com a mesma intensidade. Já a emissão do Bi, situada em torno de 1150nm, é mais intensa para a amostra BGOErYbSi. Para se detectar o sinal do érbio dessas amostras foi necessário modificar alguns parâmetros da medida como a grade do monocromador e a sensibilidade do detector de germânio, portanto as curvas no infravermelho do bismuto e do érbio estão separadas na Figura 4.13.

É notado nas curvas de emissão dos filmes BGOErYb2 e BGOErYbSi2 uma grande diferença entre as intensidades dos picos na presença do silício (para o caso da emissão em 530 nm há aumento de sete vezes e para o 1500 nm de dez vezes) . Também nota-se que a relação entre as intensidades varia de acordo com o pico de emissão. Tal fenômeno não foi notado nas amostras BGOErYb e BGOErYbSi com menor concentração de TRs.

De modo a se avaliar a influência do silício na dinâmica de luminescência das TRs e do Bi nos filmes BGOErYb2 e BGOErYbSi2, foi realizada caracterização do tempo de vida luminescente destes filmes.

As curvas de decaimento radiativo para as emissões em 530, 550, 650, 850, 1150 e 1530 nm estão apresentadas na Figura 4.15. Os valores de tempo

de vida obtidos a partir da análise das curvas experimentais estão mostrados na Tabela 4.4.

Figura 4.15—Tempos de vida dos decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ (530nm), (b) $^4S_{3/2} - ^4I_{15/2}$ (550nm), (c) $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$ (650nm), (d) $^4S_{3/2} - ^4I_{13/2}$ (850nm), (e) $^2I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ (1530nm) do Er^{3+} e (f) decaimentos radiativos referentes aos centros ativos de Bi nos filmes BGOErYb2 e BGOErYbSi2.

Fonte: Autor

Tabela 4.4 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda

Emissão (nm)	BGOErYb2		BGOErYbSi2	
	Tempo de vida (μ s)	A	Tempo de vida (μ s)	A
530	$t_1 = 64,7 \pm 6,5$	$A_1 = 1,46 \pm 3,0.10^{-2}$	$t_1 = 59,8 \pm 2,9$	$A_1 = 1,77 \pm 3,0.10^{-2}$
550	$t_1 = 28,9 \pm 3,8$	$A_1 = 1,46 \pm 1,0.10^{-1}$	$t_1 = 21,8 \pm 2,6$	$A_1 = 5,3 \pm 2,0.10^{-2}$
650	$t_1 = 225 \pm 20$	$A_1 = 0,90 \pm 2,0.10^{-2}$	$t_1 = 140 \pm 5,4$	$A_1 = 0,95 \pm 1,0.10^{-2}$
850	$t_1 = 32,4 \pm 4,0$	$A_1 = 1,00 \pm 6,0.10^{-2}$	$t_1 = 40,5 \pm 1,2$	$A_1 = 0,97 \pm 1,0.10^{-2}$
1150	$t_1 = 3,49.10^3 \pm 41$	$A_1 = 1,19 \pm 3,0.10^{-2}$	$t_1 = 2,10.10^3 \pm 1,0.10^{-2}$	$A_1 = 1,65 \pm 3,0.10^{-2}$
1530	$t_1 = 5,81.10^3 \pm 0,1$	$A_1 = 1,27 \pm 9,0.10^{-2}$	$t_1 = 5,50.10^3 \pm 5,0.10^{-2}$	$A_1 = 1,39 \pm 3,0.10^{-2}$

Fonte: Autor

Não foi observada uma variação significativa nos valores de tempo de vida de transições relativas às emissões em 530nm, 550nm e 850nm do Er^{3+} , provavelmente devido à predominância das interações entre íons de TR. Porém, é notada queda expressiva nos valores de tempo de vida da transição relativa à emissão em 650nm e 1530nm do Er^{3+} e das transições referentes aos centros ativos de Bi, em 1150 nm.

Dado que a emissão centrada em 1150nm foi detectada em todos os filmes apresentados neste trabalho, foram medidos a luminescência e os tempos de vida da emissão em questão, que são apresentados na Figura 4.16 e na Tabela 4.5

Figura 4.16– (a) – Espectro de emissão e (b) tempos de vida dos decaimentos radiativos referentes aos centros ativos de Bi nos filmes apresentados neste trabalho.

Fonte: Autor

Tabela 4.5 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda

Amostra (nm)		
	Tempo de vida (μs)	A
BGO	$t_1 = 5,21 \pm 4,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,29 \pm 3,0 \cdot 10^{-2}$
BGOEr	$t_1 = 5,40 \pm 8,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,1 \pm 5,0 \cdot 10^{-2}$
BGOErSi	$t_1 = 3,35 \pm 6,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,37 \pm 9,0 \cdot 10^{-3}$
BGOErSi2	$t_1 = 2,04 \pm 9,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,58 \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$
BGOErYb	$t_1 = 5,50 \pm 4,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,29 \pm 3,0 \cdot 10^{-3}$
BGOErYbSi	$t_1 = 3,05 \pm 6,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,54 \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$
BGOErYb2	$t_1 = 3,49 \pm 4,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,19 \pm 3,0 \cdot 10^{-2}$
BGOErYbSi2	$t_1 = 2,10 \cdot 10^3 \pm 1,0 \cdot 10^{-2}$	$A_1 = 1,65 \pm 3,0 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Autor

Destaca-se que no resultado do tempo de vida em 1150nm, houve diminuição significativa no tempo de vida radiativo em algumas das amostras.

Os tempos para as amostras BGO matriz e BGO com baixa concentração de TRs (BGOEr e BGOErYb) tiveram valores próximos, em torno de 5ms. Já as amostras preparadas com silício e com baixa concentração de TRs (BGOErSi, BGOErSi2 e BGOErYbSi) tiveram valores em torno de 3ms. As amostras com alta dopagem de TRs, com e sem silício (BGOErYb2 e BGOErYbSi2) apresentaram 3,49 e 2,1 ms respectivamente. O mais provável motivo para esse comportamento das taxas radiativas é a transferência de energia oriunda das NPs de silício, que é um canal a mais de decaimento que reduz o tempo de vida dos estados excitados. Vale lembrar que o Yb^{3+} pode atuar como doador de energia para os centros ativos de bismuto ajudando na queda dos tempos de vida referentes aos centros ativos de Bi [103], quando comparadas as amostras BGOErYb e BGOErYb2. Este é outro fator que aumenta a complexidade do sistema, concorrendo ainda com os outros mecanismos de transferência de energia anteriormente expostos.

A alta concentração dos íons de TRs favoreceu o aumento da emissão do Er^{3+} em 1500 nm, ajudado pelo fato de que nesta situação, a emissão do bismuto diminuiu, indicando diminuição dos centros ativos de bismuto, muito provavelmente por alterações estruturais do filme. Como consequência, parte da energia do laser de excitação (980nm) que seria absorvida por estes centros ativos de Bi é aproveitada pelos íons de TRs e/ou NPs de Si [104].

Com base nos resultados acima e considerando-se as bandas de emissão com formato gaussiano, é possível se estimar a secção de choque de emissão estimulada através da equação 4.2 proposta por Jianrong Qiu et al [105]; os resultados referentes às emissões do bismuto e do Er^{3+} na região do infravermelho (1150 nm e 1530 nm) são apresentados na Tabela 4.6.

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda_c^4}{4\pi n^2 \tau_c} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\Delta\lambda} \quad (4.2)$$

Onde τ_c é o tempo de descida do sinal, n é o índice de refração do meio e $\Delta\lambda$ é a largura do pico de emissão quando o mesmo atinge 50% da intensidade.

Os cálculos referentes à secção de choque de emissão do Er^{3+} centrada em 1530 nm foram realizados apenas para as amostras BGOErYb2 e BGOErYbSi2, dado que foi possível medir o tempo de vida de tal emissão apenas nestas, e o tempo de vida uma das variáveis na equação 4.2. Houve pequeno aumento de σ_{em} da amostra BGOErYbSi2 em relação à BGOErYb2.

Nota-se grande diferença entre os valores de σ_{em} obtidos para a emissão em 1150 nm que deve ser dependente das concentrações de Yb e de silício. Para os demais picos do érbio dos outros filmes, não foi possível aplicar a equação 4.2, pois o ajuste das curvas não foi adequado.

Tabela 4.6 – Secção de choque de emissão estimulada dos picos de emissão referentes ao Er^{3+} e aos centros ativos de bismuto nos filmes produzidos.

Amostra (nm)	$\sigma_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$	$\sigma_{\text{em}} (\text{cm}^{-1})$
	bismuto	Er^{3+}
	($\lambda = 1150\text{nm}$)	($\lambda = 1530\text{nm}$)
BGO	$6,05 \cdot 10^{-22}$	-
BGOEr	$6,9 \cdot 10^{-21}$	-
BGOErSi	$10,7 \cdot 10^{-22}$	-
BGOErSi2	$15,06 \cdot 10^{-21}$	-
BGOErYb	$9,43 \cdot 10^{-21}$	-
BGOErYbSi	$12,9 \cdot 10^{-21}$	-
BGOErYb2	$13,6 \cdot 10^{-21}$	$16,9 \cdot 10^{-2}$
BGOErYbSi2	$24,5 \cdot 10^{-21}$	$17,2 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Autor

4.6 Caracterização Química a partir de RBS e PIXE

Para determinar a concentração de íons de TR nos filmes que constituem o núcleo dos guias de onda, foram realizadas análises de RBS, entretanto, apenas com análise do filme por RBS, não é possível determinar a relação de concentração de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , já que a diferença de energia de borda dos dois elementos é menor do que a resolução do detector [3]. Com a análise de PIXE, contudo, é possível distinguir a concentração dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} independentemente.

Para se determinar com precisão a concentração de íons de TRs nos filmes pelo método PIXE foi necessário primeiramente depositar um filme de Er e um filme de Yb sobre lâmina e silício, de modo a se identificar e quantificar, na análise PIXE, os picos de energia de raio – X característicos dos elementos TRs, ou seja, para se ter uma referência comparativa. As análises de PIXE foram realizadas com auxílio do software WinQxas.

Para se determinar com precisão a concentração de Si nas amostras contendo NPs pelo método RBS foi necessário depositar um filme intermediário de Vanádio entre o substrato e o filme BGO de modo a se distinguir, no RBS, o Si no filme BGO do Si do substrato.

A Figura 4.17 apresenta o espectro de RBS dos filmes em conjunto com o ajuste do espectro feito com auxílio do software SIMNRA. A estequiometria dos filmes foi obtida pelo método RBS assim como a estimativa quantitativa da concentração dos íons de TR realizada através da combinação das técnicas de RBS e PIXE. Os resultados encontram-se na Tabela 4.7 e Tabela 4.8. Estes valores foram utilizados na simulação teórica do ganho óptico dos guias, conforme será mostrado a seguir (cf. Seção 4.11).

Figura 4.17 – Espectros de RBS dos filmes (a)BGOEr, (b)BGOErSi, (c) BGOErSi₂, (d)BGOErYb, (e) BGOErYbSi, (f) BGOErYb₂ e (g) BGOErYbSi₂

Fonte: Autor

Tabela 4.7 – Estequiometria dos filmes BGOEr, BGOErSi, BGOErSi₂, BGOErYb e BGOErYbSi, BGOErYb₂ e BGOErYbSi₂.

BGOEr	Ge _{0,243} Bi _{0,092} Er _{0,001} O _{0,664}
BGOErYb	Ge _{0,246} Bi _{0,081} (Er + Yb) _{0,002} O _{0,671}
BGOErSi	Ge _{0,203} Bi _{0,075} Er _{0,001} Si _{0,013} O _{0,708}
BGOErSi₂	Ge _{0,240} Bi _{0,083} Er _{0,001} Si _{0,035} O _{0,641}
BGOErYbSi	Ge _{0,202} Bi _{0,073} (Er + Yb) _{0,002} Si _{0,031} O _{0,693}
BGOErYb₂	Ge _{0,234} Bi _{0,083} (Er + Yb) _{0,010} O _{0,673}
BGOErYbSi₂	Ge _{0,232} Bi _{0,078} (Er + Yb) _{0,013} Si _{0,016} O _{0,661}

Fonte: Autor

Tabela 4.8 – Estimativa quantitativa da concentração dos íons de TR realizada através da combinação das técnicas de RBS e PIXE

BGOEr	Er = 4,90E19 at/cm ³
BGOErYb	Er = 4,64E19 at/cm ³ , Yb = 3,60E20 at/cm ³
BGOErSi	Er = 4,60E19 at/cm ³
BGOErSi₂	Er = 2,40E20 at/cm ³
BGOErYbSi	Er = 1,43E19 at/cm ³ , Yb = 1,50E20 at/cm ³
BGOErYb₂	Er = 1,00E21 at/cm ³ , Yb = 2,76E21 at/cm ³
BGOErYbSi₂	Er = 1,34E21 at/cm ³ , Yb = 3,90E21 at/cm ³

Fonte: Autor

4.7 Resultados de SAXS:

A análise dos dados provenientes do SAXS normalmente complementa outros resultados oriundos de outras técnicas. Sozinhos eles podem trazer informações ambíguas ou inconclusivas, caso não tenhamos informações adicionais. No caso deste trabalho os dados de HR-TEM foram bastante importantes, pois mostraram a morfologia e a ordem de grandeza da dimensão das partículas de bismuto e silício.

Primeiramente a curva da intensidade, obtida experimentalmente, pela técnica SAXS, em função do vetor de espalhamento ($\vec{q}$) deve ser ajustada.

Esse ajuste é feito por meio do software gnom que faz uso de métodos matemáticos e considera nos cálculos de ajuste de curva informações da experiência como tipo de distribuição (mono ou polidispersa), forma das partículas (esférica, elíptica, lamelar, etc) e tamanho esperado das partículas, conforme já mencionado no capítulo 3.5.8.

A Figura 4.18 exibe os resultados, experimental e teórico para as amostras BGO, BGOErSi, BGOErSi2 e BGOErYbSi.

Figura 4.18 – Curva das intensidades, experimental e ajustada, teoricamente, em função do vetor espalhamento ($\vec{q}$) dos filmes finos referentes às amostras BGO, BGOErSi, BGOErSi2 e BGOErYbSi.

Fonte: Autor

Com o ajuste obtido na Figura 4.18 e assumindo o caso de partículas esféricas polidispersas (morfologia próxima e diferentes dimensões conforme observado nos resultados de HR-TEM) é possível concluir que existem, no caso do filme BGO (Figura 4.19 (a)), partículas de Bi da ordem de até ~ 8 nm, onde formato da curva indica uma estrutura esférica [100]. Tais partículas de Bi foram previamente observadas nas análises de HR-TEM (seção 4.2). Já nos filmes contendo silício (BGOErSi, BGOErSi2, BGOErYbSi) mostrados na Figura

4.19(b, c e d) é possível observar uma banda situada entre 7,5 nm e 15 nm para as amostras BGOErSi, BGOErSi₂, e, entre 9 e 15 nm para a amostra BGOErYbSi. Tal banda não aparece para a amostra BGO, preparada sem silício, indicando, juntamente com os resultados de HR-TEM, apresentados na seção 4.2, que as partículas observadas são de fato formadas pelo elemento silício.

As curvas de distribuição de tamanho de partículas esféricas $D_v(r)$ mostradas na figura indicam que há correlação entre o tamanho médio das partículas e os parâmetros utilizados na produção de cada amostra como potência RF no eletrodo do alvo de silício, disposição das pastilhas de TRs sobre o alvo de silício. Tal correlação pode ser observada principalmente ao se comparar os resultados da amostra BGOErYbSi com as demais preparadas com silício (BGOErSi e BGOErSi₂). No caso da amostra BGOErYbSi a banda está centrada em torno de 12nm, diferentemente das demais amostras contendo silício (BGOErSi e BGOErSi₂) onde estas bandas deslocam-se para a esquerda do espectro, estando centradas em torno de 10 nm e indicando alteração no tamanho médio. Ressalta-se ainda o fato de que, somente para esse caso, há uma banda invertida, cujo pico negativo observado na imagem da figura 2(d) pode ser atribuído a algum fator de estrutura das partículas, como estrutura formada por diferentes fases ou núcleo-casca [100], que não ocorre nas demais. Portanto a amostra BGOErYbSi difere das outras (BGOErSi e BGOErSi₂) no que diz respeito ao tamanho médio e distribuição de tamanho, possivelmente por conta do maior número de pastilhas dispostas sobre a superfície do alvo de silício, oque acarretou em uma mudança na taxa de deposição do silício e dos demais elementos que constituem os filmes.

Figura 4.19 – Resultado de análise SAXS dos filmes a) BGO, b) BGOErSi, c) BGOErSi2 d) BGOErYbSi.

Fonte: Autor

4.8 Produção e Caracterização de guias de onda do tipo pedestal

Neste trabalho foram produzidos guias de onda do tipo pedestal. Imagens de MEV dos guias de onda serão mostradas na primeira parte desta seção, de forma a ilustrar a influência dos parâmetros de processo para a definição dos guias de onda. Em seguida serão apresentados os resultados das caracterizações passivas, compreendendo as perdas e perfis de campo próximo, obtidos experimentalmente. Os resultados obtidos foram comparados com simulações teóricas, que também serão apresentadas. Na última seção, a caracterização ativa, envolvendo as curvas de ganho dos guias para amplificação em 1542 nm serão mostradas.

Inicialmente foi feita a deposição de filme BGO em lâmina pedestal com 1 μm de altura, processada conforme o mencionado na seção 3.4. As imagens de MEV indicaram um bom perfil no topo e alta rugosidade lateral. A caracterização óptica indicou uma alta perda por propagação apesar de o filme BGO ter boa transmitância.

Figura 4.20 – Imagens de MEV do primeiro guia de onda pedestal construído com filme BGO.

Fonte: Autor

Figura 4.21– Perdas por propagação em 1068 nm em função da largura dos guias de onda do primeiro guia de onda pedestal construído com filme BGO.

Fonte: Autor

Foi feita então uma verificação na lâmina pedestal para determinar o motivo da alta perda. Pode-se observar nas imagens de MEV (Figura 4.22) da lâmina que existe alta rugosidade nas regiões laterais dos pedestais, o que pode indicar resquícios do processo de corrosão da estrutura. Tais resquícios (se forem de cromo e se estiverem também no topo do pedestal) podem causar perdas por espalhamento e absorção.

Figura 4. Estrutura pedestal utilizada.

Análise por fluorescência de raio X indicou concentração de 67,5% de Si e de 17,2% de Cr. A alta concentração de Cr justifica as altas perdas por propagação observadas nos guias de onda fabricados.

Visando diminuir a concentração de cromo dos pedestais (que era retirado por meio de nitrato cerico amoniacal), o processo foi alterado da seguinte maneira:

- Corrosão por plasma feita em 3 etapas de 30 minutos de corrosão. Entre cada etapa de corrosão, e após a última etapa, as lâminas são submetidas a uma solução de ácido nítrico e água (1:10) por 10 segundos. Essa solução remove as partículas de cromo da superfície corroída, e também suaviza a rugosidade da mesma. Esse procedimento é chamado de *dip*. É importante ressaltar que esse procedimento não impede totalmente que a superfície fique rugosa, apenas minimiza o efeito *micromasking* (durante a corrosão, algumas partículas de cromo migram para a superfície do material que está sendo corroído, atuando como micromáscaras que impedem a corrosão em pequenas áreas, gerando altas rugosidades que são removidas pela solução do dip).

Após a etapa de corrosão do óxido, a estrutura pedestal está criada, e o filme de cromo deve ser removido. Entretanto, como o cromo foi submetido a um processo de plasma, sua composição foi modificada. Por esse motivo o tempo de remoção utilizado na corrosão úmida de nitrato cérico amoniacal é mais longo do que o da etapa subsequente à litografia óptica. Essa solução mancha as lâminas quando submetidas por muito tempo. Por esse motivo, em

algumas amostras a remoção do cromo foi feita em duas etapas: A primeira etapa consistiu na imersão das lâminas na solução RCA ($1\text{NH}_4\text{OH} + 1\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ a $\sim 80^\circ\text{C}$) por uma hora e meia a $\sim 70^\circ\text{C}$. Essa solução foi escolhida pois além de atacar alguns metais como o Cromo, também suaviza a rugosidade da superfície do óxido de silício, sem comprometer as paredes laterais da estrutura pedestal. O cromo não é totalmente removido nesta etapa, pois levaria muito tempo para removê-lo completamente utilizando apenas o RCA. Portanto na segunda etapa, novamente a solução de nitrato cérico amoniacal é utilizada. Devido ao efeito da solução da primeira etapa, o cromo é removido nessa etapa em aproximadamente 1 minuto. Desse modo o óxido de silício exposto não é comprometido.

Cabe ainda acrescentar que a redução da espessura do cromo de 400 para 120 nm aumentou ainda mais a qualidade do guia, pois diminui o tempo de corrosão úmida para definição das estruturas dos guias de onda no cromo. Além disso, essa espessura é suficiente para não ser removida na corrosão por plasma.

Acrescentamos que as etapas anteriores e posteriores a quaisquer processos consistem sempre de enxágue em água DI para remover eventuais contaminantes de etapas anteriores.

A análise por fluorescência de raio X indicou que havia 90,4% de Si e 3% de Cr no guia pedestal feito com o novo processo.

O MEV dessas novas lâminas (Figura 4.23) por sua vez indicou menor quantidade de resquícios nas laterais dos guias.

Figura 4.23 - Imagens de MEV da estrutura pedestal fabricada com processo alterado

Fonte: Autor

Sendo assim foi feita uma nova deposição de filme BGO sobre as novas lâminas, de modo a se obter guias de onda pedestal com 1 μm de altura (Figura 4.24). Os resultados indicam uma menor perda por propagação, como mostra a Figura 4.25.

Figura 4.24 – Imagens de MEV do guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado.

Fonte: Autor

Figura 4.25 – Perdas por propagação em 1068 nm em guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado

Fonte: Autor

No decorrer do trabalho, foi notado em outros trabalhos do grupo, que filmes com menor espessura (aproximadamente metade da altura do degrau da estrutura pedestal) proporcionam menores perdas por propagação. Foram feitos então novos guias de onda constituídos de filme BGO com alturas de núcleo menores, de 0,5 μm e 0,3 μm . A amostra com 0,5 μm apresentou a menor perda até então observada (~ 3 dB/cm), já a de 0,3 μm não guiou. A seguir são apresentadas as imagens de MEV das duas amostras.

Figura 4.26 – Perdas por propagação do guia de onda pedestal construído com filme BGO e estrutura pedestal fabricada com processo alterado. (a) 500nm de altura do núcleo, (b) 300nm de altura do núcleo.

Fonte: Autor

Levando-se em consideração os resultados apresentados e visando guias de onda com características ideais para amplificação de sinal, foi mantida como padrão para as demais amostras guias com altura de núcleo de aproximadamente 0,5 μm . A seguir são apresentadas as caracterizações passivas e ativas dos guias de onda de estrutura pedestal fabricados com filmes finos descritos na seção 3.3.

4.9 Caracterização passiva dos guias de onda do tipo pedestal

As perdas por propagação medidas pela técnica da vista superior (“*top-view technique*”) nos guias de onda do tipo pedestal são mostradas na Figura 4.27. Para a realização destas medidas, vários guias de largura entre 2 e 100 μm foram medidos, de forma a obter resultados estatisticamente satisfatórios. As amostras BGO, BGOEr e BGOErYb exibem valores pequenos de perda para guias com largura superior a 20 μm que não ultrapassam 3 dB/cm. Nas amostras contendo silício são observados valores de perdas mais elevados de ~ 10 dB/cm para guias com largura de no mínimo 20 μm . Isto já era esperado dado que a inclusão do Si na composição dos filmes alterou a transmitância dos mesmos, como já mostrado na seção 4.2. Existem diversos trabalhos na literatura que relatam esse fato sempre atribuído a presença do silício [30].

A caracterização passiva do pedestal BGOErYbSi₂ mostrou mudanças nas propriedades ópticas em relação às demais amostras, pois foi observado maior guiamento na região do visível. A olho nu, foi notado que o sinal de um laser de cor verde ($\lambda \sim 547$ nm) pode se propagar em toda extensão da

amostra pedestal BGOErYbSi2 com comprimento de $\sim 1,4$ cm, o que não ocorreu nas demais amostras.

Figura 4.27 – Perda por propagação em 1068 nm em função da largura dos guias de onda

Fonte: Autor

A seguir são mostradas as imagens dos padrões de campo próximo dos guias de onda do tipo pedestal medidos experimentalmente em 1068 nm. As maiores perdas para guias com largura inferior a 20 μm são decorrentes do menor confinamento do sinal e maior influência das perdas dentro desta faixa de largura.

Figura 4.28 – Perfis de campo próximo dos guias de onda em 1050nm para larguras variadas de guia de onda.

Fonte: Autor

É possível notar que para as amostras BGO, BGOEr, BGOErYb e BGOErYb₂ os guias mais largos apresentam maior número de modos do que os de menor largura. Já no caso das amostras contendo silício foi possível apenas medir os modos dos guias mais largos, devido as maiores perdas apresentadas nessas amostras, com exceção da amostra BGOErYbSi₂ onde foi possível medir modos em guias com largura de até 10 μm .

Para verificar experimentalmente se mais de um modo guiado está presente em um determinado guia, altera-se ligeiramente, a posição de alinhamento da fibra óptica de acoplamento. Em guias monomodos não são observadas alterações nas imagens de perfil de campo próximo. Já nos guias multimodos, a mudança no alinhamento favorece a visualização de diferentes modos guiados. Cabe ainda ressaltar que existe limitação em nosso arranjo em relação ao ângulo de incidência do laser em relação à face de entrada do guia de onda, o que pode dificultar a excitação de modos de ordens superiores. Isto dificultou a medida do número total de modos dos guias menores do que 5 μm .

A Figura 4.29 mostra os perfis de campo próximo simulados para os guias BGO com larguras de 3 μm em 1542 nm. Como a simulação considera somente o índice de refração e as dimensões do guia, não foi realizada tal simulação para os demais guias dopados. Observou-se, na simulação, que guias de 3 μm de largura suportam até 4 modos de propagação do tipo transversão elétrico (TE), evidenciando guiamento multimodo em 1545 nm até nos menores guias. Cabe acrescentar que todas as simulações dos perfis de campo próximo realizadas neste trabalho foram obtidas com auxílio do software OptiFDTD onde parâmetros como índice de refração no comprimento de onda do sinal ($n(\lambda_{1542\text{nm}}) \sim 1,88$) e espessura do núcleo nas regiões laterais ($\sim 250\text{nm}$ para cada lado) foram mantidos. Um perfil tridimensional do guia de onda simulado é apresentado na Figura 4.30.

Cabe acrescentar que as diferenças existentes entre os resultados das simulações e os obtidos experimentalmente são decorrentes de fatores que não são considerados no cálculo, tais como rugosidade do filme, variação do índice de refração causadas por possíveis heterogeneidades na composição do

material, possíveis contaminações. Tais questões já foram anteriormente reportadas na literatura [106].

Figura 4.29 – Perfis de campo próximo simulados para o guia BGO de largura de $3\mu\text{m}$ mostrando os modos (a) TE₀₀, (b) TE₀₁, (c) TE₀₂ e (d) TE₀₃ em 1542nm.

Fonte: Autor

Figura 4.30 – Perfil tridimensional do guia de onda simulado.

Fonte: Autor

4.10 Caracterização ativa dos guias de onda do tipo pedestal codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Para a simulação do ganho nos guias amplificadores, é necessário obter mais informações a respeito dos modos guiados, como larguras horizontal e vertical dos modos e fatores de sobreposição, conforme mencionado no capítulo 2. Assim, uma análise quantitativa dos modos guiados em 980 nm (comprimento de onda que será usado como excitação nos guias amplificadores) e 1542nm (comprimento de onda em que o sinal será coletado no guia) foi realizada com auxílio dos softwares OptiBPM e Matlab. Um algoritmo foi desenvolvido pelo grupo para obter as larguras horizontal e vertical do perfil de campo próximo simulado e o fator de sobreposição.

A partir da simulação dos perfis de campo próximo em 980 e 1542nm, é possível determinar o valor dos fatores de sobreposição. Os fatores de sobreposição indicam como os modos se sobrepõem à região do núcleo do guia já que é apenas essa porção do modo guiado que contribuirá para o processo de amplificação óptica. Neste trabalho, os limites utilizados para a integração foram determinados pela largura do guia e altura do núcleo do guia (500 nm). Os fatores de sobreposição estão apresentados na Figura 4.31. Nota-se que os valores dos fatores de sobreposição são maiores em 980 nm. Também se verifica que nos guias com larguras menores, o valor dos fatores de sobreposição diminui, o que era esperado, já que o confinamento para guias de onda de menores larguras é menor. A determinação do fator de sobreposição, assim como as simulações de amplificação, foi realizada para os guias com largura de 20 μm , já que os mais largos apresentaram valores de fator de sobreposição similares a este.

Os valores de sobreposição máximos obtidos foram 0,62 e 0,49 para 980 e 1542 nm respectivamente, como mostra a Figura 4.31.

Figura 4.31 – Fator de sobreposição calculado em 980 nm e 1542 nm para o guia de onda BGO em função da largura do guia.

Fonte: Autor

Para esta caracterização, foram utilizados dois lasers de diodo (980 nm - excitação e 1542 nm – sinal) que foram multiplexados por um WDM. Os feixes foram então acoplados aos guias de onda e a partir dos espectros obtidos, foi possível obter o ganho óptico para os diversos guias. A potência dentro do guia foi estimada considerando-se a perda do WDM e a perda por acoplamento nos guias de onda, conforme mostrado anteriormente no arranjo experimental usado (~25%).

Algumas dificuldades encontradas durante as medidas de ganho óptico merecem destaque. Nem todos os guias produzidos apresentavam ganho e isto pode ser causado por uma série de fatores, como a presença de partículas espalhadoras, inomogeneidades localizadas e imperfeições decorrentes do processo de litografia. A formação de clusters de érbio e ou itérbio também podem influenciar o desempenho dos guias amplificadores. A clivagem, que é realizada após a deposição e tratamento dos filmes finos sob a estrutura pedestal, também é determinante, pois nos pontos onde a borda da lâmina de silício não foi bem clivada as perdas por inserção podem ser muito mais altas do que os valores estimados.

Na caracterização de ganho óptico nos guias tipo “pedestal” amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi usada uma potência de sinal de aproximadamente 12 μW e potência de excitação variada de 0 a 95 mW, na saída da fibra. O comprimento dos guias utilizados neste experimento foi de 1,1 cm (BGOErYb), 1,0 cm (BGOErYb2). As curvas de ganho em função da

potência de excitação estimada no guia de onda estão mostradas na Figura 4.32. Os guias com larguras inferiores a 10 μm foram caracterizados, entretanto não foi observado aumento do sinal óptico, provavelmente devido às maiores perdas apresentadas em decorrência das pequenas larguras. , conforme mostrado anteriormente.

Figura 4.32 – Ganho óptico para os guias pedestais BGOErYb e BGOErYb2 com comprimento $\sim 1,1\text{ cm}$ e 1 cm respectivamente, em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 10\mu\text{W}$ (-20dBm).

Fonte: Autor

Observou-se que, para o caso dos guias pedestais BGOErYb, o ganho óptico máximo foi superior a 8 dB/cm em um guia de 80 μm de largura para uma potência de excitação de $\sim 35\text{ mW}$, comparável aos guias silicato reportados na literatura [32]. Nota-se também que o comportamento do ganho dos guias mais largos é bastante similar, diferindo apenas no valor de ganho máximo. Isto pode ser explicado pelo fato de que as perdas por propagação para guias com largura superior a $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ não variam muito. O mesmo ocorre para os fatores de sobreposição como mostra a Figura 4.31, onde nota-se que os valores dos fatores de sobreposição são praticamente constantes para largura superior a 8 μm . A otimização dos processos para determinação do guia pedestal permitiu a obtenção de ganho em guias de até 10 μm de largura; neste caso observamos ganho de até 2 dB/cm.

Para trabalhos do grupo feitos com outra composição germanato ($\text{PbO} - \text{GeO}_2$) dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos ganhos máximos de até 4 dB/cm em guias pedestal de 30 μm de largura, com potência de excitação de 11 mW.

Cabe ressaltar que neste caso o processo utilizado para a produção do guia pedestal não considerou determinadas etapas usadas no presente processo, o que inviabilizou as medidas em guias de onda com largura menor do que 30 μm .

Já os guias BGOErYb2 apresentaram menor valor máximo de ganho, com aproximadamente 3,7 dB/cm para um guia com 100 μm de largura. O menor valor de ganho apresentado nessa amostra em comparação à amostra BGOErYb deve-se aos fenômenos impostos pela alta dopagem de TRs, como já citado no capítulo 2.15.

4.11 Simulação de ganho óptico nos guias de onda do tipo pedestal codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Para realizar a simulação do ganho óptico, foi utilizada a teoria apresentada na Seção 2.15. O software Matlab foi utilizado para as simulações e um algoritmo foi desenvolvido pelo grupo. Para a simulação, os parâmetros dos guias de onda, fatores de sobreposição, concentração de érbio e itérbio, seções de choque de emissão e absorção, tempos de vida dos níveis envolvidos e as perdas por propagação precisam ser fornecidos, foram escolhidos os parâmetros da amostra que apresentou maior ganho óptico experimental (BGOErYb). Foi utilizado o modelo de 6 níveis, conforme foi mostrado na Figura 2.23.

A Tabela 4.9 mostra os parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores.

Inicialmente, os valores de potência de bombeamento e sinal devem ser fornecidos. As equações de taxa (conforme seção 2.15) são resolvidas baseadas nas informações iniciais, para a determinação da população em cada um dos níveis do modelo utilizado. Como foi visto anteriormente, a resolução das equações de taxa no regime estacionário envolve um sistema não-linear de 6 equações. Em seguida, as soluções para as equações de propagação dos feixes de sinal, bombeamento e ASE devem ser encontradas para determinar a potência óptica após uma distância a um passo Δz , na direção de propagação

dos feixes. As equações de taxa são novamente resolvidas, utilizando as potências encontradas após o passo Δz . Com as novas populações dos níveis após a propagação dos feixes a distância Δz , as equações de propagação são utilizadas mais uma vez. Isto repete-se até que todo o comprimento do guia de onda (que também deve ser fornecido) seja avaliado. As seções de choque de absorção e emissão dos íons de érbio e itérbio foram obtidos de estudos anteriores do grupo para vidros com a mesma composição do filme utilizado neste trabalho [107]. Os valores de C_{up} , C_{14} e C_{cr} foram obtidos a partir de trabalhos similares, mas baseados em matrizes vítreas de sílica e fosfato [108].

Tabela 4.9 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref.
Comprimento de onda do sinal	λ_s	1,542 μm	--
Comprimento de onda do bombeamento	λ_p	980 nm	--
Seção de choque de emissão do Er^{3+} em 1,53 μm	σ_{e21}^{Er}	$7 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	[90]
Seção de choque de absorção do Er^{3+} em 1,53 μm	σ_{a12}^{Er}	$5,9 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	[109]
Seção de choque de absorção do Er^{3+} em 980nm	σ_{a13}^{Er}	$2,4 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	Este trabalho
Seção de choque de emissão do Yb^{3+} em 980nm	σ_{e65}^{Yb}	$1,6 \times 10^{-24} \text{ m}^2$	[108]
Seção de choque de absorção do Yb^{3+} em 980nm	σ_{a56}^{Yb}	$1,2 \times 10^{-24} \text{ m}^2$	[110]
Coefficiente de conversão ascendente	C_{up}	$8,5 \times 10^{-25} \text{ m}^3/\text{s}$	[108]
Coefficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}	C_{14}	$8,5 \times 10^{-25} \text{ m}^3/\text{s}$	[108]
Coefficiente de relaxação cruzada dos íons de Er^{3+} para os íons de Yb^{3+}	C_{cr}	$7,0 \times 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$	[108]
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+}	τ_{21}	$2,41 \times 10^{-3} \text{ s}$	[109]
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+}	τ_{32}	$2,0 \times 10^{-6} \text{ s}$	[108]
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{9/2}$ do Er^{3+}	τ_{43}	$1,0 \times 10^{-9} \text{ s}$	[108]
Tempo de vida do nível $^4\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+}	τ_{65}	$0,8 \times 10^{-3} \text{ s}$	[108]
Perda por propagação em 1542nm	α	1,7 dB/cm	Este Trabalho
Perda por propagação em 980nm	β	2,5 dB/cm	Este Trabalho
Fator de sobreposição em 1,542 μm	Γ_s	0,49	Este Trabalho
Fator de sobreposição em 980 nm	Γ_p	0,62	Este Trabalho
Concentração de íons de Er^{3+}	N_{Er}	$4,64 \cdot 10^{19} \text{ íons/cm}^3$	Este trabalho
Concentração de íons de Yb^{3+}	N_{Yb}	$3,6 \cdot 10^{20} \text{ íons/cm}^3$	Este trabalho

Fonte: Autor

As diferenças entre os valores simulados e medidos podem ser explicadas pelos fatos a seguir.

- A rugosidade do filme e do substrato interfere nas medidas de amplificação. Nas simulações de ganho isso não é levado em consideração.

- Variação do índice de refração causada por possíveis heterogeneidades na composição do material que também não é considerado nas simulações

- Nem todos os átomos de Er e Yb são incorporados na forma trivalente. Alguns deles podem estar em outras formas iônicas e/ou ter formado clusteres de TRs.

Cabe ressaltar que a simulação considera somente o modo fundamental, sendo esse possivelmente o motivo mais significativo para a diferença entre os valores simulados e teóricos.

A Figura 4.33 apresenta ganho óptico simulado em função da potência estimada de excitação para guia de onda com 20 μm de largura. Cabe lembrar que não foi possível obter dados a respeito dos modos guiados simulados para guias mais largos do que 20 μm por conta de limitações existentes nos softwares utilizados, o que impossibilitou a simulação para guias mais largos.

Figura 4.33 – Ganho óptico simulado em função da potencia estimada no guia para (a) diversos comprimentos de guias de onda com 20 μm de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}=10\mu\text{W}$

Fonte: Autor

Observa-se que em baixas potências, o ganho óptico não é suficientemente alto para superar as perdas por propagação. Assim, para cada comprimento de guia de onda observa-se que há um limiar de potência de bombeamento, a partir do qual o ganho óptico é efetivamente observado. O ganho máximo obtido na simulação foi, para potência estimada de excitação de 100 mW, de ~6,5 dB para o guia de onda de 3 cm de comprimento e 20 μm de largura. Obtivemos experimentalmente valores próximos de ganho (~8 dB) para guia de 1,1 cm de comprimento e 80 μm de largura, com potência estimada de excitação de 35 mW.

A Figura 4.34 apresenta o ganho óptico em função do comprimento do guia. Observa-se que guias de maior comprimento apresentam maior ganho, entretanto a potência de bombeamento necessária para atingir o ganho máximo também é proporcionalmente maior. Assim, para cada potência de excitação, há um valor ótimo de comprimento do guia. Estes dados são importantes, pois com eles é possível prever qual o comprimento ótimo para um determinado sistema, dada a potência de bombeamento em que o dispositivo irá operar.

Figura 4.34 – Ganho óptico simulado em função do comprimento do guia de onda para diversas potências estimadas de excitação em guia de onda com 20 μm de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}=10\mu\text{W}$.

Fonte: Autor

Comparando os resultados da Figura 4.34 e da Figura 4.33 com os experimentais (Figura 4.32 (BGOErYb)) notamos boa concordância, por

exemplo, observamos na Figura 4.32 (BGOErYb) ganho óptico em torno de 2 dB para potência de excitação entre 20 e 40 mW, largura de 20 μm e comprimento de 1 cm. O mesmo ocorre para potência de excitação menor, em torno de 10 mW, onde temos ganho de aproximadamente 1 dB nas medidas experimentais da Figura 4.32 para largura de 20 μm e nos dados simulados apresentados Figura 4.33 e Figura 4.34.

A Figura 4.35 apresenta o ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada. Observa-se que no regime de pequenos sinais ($P_{\text{sinal}} < 1.10^{-4} \text{ W}$ neste caso) o ganho não varia com a potência do sinal de entrada. Entretanto, para sinais de entrada muito altos ocorre a saturação do ganho, uma vez que a taxa de absorção estimulada fica comparável com a taxa de emissão estimulada. Neste caso, ocorre diminuição do ganho, pois a inversão de população é prejudicada.

Figura 4.35 – Ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada para diversas potências de excitação em guia com 20 μm de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$,

Fonte: Autor

4.12 Caracterização ativa dos guias de onda do tipo pedestal contendo NPs de Si dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Não houve possibilidade de medir o ganho em guias somente dopados com Er^{3+} apesar de possuírem perdas menores do que os guias com Er^{3+} e Si; para esses últimos foi possível medir o ganho como mostrado a seguir.

As curvas de ganho em função da potência de excitação estimada na amostra pedestal BGOErSi e BGOErSi2 são mostradas na Figura 4.36, para os guias de 100 μm , 90 μm e 40 μm de largura. Os resultados referentes a amostra BGOErYbSi são apresentados na Figura 4.37 para os guias de 100 μm , 80 μm e 60 μm . Não foi possível realizar a medida para guias de menor largura.

Figura 4.36 – Ganho óptico para as amostras BGOErSi e BGOErSi2 em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm)

Fonte: Autor

Figura 4.37 – Ganho óptico para as amostras BGOErYbSi em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm)

Fonte: Autor

Observa-se que na amostra BGOErSi o ganho óptico máximo foi de 1,8 dB/cm para um guia de 100 μm de largura e ~ 1 cm de comprimento, sob potência de excitação de 70mW. Este valor é superior ao valor máximo obtido na amostra BGOErSi2, que foi de 1 dB para um guia também de 100 μm de largura e ~ 1 cm de comprimento sob a mesma potência de excitação. Cabe

lembrar que as perdas por propagação são maiores para os guias BGOErSi₂, o que justifica ganho menor para esse caso. Diferentemente da amostra BGOErYb, não foi possível observar alteração do sinal de entrada em resposta à excitação em 980 nm para os guias de menor largura. Cabe ainda acrescentar que houve maior dificuldade em detectar e monitorar o sinal de entrada em resposta à excitação em 980nm devido às maiores perdas por propagação nessas amostras. Podemos explicar esses fatos pelo que segue:

- Uma excitação óptica direta ou ressonante ocorre quando a energia de um fóton coincide com a energia de alguma transição eletrônica do íon de Er entre o estado fundamental e um estado metaestável dentro da camada 4f. Neste caso, a matriz ou hospedeiro serve meramente como um meio transparente que não participa diretamente da excitação dos íons ativos de Er. Muitos dos resultados reportados na literatura [35,111] revelam indícios de que partículas nanométricas constituídas pelo elemento Si e/ou (no caso das matrizes de sílica) ligações SiO provenientes da própria matriz e clusters de Si participam indiretamente da excitação dos íons de Er provavelmente via criação de pares elétron-lacuna na estrutura de bandas do Si e recombinação desses pares seguida de transferência de energia para os íons de Er.

- Existe direta relação entre propriedades espectroscópicas das NPs de Si com o tamanho, estrutura atômica, morfologia, estequiometria e terminação química superficial dessas NPs. Essa relação é uma manifestação do grau de confinamento quântico [112]. Em sistemas com baixo confinamento quântico (partículas maiores que 10 nm) em que a taxa de recombinação entre éxcitons é pequena, há favorecimento do aumento da probabilidade de transferência de energia a um Er³⁺ vizinho pela NP de Si.

- Nesses casos de baixo confinamento quântico as energias de band-gap não diferem muito do bulk Si (1,12eV). Como a energia dos fótons do laser de excitação é 1,27eV ($\lambda=980$ nm), espera-se uma excitação direta pelas NPs de Si além da excitação ressonante do Er³⁺. Assim o aumento da luminescência pode ser atribuído principalmente à transferência de energia das NPs de Si para os íons de Er³⁺.

A amostra pedestal BGOErYbSi apresentou ganho óptico máximo de 4 dB/cm, valor que ultrapassa os casos anteriores (BGOErSi e BGOErSi2) porém é menor do que a amostra BGOErYb, possivelmente devido ao fato de esta ter maior perda por propagação, o que acarretou na necessidade de se aumentar o sinal em 1542nm. Deve ocorrer também maior reabsorção do sinal amplificado nesta amostra, o que também contribui para os menores valores de ganho óptico observados.

Durante a caracterização ativa das amostras pedestal BGOErYb2 e BGOErYbSi2 também foram observados novos fenômenos. Foi possível observar que todos os guias emitem luz verde sob a excitação em 980 nm, comprovando maior processo de conversão ascendente. Alto ASE (amplificação por emissão espontânea) foi observado na amostra BGOErYbSi2. A Figura 4.38 exibe o espectro detectado durante o experimento de ganho de tal amostra, onde é possível notar que em alguns guias existiu somente ASE, sob excitação em 980 nm (Figura 4.38(a)), porém, em outros existiu tanto geração de sinal de forma espontânea quanto estimulada (Figura 4.38(b)). Emissão do bismuto também foi detectada durante a medida das duas amostras. Vale lembrar que esta foi a única amostra onde foi detectado ASE do Er^{3+} em torno de 1530 nm. A Figura 4.39 mostra as curvas de ganho das amostras pedestal BGOErYb2 e BGOErYbSi2.

Figura 4.38 – Espectro de emissão da amostra pedestal BGOErYbSi2 detectado durante as medidas de ganho. (a) guia apresentando somente ASE, (b) guia apresentando ASE e amplificação estimulada.

Fonte: Autor

Figura 4.39 – Ganho óptico para as amostras BGOErSi e BGOErSi2 em função da potência estimada no guia. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1542\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 20\mu\text{W}$ (-17dBm).

Fonte: Autor

Destaca-se o guia com largura de 100 μm para o qual há aumento de aproximadamente $\sim 50\%$. Neste caso foram observados nas amostras com silício ganho de até 5,5 dB/cm. Nas amostras sem silício, o ganho não ultrapassou 3,7 dB/cm.

5. Conclusão

Neste trabalho foi possível desenvolver pela primeira vez metodologia adequada para a produção de guias de onda do tipo pedestal, com núcleo de germanato com composição $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com e sem nanopartículas de silício. Verificou-se que é possível obter alta transmitância na região do infravermelho próximo para os filmes depositados pela técnica de co-sputtering após tratamento térmico adequado. As diversas modificações nos parâmetros do processo de produção (potência e pressão de trabalho), seguido de tratamento térmico adequado, permitiram o estabelecimento de condições adequadas para incorporação de íons de terras raras na forma trivalente, bem como para formação de nanopartículas de silício com controle de tamanho médio compreendido entre 7,5 e 15 nm. Portanto, a fabricação de filmes finos nanoestruturados foi realizada com sucesso com metodologia mais simples do que as encontradas na literatura, e os resultados mostraram que as propriedades ópticas podem ser modificadas por uma escolha criteriosa dos parâmetros utilizados durante o processo de deposição e pelos tratamentos térmicos posteriores.

As perdas por propagação medidas foram maiores para os guias com nanopartículas de silício, em decorrência de menor transmitância da luz. As simulações de perfil de campo próximo indicaram guiamento multimodo até para guias de menor largura (3 μm). Os cálculos com fatores de sobreposição mostraram que o maior confinamento para o feixe se dá para guias de maior.

A amplificação óptica foi determinada para todos os guias pedestal produzidos. Para o guia pedestal codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi obtido ganho máximo de ~ 8 dB/cm, em 1542 nm, para excitação de 980 nm, em guia com largura de 80 μm e potência estimada de 35 mW. Foi possível medir o ganho para larguras de até 10 μm , para a mesma potência e neste caso o valor obtido foi de 2 dB/cm. Para os guias codopados com concentração superior de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e com nanopartículas de Si, foi observado aumento do ganho óptico de 50% (de $\sim 3,7$ dB/cm para 5,5 dB/cm) para guia com largura de 100 μm .

Observou-se aumento das perdas por propagação em todos os guias contendo nanopartículas de silício, em decorrência da baixa transmitância dos filmes finos que constituem o núcleo desses guias. Nos guias dopados com Er^{3+} e com nanopartículas de silício foi obtido ganho, em 1542 nm de até 1,8 dB, para excitação de 980 nm; para os mesmos guias dopados com Er^{3+} e sem nanopartículas de silício não foi possível medir o ganho.

A influência das nanopartículas de silício nos ganhos está relacionada à absorção de parte da radiação em 980 nm, que não foi absorvida diretamente pelos íons de Er^{3+} , seguida de transferência de energia para os íons de Er^{3+} mais próximos. Também cabe ressaltar que esses resultados podem ser otimizados através de melhorias nas propriedades ópticas dos guias de onda e melhor controle do tamanho das nanopartículas. É importante ressaltar que a literatura só abordou até o momento estudos de NPs de Si em filmes e guias à base de silicato.

Outra contribuição do trabalho consistiu na aplicação ou desenvolvimento de um algoritmo baseado em parâmetros relacionados com a geometria dos guias, concentração de íons de terras raras e parâmetros

espectroscópicos, para a simulação do ganho óptico, a partir das características dos guias de onda codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Por fim podemos acrescentar que desenvolvimento de novo material a base de $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ e de novo processo de produção permitiram o desenvolvimento de dispositivo fotônico com guias de onda pedestal com características promissoras para aplicações em dispositivos e componentes integrados de amplificação na região das bandas C e L.

Referências

- [1] V. Alwayn, Optical Network Design and Implementation, CISCO Press, 2004.
- [2] Yan, Yingchao, Optical waveguide amplifiers based on Er-doped phosphate glasses, Tese (doutorado) TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN, THE NETHERLANDS, 1997.
- [3] Da Silva, D.M. Fabricação e caracterização de guias de onda baseados em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [4] S.B. Poole, D.N. Payne, M.E. Fermann, Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions, Electron. Lett. v.21, p.737, 1985.
- [5] F. Lahoz, E. Daran, G. Lifante, T. Balaji, A. Muñoz-Yagüe, $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+} + \text{Pr}^{3+}$ codoped waveguides grown by molecular beam epitaxy for 1.3 μm applications, Appl. Phys. Lett. v.74, p.1060, 1999.
- [6] M.F.F. Digonnet, Rare-Earth Fiber Laser and Amplifiers, 2nd editi, Marcel Dekker, Inc., Nova York, 2001.
- [7] de Assumpção, T.A.A. Produção e Caracterização de Filmes Finos Amorfos de Germanato Codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} Contendo Nanopartículas de Prata para a Produção de Guias de Onda. 2013. Qualificação (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [8] A.M. Malyarevich, I.A. Denisov, K. V. Yumashev, O.S. Dymshits, A.A. Zhilin, Optical absorption and luminescence study of cobalt-doped magnesium aluminosilicate glass ceramics, J. Opt. Soc. Am. B. v.19, p.1815, 2002.
- [9] B.N. Samson, L.R. Pinckney, J. Wang, G.H. Beall, N.F. Borrelli, Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber, Opt. Lett.v.27, p.1309, 2002.
- [10] D. Chen, Y. Wang, Y. Yu, E. Ma, Influence of Yb^{3+} content on microstructure and fluorescence of oxyfluoride glass ceramics containing LaF_3 nano-crystals, Mater. Chem. Phys. v.101, p.464–469, 2007.
- [11] J. Wang, X. Qiao, X. Fan, M. Wang, Preparation and Luminescence of Er^{3+} Doped Oxyfluoride Glass Ceramics Containing LaF_3 Nanocrystals, J. Rare Earths. v.24, p.67-71, 2006.
- [12] A. Bensalah, M. Mortier, G. Patriarche, P. Gredin, D. Vivien, Synthesis and optical characterizations of undoped and rare-earth-doped CaF_2 nanoparticles, J. Solid State Chem. v.179, p.2636–2644, 2006.

- [13] E. Ma, Z. Hu, Y. Wang, F. Bao, Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals, *J. Lumin.* v.118, p.131-138, 2006 .
- [14] B.H. Lukas Novotny, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006.
- [15] V.I. Klimov, Quantization of Multiparticle Auger Rates in Semiconductor Quantum Dots, *Science* v.287, p.1011–1013, 2000.
- [16] G.A. Baker, *Nanophotonics* By Paras N. Prasad (SUNY, Buffalo). John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ. 2004.
- [17] R.A. Ganeev, A.I. Rysanyansky, R.I. Tugushev, T. Usmanov, Investigation of nonlinear refraction and nonlinear absorption of semiconductor nanoparticle solutions prepared by laser ablation, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* v.5, p.409–417, 2003.
- [18] C.-H. Chang, Y.-L. Lee, Chemical bath deposition of CdS quantum dots onto mesoscopic TiO₂ films for application in quantum-dot-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* v.91, 2007.
- [19] D. V Talapin, J.-S. Lee, M. V Kovalenko, E. V Shevchenko, Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications., *Chem. Rev.* v.110, p.389–458, 2010.
- [20] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, M. Olivero, T.B.N. Lemos, D. V. da Silva, A.S.L. Gomes, Er³⁺ doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* v.33, p.1902–1906, 2011.
- [21] J. Gonzalo, J. Siegel, C.N. Afonso, Influence of surface effects on the performance of lead – niobium – germanate optical waveguides, v.254, p.1111-1114, 2007.
- [22] D.S. Silva, L.P. Naranjo, L.R.P. Kassab, C.B. Araújo, Photoluminescence from germanate glasses containing silicon nanocrystals and erbium ions, *Appl. Phys. B.* v.106, p.1015-1018, 2011.
- [23] L.R.P. Kassab, D.S. da Silva, C.B. de Araújo, Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu³⁺ doped germanate glasses, *J. Appl. Phys.* v.107, p.113506, 2010.
- 24 L.R.P. Kassab, D.S. da Silva, R. de Almeida, C.B. de Araújo, Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu³⁺ doped GeO₂–Bi₂O₃ glasses, *Appl. Phys. Lett.* v.94, p.101912, 2009.
- [25] E. Lallier, Rare-earth-doped glass and LiNbO₃ waveguide lasers and optical amplifiers., *Appl. Opt.* v.31, p.5276–82, 1992.

- [26] J. PIPREK, D. PASQUARIELLO, D. LASAOSA, J.E. BOWERS, Novel waveguide photodetectors on InP with integrated light amplification, *Proc. - Electrochem. Soc.*
- [27] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, et al., Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look, *Coord. Chem. Rev.* v.250, p.1294–1314, 2006.
- [28] S. Sepulveda-Guzman, N. Elizondo-Villarreal, D. Ferrer, A. Torres-Castro, X. Gao, J.P. Zhou, et al., In situ formation of bismuth nanoparticles through electron-beam irradiation in a transmission electron microscope, *Nanotechnology.* v.18, p.335604, 2007.
- [29] K. Luterová, D. Navarro, M. Cazzanelli, T. Ostatnický, J. Valenta, S. Cheylan, et al., Stimulated emission in the active planar optical waveguide made of silicon nanocrystals, *Phys. Status Solidi.* v.2, p.3429–3434, 2005.
- [30] Nobuyoshi Koshida, *Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures*, Springer, 2009.
- [31] A. Meldrum, A. Hryciw, A.N. MacDonald, C. Blois, T. Clement, R. DeCorby, et al., Interaction between rare-earth ions and amorphous silicon nanoclusters produced at low processing temperatures, *J. Lumin.* v.121, p.199-203, 2006.
- [32] J. Lee, J.H. Shin, N. Park, Optical Gain at 1.5 μm in Nanocrystal Si-Sensitized Er-Doped Silica Waveguide Using Top-Pumping 470 nm LEDs, *J. Light. Technol.* v.23, p.19, 2005.
- [33] H.-S. Han, S.-Y. Seo, J.H. Shin, N. Park, Coefficient determination related to optical gain in erbium-doped silicon-rich silicon oxide waveguide amplifier, *Appl. Phys. Lett.* v.81, p.3720, 2002.
- [34] H. Ebendorff-Heidepriem, P. Petropoulos, V. Finazzi, K. Frampton, R.C. Moore, D.J. Richardson, et al., Highly nonlinear bismuth-oxide-based glass holey fiber, v.2, p.3, 2003.
- [35] T.J. Clement, R.G. DeCorby, N. Ponnampalam, T.W. Allen, A. Hryciw, A. Meldrum, Nanocluster sensitized erbium-doped silicon monoxide waveguides, *Opt. Express.* v.14, p.12151, 2006.
- [36] P. Office, M. Heath, Application of plasma etching techniques to metal-oxide-semiconductor (mos) processing, v.65, p.111-123, 1980.
- [37] J.A. Martino, M.A. Pavanello, P.B. Verdonck, *Caracterização elétrica de tecnologia e dispositivos MOS*, Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2003.
- [38] H. Iwai, S. Ohmi, *Silicon integrated circuit technology from past to future*, *Microelectron. Reliab.* v.42, p.465-491, 2002.
- [39] S. Hillenius, *The Future of Silicon Microelectronics*, IEEE. (2004) 3–4.

- [40] J.-P. Colinge, Silicon-on-insulator technology: materials to VLSI, 1997.
- [41] S.S. Jha, ed., Perspectives in Optoelectronics, World Scientific Pub Co Inc, 1995.
- [42] Assumpção, Produção e caracterização de de guias de onda de germanato codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} contendo nanopartículas metálicas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2013.
- [43] R.J. Deri, E. Kapon, L.M. Schiavone, Scattering in low-loss GaAs/AlGaAs rib waveguides, Appl. Phys. Lett. v.51, p.789, 1987.
- [44] K. Okamoto, Fundamentals of Optical Waveguides, 2 nd, Elsevier, Japan, 2006.
- [45] Cacho, V.D.D., Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica. 2010. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [46] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E. v.16, p.1214–1222 , 1983.
- [47] L. Tong, R.R. Gattass, I. Maxwell, J.B. Ashcom, E. Mazur, Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass, Opt. Commun. v.259, p.626–630, 2006.
- [48] Q. Zhang, K. Pita, C.K.. Ho, N.. Ngo, L.. Zuo, S. Takahashi, Low optical loss germanosilicate planar waveguides by low-pressure inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition, Chem. Phys. Lett. v.368, p.183–188 ,2003.
- [49] R. Nayak, V. Gupta, A.. Dawar, K. Sreenivas, Optical waveguiding in amorphous tellurium oxide thin films, Thin Solid Films. v.445, p.118–126, 2003.
- [50] R. Serna, C.N. Afonso, J.M. Ballesteros, A. Zschocke, Pulsed laser deposition for optical doping of active waveguide films, 2012.
- [51]A. Pillonnet, C. Garapon, C. Champeaux, C. Bovier, H. Jaffrezic, J. Mugnier, Fluorescence of Cr^{3+} doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol–gel method, J. Lumin. v.87-89,p.1087-1089, 2000.
- [52]M.V. Lalic, S.O. Souza, The first-principles study of electronic and optical properties of BGO and BSO scintillators, Opt. Mater. (Amst). v.30, p.1189–1192, 2008.
- [53] L.R.P. Kassab, M.E. Camilo, D.S. da Silva, T.A.A. de Assumpção, A.O. Fedorchuk, K. J. Plucinski, Laser stimulated piezoelectricity im Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses containing silicon nanocrystals, Opt. Mater. (Amst). v.38, p.28-32, 2008.

[54] G. Lin, D. Tan, F. Luo, D. Chen, Q. Zhao, J. Qiu, Linear and nonlinear optical properties of glasses doped with Bi nanoparticles, *J. Non. Cryst. Solids*. v.357, p.2312-2315, 2011.

[55] Diego Silvério da Silva, Maylon Miranda Martins, Luciana Reyes Pires Kassab, Cid Bartolomeu de Araújo, STUDY OF Bi₂O₃-GeO₂ GLASSES FOR LARGE BANDWIDTH INFRARED PHOTONIC DEVICES, X Brazilian Symp. Glas. Relat. Mater. São Carlos-SP. B. Abstr. São Carlos-SP Apor Software, 2014.

[56] C.B. de Araújo, M. Martins, Diego S. da Silva, Luciana R. P. Kassab, Sidney J. L. Ribeiro, Enhancement of optical absorption, photoluminescence and Raman transitions in Bi₂O₃ glasses with embedded silver nanoparticles, *J. Brazilian Chemical Soc.* v.10, 2015.

[57] L.R.P. Kassab, D.S. Da Silva, R. De Almeida, C.B. De Araújo, Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu³⁺ doped GeO₂ - Bi₂O₃ glasses, *Appl. Phys. Lett.* v.94, 2009.

[58] L.R.P. Kassab, D.S. Da Silva, C.B. De Araújo, Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu³⁺ doped germanate glasses, *J. Appl. Phys.* v.107, 2010.

[59] J.M.P. Almeida, D.S. da Silva, L.R.P. Kassab, S.C. Zilio, C.R. Mendonça, L. De Boni, Ultrafast third-order optical nonlinearities of heavy metal oxide glasses containing gold nanoparticles, *Opt. Mater. (Amst)*. v.36, p.829-832, 2014.

[60] T.R. Oliveira, E.L. Falcão-Filho, C.B. De Araújo, D.S. Da Silva, L.R.P. Kassab, D.M. Da Silva, Nonlinear optical properties of Bi₂O₃-GeO₂ glass at 800 and 532 nm, *J. Appl. Phys.* v.114, 2013.

[61] X. Guo, H.J. Li, L.B. Su, P.S. Yu, H.Y. Zhao, J.F. Liu, et al., Near-infrared broadband luminescence in Bi₂O₃-GeO₂ binary glass system, *Laser Phys.* v.21, p.901–905, 2011.

[62] H.T. Sun, J. Zhou, J. Qiu, Recent advances in bismuth activated photonic materials, *Prog. Mater. Sci.* v.64, p.1–72, 2014.

[63] M. Peng, D. Chen, J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, Bismuth-doped zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics with ultra-broadband infrared luminescence, *Opt. Mater. (Amst)*. v.29, p.556–561, 2007.

[64] Y. Arai, T. Suzuki, Y. Ohishi, S. Morimoto, S. Khonthon, Ultrabroadband near-infrared emission from a colorless bismuth-doped glass, *Appl. Phys. Lett.* v.90, 2007.

[65] Q. Sheng, Y. Shen, S. Liu, W. Li, D. Chen, Blue-white tunable luminescence for white light-emitting diodes and wideband near-infrared luminescence from Sm³⁺-doped borophosphate glass, *Appl. Phys. Lett.* v.101, 2012.

[66] A. Winterstein, S. Manning, H. Ebendorff-Heidepriem, L. Wondraczek, Luminescence from bismuth-germanate glasses and its manipulation through oxidants, *Opt. Mater. Express*.v.2, p.1320, 2012.

[67] M. Peng, J. Qiu, D. Chen, X. Meng, C. Zhu, Superbroadband 1310 nm emission from bismuth and tantalum codoped germanium oxide glasses., *Opt. Lett.* v.30, p.2433–2435, 2005.

[68] B. Liu, Guokui; Jacquier, ed., *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, Beijing, 2005.

[69] A.Z. Subramanian, G.S. Murugan, M.N. Zervas, J.S. Wilkinson, High index contrast Er:Ta₂O₅ waveguide amplifier on oxidised silicon, *Opt. Commun.* v.285, p.124–127, 2012.

[70] P.G.K. and A. Polman, Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon, *MRS Bull.* v.4, p.48, 1998 .

[71] Z.P. Cai, H.Y. Xu, Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er:ZBLALiP microsphere, *Sensors Actuators A Phys.* v.108, p.187–192, 2003.

[72] H.B. Dick, M. Tehrani, H. Höh, Phacoemulsification and Vitrectomy with the Erbium: or Neodymium:YAG-Laser, *Med. Laser Appl.* v.17, p.313-320, 2002.

[73] E. Desurvire, C. Kazmierski, F. Lelarge, X. Marcadet, A. Scavennec, F.A. Kish, et al., Science and technology challenges in XX1st century optical communications, *Comptes Rendus Phys.* v.12, p.387–416 , 2011.

[74] S.W.K. Ladislaus Bányai, ed., *Semiconductor Quantum Dots*, World Scientific Pub Co Inc, 1993.

[75] Priscila Marques Naves de Paula, *Análises das propriedades Ópticas, Morfológicas e Estruturais de Pontos Quânticos de PbS Sintetizados a Partir de Diferentes Concentrações de Dopantes*, universidade federal de Uberlândia, 2006.

[76] The many aspects of quantum dots., *Nat. Nanotechnol.*v. 5, p.381, 2010.

[77] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory, *J. Phys. Chem.* v.90, p.2555–2560, 1986.

[78] L. Pavesi, R. Turan, *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, Germany, 2010.

[79] D. Kovalev, H. Heckler, M. Ben-Chorin, G. Polisski, M. Schwartzkoff, F. Koch, Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals, *Phys. Rev. Lett.* v.81, p.2803-2806, 1998.

[80] T.L. Chan, M. L. Tiago, E. Kaxiras, J. R. Chelikowsky, Size limits on doping phosphorus into silicon nanocrystals, *NanoLett.* v.8, p.596-600, 2008.

[81] M. Fuji, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Nimoya, S. Hayashi, Photoluminescence from impurity codoped and compensated Si nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* v.87, p.1, 2005.

[82] S. Ossicini, E. Degoli, F. Iori, E. Luppi, R. Magri, G. Cantele, et al, Simultaneously B- and P doped silicon nanoclusters: Formation energies and electronic properties, *Appl. Phys. Lett.* v.87, p.1-3, 2005.

[83] L.C. Ciacchi, M.C. Payne, First principles molecular-dynamics study of native oxide growth on Si (001), *Phys. Rev. Lett.* v.95, p.2-5, 2005.

[84] E. Garrone, F. Geobaldo, P. Rivolo, G. Amato, L. Boarino, M. Chiesa, A nanostructured porous silicon near insulator becomes either a p or n-type semiconductor upon gas adsorption, *Adv. Mater.* v.17, p.528-531, 2005.

[85] M. Fuji, Y. Yamaguchi, Y. Takase, K. Nimoya, S. Hayashi, Control of photoluminescence properties of Si nanocrystals by simultaneously doping n and p type impurities, *Appl. Phys. Lett.* v.85, p.1158-1160, 2004.

[86] M. Luppi, S. Ossicini, Ab initio study on oxidized silicon clusters and silicon nanocrystals embedded in SiO₂: Beyond the quantum confinement effect, *Phys. Rev. B.* v.71, p.1-15, 2005.

[87] R. Guerra, I. Marri, R. Magri, L. Martin-Samos, O. Pulci, E. Degoli et al, Optical properties of silicon nanocrystallites in SiO₂ matrix: Crystalline vs amorphous case, *Superlattices Microstruct.* v.46, p. 246-253, 2009.

[88] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen, *Phys. Rev. Lett.* v.82, p.197-200, 1999.

[89] M. Luppi, S. Ossicini, Multiple Si=O bonds at the silicon cluster surface, *J. Appl. Phys.* V.94, p. 2130-2131, 2003.

[90] M. Luppi, S. Ossicini, Oxygen role on the structural and optoelectronic properties of silicon nanodots, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* V.197, p.251-256, 2003.

- [91] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Influence of oxygen on optical properties of Si nanocrystallites, *Appl. Phys. Lett.* v.87, p.1-3, 2005.
- [92] L.E. Ramos, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Reduced influence of defects on oxidized Si nanocrystallites, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* v.71, p.1-7, 2005.
- [93] D.K. Sparacin, S.J. Spector, L.C. Kimerling, Silicon waveguide sidewall smoothing by wet chemical oxidation, *J. Light. Technol.* v.23, p.2455–2461, 2005.
- [94] S.Y. Seo, M.J. Kim, J.H. Shin, The Nd-nanocluster coupling strength and its effect in excitation/de-excitation of Nd³⁺ luminescence in Nd-doped silicon-rich silicon oxide, *Appl. Phys. Lett.* v.83, p. 2778–2780, 2003.
- [95] S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo, Light emitting silicon for microphotonics, 2003.
- [96] P.G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman, Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO₂, *Appl. Phys. Lett.* v.76, p.2325, 2000.
- [97] J.H. Shin, M.-J. Kim, S. Seo, C. Lee, Composition dependence of room temperature 1.54 μm Er³⁺ luminescence from erbium-doped silicon:oxygen thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* v.72, p.1092, 1998.
- [98] E.S. Demidov, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, M. V. Karzanova, N.E. Demidova, Y.I. Chigirinskii, et al., Photoluminescence of porous silicon saturated with tungsten-tellurite glass with rare-earth metal impurities, *Phys. Solid State.* v.53, p.2415–2420, 2011.
- [99] Mário de Oliveira Neto, Espalhamento de raio x a baixo ângulo aplicado ao estudo estrutural de proteínas, tese (Doutorado), Instituto de física de São Carlos, 2008.
- [100] A. Paar, The SAXS Guide, Getting acquainted with the principles, n.d.
- [101] X. Jiang, L. Su, P. Yu, X. Guo, H. Tang, X. Xu, et al., Broadband photoluminescence of Bi₂O₃-GeO₂ binary systems: glass, glass-ceramics and crystals, *Laser Phys.*, v.23, p. 105812, 2013.
- [102] B.R. Goodhew J. Peter, Humphreys John, ed., *Electron Microscopy and Analysis*, third, Taylor & Francis, London, 2001.
- [103] H. Tang, H. Xia, Broadband near-infrared luminescence and energy transfer in Bi singly-doped and Bi/Yb co-doped titanate glasses, *Optoelectron. Lett.* v.8, p.654-659, 2012.
- [104] E.S. Demidov, a. N. Mikhaylov, a. I. Belov, M. V. Karzanova, N.E. Demidova, Y.I. Chigirinskii, et al., Photoluminescence of porous silicon saturated with tungsten-tellurite glass with rare-earth metal impurities, *Phys. Solid State.* V.53, p.2415-2420, 2011.

- [105] J. Qiu, M. Peng, J. Ren, X. Meng, X. Jiang, C. Zhu, Novel Bi-doped glasses for broadband optical amplification, *J. Non. Cryst. Solids*. V.354, p.1235-1239, 2008.
- [106] C.G. Poulton, C. Koos, M. Fujii, A. Pfrang, T. Schimmel, J. Leuthold, et al., Radiation modes and roughness loss in high index-contrast waveguides, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* v.12, p.1306-1320, 2006.
- [107] L.R.P. Kassab, A. de Oliveira Preto, W. Lozano, F.X. de Sá, G.S. Maciel, Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er³⁺-doped GeO₂-Bi₂O₃ and GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. v.351, p.3468-3475, 2005.
- [108] K. Liu, E.Y.B. Pun, Modeling and experiments of packaged Er³⁺-Yb³⁺ co-doped glass waveguide amplifiers, *Opt. Commun.* v.273, p.413-420, 2007.
- [109] L.R.P. Kassab, W.G. Hora, W. Lozano B., M.A.S. de Oliveira, G.S. Maciel, Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂-PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃, *Opt. Commun.* v.269, p.356-361, 2007.
- [110] V.D.D. Cacho, L.R.P. Kassab, S.L. Oliveira, P. Verdonck, Near infrared and blue cooperative emissions in Yb³⁺-doped GeO₂-PbO glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. v.352 p.56-62, 2006.
- [111] S.W. Roberts, G.J. Parker, M. Hempstead, The photoluminescence of erbium-doped silicon monoxide, 1995.
- [112] B.G. Walker, S.C. Hendy, R. Gebauer, R.D. Tilley, Application of Lanczos-based time-dependent density-functional theory approach to semiconductor nanoparticle quantum dots, *Eur. Phys. J. B*. v.66, p.7-15, 2008.