THIAGO ALEXANDRE ALVES DE ASSUMPÇÃO

Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda

São Paulo
2015

THIAGO ALEXANDRE ALVES DE ASSUMPÇÃO

Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

São Paulo
2015

THIAGO ALEXANDRE ALVES DE ASSUMPÇÃO

Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm^{3+} e Yb^{3+} contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora:
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: _____

Catalogação-na-publicação

Assumpção, Thiago Alexandre Alves de
Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm3+ e Yb3+ contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda / T. A. A. Assumpção -- versão corr. -- São Paulo, 2015.
178 p.

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

1.FILMES FINOS 2.TÚLIO 3.FOTÔNICA 4.NANOPARTÍCULAS 5.AMPLIFICADORES ÓPTICOS I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Dedico este trabalho aos meus pais,
principalmente pelo carinho, além do
incentivo e apoio nas minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, pelo companheirismo, incentivo, suporte e reconhecimento do meu trabalho.

À Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, pela orientação, incentivo, apoio, amizade e por sempre nos mostrar que, mesmo quando nada da certo, devemos continuar tentando. Também por não medir esforços para que consigamos o que for necessário para um bom andamento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Sebastião Gomes do Santos Filho pela colaboração, permitindo o uso do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e também pelo reconhecimento da necessidade de estender o prazo da pesquisa devido às dificuldades experimentais vivenciadas. Ao Prof. Dr. Acácio Luis Siarkowski, e aos técnicos do LSI, Adir José Moreira e Ricardo Rangel, pela amizade, treinamentos, colaborações e sugestões nos processos utilizados para a construção dos guias RIB, que apesar dos problemas experimentais enfrentados, foram sempre solícitos.

Ao Prof. Dr. Marco Isaías Alayo pela colaboração, nos auxiliando na pesquisa e na utilização do Laboratório de Microeletrônica (LME) no aperfeiçoamento dos guias do tipo PEDESTAL, que se tornou uma alternativa para a continuidade da pesquisa.

Aos técnicos do LME, João, Rita, Cristina, Igor e Teresa pela realização dos processos necessários para a fabricação dos guias de onda do tipo PEDESTAL.

Aos técnicos, e em especial ao Tiago Fiorini da Silva, do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP (IFUSP), pela realização das medidas de RBS e PIXE, assim como ensinamento do uso de softwares para a obtenção dos resultados.

Aos amigos Davinson Mariano da Silva e Vanessa Duarte Del Cacho, especialmente, pela amizade, companheirismo, incentivo, colaboração, dicas e sugestões para a realização dos processos, medidas de caracterização e manipulação dos dados, auxiliando assim na obtenção dos resultados da melhor

forma possível. Aos amigos Diego Silvério da Silva, Francisco Bomfim e Mauricio Eiji Camilo pela amizade e auxílio na produção das amostras e na realização medidas.

À FATEC-SP, pelo espaço cedido no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) e toda a infraestrutura utilizada para a pesquisa, além da utilização do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) para algumas caracterizações.

De forma especial, agradeço também as amizades que ganhei no LTMFO ao longo de todos os 9 anos de pesquisa (Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado). Gostaria de citar principalmente os eternos amigos que tenho, Davinson, Vanessa, José Francisco, Diego Silvério, Francisco Bomfim, Kátia e Flávia, além das demais amizades que tive, Alexandre, Augusto, Camila, Carlos, Danilo, Elton, Fabricio, Giordano, Leonardo, Mariana, Renata, René, Ricardo, Windson e também aos alunos de IC do Curso de Materiais da FATEC-SP. Todos proporcionaram um ótimo ambiente de trabalho e ajudaram de alguma forma no período em que estive no laboratório.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) pelo treinamento e espaço cedido para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro por meio da bolsa de doutorado do Plano Nacional de Microeletrônica (PNM) e pela reserva técnica.

Agradeço especialmente, em homenagem e memória eterna, ao Prof. Dr. José Roberto Martinelli, pela amizade, ensinamentos, brincadeiras, lições de vida e pelo companheirismo em congresso.

A todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente durante a execução deste trabalho. MUITO OBRIGADO A TODOS!!!

Sobretudo, agradeço a DEUS, principalmente pela Vida, pelos desafios superados e pelas realizações.

“A ciência sem religião é manca. A religião sem ciência é cega.”

Albert Einstein

RESUMO

O trabalho em questão mostra a possibilidade de produção de guias de onda por meio de filme finos de GeO_2-PbO codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, com e sem nanopartículas (NPs) de ouro, a partir da técnica de RF Magnetron Sputtering. Foram usados nos processos de fabricação dos guias de onda do tipo RIB e PEDESTAL, as mesmas técnicas empregadas na fabricação de dispositivos de microeletrônica, tais como, litografia e corrosão por plasma. A influência dos parâmetros dos processos de produção é reportada e a caracterização dos guias foi realizada por diversas técnicas. Dentre elas, destacamos a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a observação do perfil dos guias, as rugosidades de superfície e as espessuras das camadas utilizadas para a confecção dos mesmos. Medidas de transmitância óptica realizadas nos filmes permitiram a determinação do coeficiente de absorção óptica e do índice de refração, de aproximadamente 2,0, além da confirmação das espessuras dos filmes obtidos por Sputtering. Guias do tipo RIB foram descartados por dificuldades enfrentadas durante o processo de fabricação. Medidas ópticas de perdas por propagação, realizadas em guias do tipo PEDESTAL, mostraram que os melhores guias produzidos apresentaram perdas em torno de 5 dB/cm em 633 e 1050 nm, e medidas de perfil de campo próximo, além da simulação dos modos propagados, o comportamento de guiamento multímodo. Ganho óptico em torno de 13,5 dB/cm (em 805 nm) foi obtido em guia com largura de 30 μm e potência de bombeio estimada de ~75 mW. Guias contendo NPs de ouro foram produzidos por meio de metodologia adequada que permitiu a nucleação das NPs (tamanho médio de 20 nm) e um ganho 22 dB/cm em 805 nm, portanto, duas vezes superior ao mesmo guia sem NPs (30 μm de largura). Os resultados apresentados demonstram que guias de onda GeO_2-PbO codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, com ou sem NPs metálicas, são promissores para aplicações em dispositivos fotônicos, com a criação de dispositivos amplificadores integrados para operação na 1° janela de telecomunicações.

Palavras-chave: filmes finos, itérbio, túlio, fotônica, guias de onda, nanopartículas metálicas.

ABSTRACT

The work in question shows the possibility of producing waveguides by means of Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped GeO_2-PbO thin films, with or without gold nanoparticles (NPs), by using the RF Magnetron Sputtering technique. For the production of RIB and PEDESTAL type waveguides, the techniques employed in the manufacture of microelectronics devices, such as plasma etching and lithography, were employed. The influences of the production process parameters are reported and the waveguides characterization was performed by several techniques. Among them, we highlight the scanning electron microscopy (SEM), which was used to observe the profile of the waveguides, the surface roughness and thickness of the layers used for their production. Measurements of thin films optical transmittance allowed the determination of the optical absorption coefficient and refractive index of approximately 2.0, and also the confirmation of the thin films thicknesses obtained by Sputtering. RIB type waveguides were discarded due to the difficulties during the manufacturing process. Optical measurements of propagation losses, held in the PEDESTAL type guides, showed losses around 5 dB/cm at 633 and 1050 nm, for the best waveguides produced, and near-field profile measurements in addition to the simulation of the propagating modes, showed multimode coupling behavior. Optical internal gain around 13.5 dB/cm (at 805 nm) was obtained in waveguide with 30 μm width at ~75 mW estimated power pumping. Waveguide containing gold NPs were produced using adequate methodology that allowed the NPs nucleation (average size of 20 nm) and 22 dB/cm gain at 805 nm, therefore, twice higher than the value obtained for the same waveguide without NPs (30 μm width). These results show that Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped GeO_2-PbO waveguides, with or without metallic NPs, are promising for applications in photonic devices, with the creation of integrated amplifiers devices for operation in the first telecommunications window.

Keywords: Thin Films, thulium, ytterbium, photonics, waveguides, metallic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) Imagem ilustrando um processador optoeletrônico baseado em tecnologia CMOS [71] e (b) uma placa de comunicação à fibra optica com processador optoeletrônico [72,73]. 30

Figura 2.2 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias "slab" do tipo índice degrau (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: canal – sem cladding (c), canal – com cladding (d), RIB (e) [44] e PEDESTAL (f). 33

Figura 2.3 – Imagens de MEV de guias de onda PEDESTAL com aplicações em (a) dispositivos de polarização [76] e (b) guias ARROW [46]..... 34

Figura 2.4 – Diagrama de um guia de onda de três camadas com índices de refração $n1$, $n2$ e $n3$. A luz é guiada no meio de índice $n2$..... 35

Figura 2.5 – Padrão de raios ópticos em um guia de onda planar multimodo [45]. 35

Figura 2.6 – Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado..... 36

Figura 2.7 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado, e B) Camada de "buffer" insuficiente, ocorrendo absorção [44]..... 40

Figura 2.8 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino [45]. 43

Figura 2.9 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 μm de espessura. 43

Figura 2.10 – Diagrama de níveis de energia simplificado do Tm^{3+} e Yb^{3+} e as possíveis transições e transferências de energia relacionadas às aplicações em amplificação óptica e emissão laser [3,16,30,38]..... 52

Figura 2.11 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado Tm^{3+}-Yb^{3+}. As setas indicam as transições consideradas nas equações de taxas para os cálculos realizados [19,26]. ... 59

Figura 2.12 – Desenho esquematico de uma guia plasmônico formado por NPs enfileiradas, destacando seu principio de funcionamento e seu uso na geração de excitação fluorescente em meio corante [34,90]. 64

Figura 2.13 – Estado da arte da nanofabricação. Verifica-se que o emergente campo da plasmônica, com a possibilidade de superar o limite de difração, poderá trabalhar em frequências ópticas mas com dispositivos muito menores que a tecnologia atual da fotônica com materiais dielétricos. Brongersma e Shalaev (2010) [91]. 65

Figura 2.14 – (a) Propagação de plasmons poláritons de superfície ao longo da superfície de um filme metálico com o perfil de intensidade do campo magnético (H) nas vistas superior e lateral. (b) Guia de onda plasmônico de longo alcance convencional com a representação dos campos elétrico e magnético e perfil do modo em vista frontal [45]..... 66

Figura 2.15 – Atenuador termo-óptico baseado em um guia de onda plasmônico de longo alcance.. 67

Figura 2.16 – Esquema de um modulador plasmônico capaz de modular sinais ópticos a partir de dados obtidos eletricamente através da aplicação de uma tensão V(t) ao longo de um meio óptico não-linear colocado entre duas placas metálicas (mostradas em laranja) [89]. 67

Figura 2.17 – Condição de ressonância função da razão do parâmetro e da razão de aspecto a/b da partícula, onde a e b são o comprimento e o diâmetro da partícula, respectivamente [89]. 69

Figura 2.18 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo [34]. 70

Figura 2.19 – Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos. 71

Figura 2.20 – (a) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais. (b) Eficiência de extinção de uma nanopartículas cúbica em função do comprimento de onda da luz incidente em vácuo e imersa em um vidro de silica. 72

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) [97]. 74

Figura 3.2 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP [45]. 75

Figura 3.3 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP [45]. 75

Figura 3.4 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP [45]. ... 76

Figura 3.5 – Posicionamento dos *pellets* de Tm_2O_3 (diametro de 1 cm) sobre o alvo de Yb_2O_3 (diametro de 2”) para o preparo de filmes finos codopados por sputtering. 78

Figura 3.6 – Etapas de produção dos guias de onda do tipo RIB [45]. 79

Figura 3.7 – Etapas de produção dos guias de onda do tipo PEDESTAL [45], realizadas utilizando camada *buffer* de SiO_xN_y, podendo ser também óxido térmico (SiO_2). 80

Figura 3.8 – *Layout* da máscara utilizada para a fabricação dos guias de onda (a) RIB [45] e (b) PEDESTAL [46]. 86

Figura 3.9 – Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos para fabricação de guias RIB. 87

Figura 3.10 – Aspecto do plasma e bainha em um reator de RIE. 88

Figura 3.11 – Reator de corrosão por plasma RIE utilizado no (a) LSI e no (b) LME. 89

Figura 3.12 – Espectrômetro Ocean Optics para medidas de transmitância e absorbância..... 96

Figura 3.13 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora. 97

Figura 3.14 – 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. 98

Figura 3.15 – Montagem experimental usada nas medidas de atenuação óptica. 98

Figura 3.16 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos..... 99

Figura 3.17 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda. 99

Figura 3.18 – Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda. 101

Figura 4.1 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra padrão Tm_2O_3 (filme sobre Si). 105

Figura 4.2 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra padrão Yb_2O_3 (filme sobre Si)..... 106

Figura 4.3 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra GP-T8Y (filme sobre Si)..... 106

Figura 4.4 – Espectro de Transmitância das amostras GP antes e após tratamento térmico sob diferentes condições de temperatura e periodo de tempo. 107

Figura 4.5 – Coeficiente de Absorção (o traço é apenas um guia) e Índice de refração do filme GP em função do comprimento de onda (o traço é o ajuste teórico realizado utilizando a equação de Sellmier), obtidos utilizando a técnica de Swanepol [81]..... 108

Figura 4.6 – Espectro de emissão dos filmes GP codopadas com Tm/Yb, excitados por laser de 980 nm, nas regiões do (a) VIS-IR e (b) IR. Em ambas, foi adicionado o espectro de..... 109

Figura 4.7 – Imagens de Microscópio Óptico das amostra (a) GP-R1 (tentativa de remoção usando plasma de O_2) e (b) GP-R2 (tentativa de remoção usando solução Microstrip®), com fotorresiste presente na superfície. 112

Figura 4.8 – Imagem de Microscópio Óptico da amostra GP-R4. Parte superior representada pela remoção usando DMSO e inferior pela remoção com plasma de O_2 seguida de Microstrip®. 113

Figura 4.9 – Imagens de MEV das amostras GP-R1 (a) após remoção do resiste com O_2 e (b) após remoção com DMSO, e da amostra GP-R2 (c) após remoção com Microstrip® e (d) após remoção com DMSO. 114

Figura 4.10 – Imagens de MEV das amostras GP-R3 (a) antes da remoção do resiste e (b) após utilização do removedor de resiste DMSO. 115

Figura 4.11 – Imagens de MEV da amostra GP-R4 após o processo de corrosão e tentativa de remoção do resiste usando plasma de O_2. 116

Figura 4.12 – Imagens de MEV da amostra GP-R4 após remoção do resiste usando a solução DMSO. 116

Figura 4.13 – Imagens de MEV das amostra (a) GP-R5 (com resiste) e (b) GP-R6 (sem resiste) produzidas utilizando plasma de Ar + H_2, variando-se a potência do plasma e o tempo de processo. 118

Figura 4.14 – Imagens de MEV de guias tipo PEDESTAL com largura de (a) ~2,0 μm e (b) ~8,2 μm. 120

Figura 4.15 – Imagem de MEV da guia PEDESTAL com largura de ~2,7 μm, (a) com identificação das medidas das estruturas e (b) processamento da imagem. 122

Figura 4.16 – Medidas de perda por propagação para os guias PEDESTAL, realizadas nos comprimentos de onda de 633 e 1050 nm. 123

Figura 4.17 – Perfis de campo próximo obtidos para o comprimento de onda de 633 nm, em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 7 μm. 124

Figura 4.18 – Perfis de campo próximo obtidos para o comprimento de onda de 1050 nm, em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (c) 12 μm. 124

Figura 4.19 – (a) Perfil estrutural de um guia PEDESTAL de 3,0 μm de largura e 1,1 μm de altura e (b) simulação do modo TE_{02} propagado em λ = 1050 nm. 125

Figura 4.20 – Ganho óptico dos guias tipo PEDESTAL (SiO_xN_y) em função da potência de bombeio. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 1530 nm, P_{sinal} ~98 μW. 126

Figura 4.21 – Imagens (a) frontal e (b) lateral de MEV dos guias de onda do tipo PEDESTAL com menores rugosidades nas laterais e nas paredes dos guias. 129

Figura 4.22 – Resultados de perdas por propagação dos guias do tipo PEDESTAL produzidos a partir do SiO_2. 130

Figura 4.23 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 1050 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 μm. 131

Figura 4.24 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 633 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 μm. 131

Figura 4.25 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 543 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 μm. 131

Figura 4.26 – (a) Perfil estrutural de um guia PEDESTAL de 2,0 μm de largura e 0,55 μm de altura do núcleo e (b) simulação do modo TE_{03} propagado em λ = 1050 nm. 132

Figura 4.27 – Espectros calculados de seção de choque de absorção e de emissão dos íons Tm^{3+}, na região de 800 nm, a partir de amostra *bulk* confeccionada e estudada em trabalho anterior [40]. 133

Figura 4.28 – Ganho óptico dos guias do tipo PEDESTAL (SiO_2) em função da potência de bombeio. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} ~1 μW. 134

Figura 4.29 – (a) e (c) Relações entre a geometria do guia e a distribuição gaussiana da intensidade do modo TE_{00} (transversal elétrica) a partir do valor de ~13,5% da intensidade (W_V – seção vertical, W_H – seção horizontal). (b) e (d) Representação geométrica de um guia PEDESTAL de 2,5 μm de largura e seu respectivo perfil de energia (≥13,5%) do modo TE_{00} guiado. 137

Figura 4.30 – Fator de sobreposição (Γ) dos modos guiados em função da largura do guia, para os comprimentos de onda de sinal e de bombeio. 138

Figura 4.31 – Ganho Óptico simulado em função do comprimento do guia, para um guia de 30μm de largura (a) variando a potência de bombeio (P_{sinal} = 1μW), e (b) variando a potencia de sinal ($P_{bombeio}$ = 100 mW). 141

Figura 4.32 – Ganho Óptico simulado em função da potência de sinal para um guia de 30 μm de largura, variando as potências de bombeio, (a) no comprimento de guia ideal para máximo ganho, e (b) no comprimento de guia de 3 cm. 142

Figura 4.33 – Ganho Óptico simulado em função da potência de bombeio (a) para um guia de 30μm de largura, variando o comprimento do guia, e (b) para um guia de 0,5 cm de comprimento, variando a largura do guia (P_{sinal} = 1 μW). 143

Figura 4.34 – Ganho Óptico em função da potência de bombeio para um guia de 30μm de largura e 0,5 cm de comprimento, comparando resultado experimental (P_{sinal} = 1 μW) e teórico (P_{sinal} = 1 μW). 144

Figura 4.35 – Espectro de Absorção dos Filmes Finos Metálicos depositados sobre substrado de vidro. 146

Figura 4.36 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro. (b) Resultado de espectroscopia de energia dispersiva das nanopartículas metálicas de ouro. 147

Figura 4.37 – Arranjo experimental para deposição simultânea do filme fino GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} e contendo ouro para formação de NPs. 148

Figura 4.38 – Espectro de transmitância óptica dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} contendo ouro para formação de NPs. 149

Figura 4.39 – Micrografias do filme GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} contendo NPs de ouro. *Insets* em (c) e (d) são imagens de difração de elétrons. 150

Figura 4.40 – Resultados de RBS e PIXE para a amostra GP-TY. 152

Figura 4.41 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY. 153

Figura 4.42 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY10A. 153

Figura 4.43 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY20A. 153

Figura 4.44 – Histogramas das amostras GP-TY10A e GP-TY20A contendo NPs de ouro. 154

Figura 4.45 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra GP-TY sem NPs, evidenciando menores rugosidades. 154

Figura 4.46 – Resultados das perdas por propagação em 980 nm para os guias das amostras GP-TY, GP-TY10A e GP-TY20A. 156

Figura 4.47 – Medidas de luminescência das amostras GP-TY, GP-TY10A e GP-TY20A. 157

Figura 4.48 – Ganho óptico dos guias GP-TY em função da potência de bombeio para diferentes larguras de guia. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} = 1 μW. 158

Figura 4.49 – Ganho óptico dos guias GP-TY10A e GP-TY20A em função da potência de bombeio para diferentes larguras de guia. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} = 1 μW. 159

Figura 4.50 – Imagens de MEV dos guias GP-TY com detalhamento das superfícies do núcleo dos guias. 160

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de $PbO-GeO_2$. 77

Tabela 3.2 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção do filme SiO_2 por oxidação térmica. ... 82

Tabela 3.3 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção do filme SiO_xN_y depositado por PECVD. 83

Tabela 3.4 – Processos de corrosão por plasma utilizados nos filmes de GeO2-PbO para a produção dos guias RIB. 90

Tabela 3.5 – Processo de corrosão por plasma utilizado nos filmes de SiO_xN_y (ou SiO_2) para a obtenção da estrutura utilizada na fabricação dos guias tipo PEDESTAL. 90

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}. 103

Tabela 4.2 – Composição dos filmes GP estudados neste trabalho, obtida por Fluorescência de Raios X (EDX). 105

Tabela 4.3 – Concentrações prováveis de ions de terras raras obtidos a partir das análises de RBS e PIXE, por meio da comparação com amostras padrão. 107

Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} para a produção de guias RIB. 110

Tabela 4.5 – Parâmetros de processo utilizados na corrosão por plasma de filmes GP-T8Y para produção de guias RIB. 111

Tabela 4.6 – Parâmetros de processo utilizados na deposição do filme GP e obtenção dos guias tipo PEDESTAL (lâmina com SiO_xN_y). 120

Tabela 4.7 – Parâmetros de processo utilizados na deposição do filme GP e obtenção dos guias tipo PEDESTAL (lâmina com SiO_2). 128

Tabela 4.8 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias amplificadores dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}. 139

Tabela 4.9 – Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes finos de prata e de ouro. 145

Tabela 4.10 – Parâmetros de processo utilizados na fabricação do filme GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} e contendo ouro para formação de NPs. 149

Tabela 4.11 – Dados comparativos de amplificação óptica em 800 nm, baseados em fibras ópticas e guia canal dopadas com Tm^{3+} e Tm^{3+}/Yb^{3+}. 161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASE	*Amplificação de emissão espontânea*
CCD	*Charged Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)*
CVD	*Deposição química à vapor*
DI	*Deionizada*
DMSO	*Dimetilsulfóxido*
EDFA	*Fibras ópticas dopadas com érbio*
EDS	*Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia*
EDX	*Espectroscopia por Fluorescência de Raios X*
EPUSP	*Escola Politécnica da USP*
FATEC-SP	*Faculdade de Tecnologia de São Paulo*
GP	*GeO2-PbO*
HMDS	*Hexametildissilazana*
IFUSP	*Instituto de Física da USP*
IR	*Infravermelho*
LME	*Laboratório de Microeletrônica*
LSI	*Laboratório de Sistemas Integráveis*
LTMFO	*Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos*
MET	*Microscopia Eletrônica de Transmissão*
MEV	*Microscopia Eletrônica de Varredura*
NMAG	Na_2CO_3-MgO-Al_2O_3-GeO_2
NP	*Nanopartícula*
PECVD	*Deposição química à vapor assistida por plasma*
PIXE	*Emissão de Raios X Induzida por Prótons*
RBS	*Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford*
RF	*Radiofrequência*
RIE	*Reactive Ion Etching*
RPS	*Ressonância dos Plasmons de Superfície*
TE	*Transversal Elétrica*
TR	*Terra-Rara*
UV	*Ultravioleta*
VIS	*Visível*

LISTA DE SÍMBOLOS

Abs	*Absorbância da amostra*
A_{ij}	*Taxa radiativa entre os níveis i e j*
A_w	*Área da seção transversal do guia de onda* *Região ativa do guia de onda com um domínio bidimensional de integração*
a	*Diâmetro da NP metálica*
a_s	*Coeficiente de absorção do substrato*
α	*Perda por propagação no comprimentos de onda do sinal, coeficiente de absorção do filme*
α_E	*Atenuação por espalhamento*
β	*Constante de propagação do modo guiado* *Perda por propagação no comprimentos de onda do bombeamento* *Razão de ramificação (branching ratio)*
c	*Velocidade da Luz no Vácuo*
C_{tr}	*Coeficiente de transferência de energia* $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$
d	*Espessura efetiva do filme*
e	*Carga do elétron*
E_0	*Amplitude da onda eletromagnética monocromatica*
$f(x,y)$	*Distribuição normalizada de íons de* Tm^{3+}
f_{md}	*Força do oscilador para as transições de dipolo magnético*
G_{opt}	*Ganho óptico de um amplificador óptico*
h	*Constante de Planck*
$k(\lambda)$	*Coeficiente de absorção óptica*
k_0	*Constante de propagação no vácuo*
λ	*Comprimento de onda*
λ_p	*Comprimento de onda do pico de absorção*
m, m_e	*Massa efetiva dos elétrons*
M	*Número de modos propagados*
N, n	*Índice de refração*
N_i	*Número de íons que se encontra no nível i*
N_{Tm}	*Concentração de íons de* Tm^{3+}

N_{Yb}	*Concentração de íons de Yb^{3+}*
$N_i^0(x,y,z)$	*Densidade de população do i-ésimo nível*
$N_i(z)$	*Valor médio da densidade de população no i-ésimo nível*
n_1	*Índice de refração do ar*
n_2	*Índice de refração do meio*
n_3	*Índice de refração do substrato*
n_s	*Índice de refração do substrato*
Ω_t	*Parâmetros de Judd-Ofelt*
p	*Constante de decaimento transversal (vetor de onda transversal)*
ρ	*Concentração dos íons Tm^{3+}*
P_{abs}	*Potência perdida por absorção*
P_{ASE}	*Potência óptica da amplificação de emissão espontânea*
P_{est}	*Potência óptica estimada de bombeio*
P_b	*Potência no comprimento de onda do bombeamento*
P_{b0}	*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*
R	*Refletividade do filme*
S_{ed}	*Transição de Dípolo Elétrico*
S_{md}	*Transição de Dípolo Magnético*
t	*Espessura da amostr*
T_M	*Valores de máximo de transmitância*
T_m	*Valores de mínimo de transmitância*
T_s	*Transmitância do substrato*
τ_R	*Tempo de vida radiativo*
ω	*Frequência angular*
W_{ij}	*Taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeamento*
W	*Largura do guia de onda*
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*
Γ_p	*Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeamento*
Γ_s	*Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do sinal*
ε_1	*Parte real da função dielétrica do metal*
ε_2	*Parte imaginária da função dielétrica do metal*
ε_d	*Função dielétrica do meio onde as NPs estão localizadas*
$\varepsilon_m(\omega)$	*Função dielétrica do metal em função da frequência*
ν_b	*Frequência do bombeio*
ν_s	*Frequência do sinal*
x	*Absorbância do filme*
σ	*Rugosidade da interface*
$\sigma_{aij/eij}(\nu_{p,s})$	*Seções de choque de absorção/emissão dos íons de Tm^{3+}/Yb^{3+} entre os níveis i e j nas frequências de bombeio e de sinal*
σ_{abs}	*Seções de choque de absorção*
σ_{em}	*Seções de choque de emissão*
τ_{ij}	*Tempo de vida entre os níveis i e j*
$\psi_b(x,y)$	*Perfis de intensidade normalizados do bombeio*
$\psi_s(x,y)$	*Perfis de intensidade normalizados do sinal*
θ_1	*Ângulo de refração do feixe no ar*
θ_2	*Ângulo de propagação do feixe no guia*
θ_3	*Ângulo de refração do feixe no substrato*
U^t	*Elementos de matriz para os cálculos de Judd-Ofel*
V_0	*Volume da NP metálica*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27

2.1 ESTADO DA ARTE 27

2.2 ÓPTICA INTEGRADA 29

2.3 GUIAS DE ONDA 32

2.3.1 Princípios dos guias de onda ópticos 34

2.3.2 Guias de Onda Vítreos Passivos e Ativos 37

2.3.3 Perdas em guias de ondas 39

2.4 CARACTERIZAÇÃO E EXTRAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS EM FILMES FINOS PARA APLICAÇÕES EM GUIAS DE ONDA 42

2.5 O TÚLIO E SUAS APLICAÇÕES EM FOTÔNICA 47

2.5.1 Princípo da Amplificação Óptica 47

2.5.2 Amplificadores Ópticos baseados em materiais dopados com Tm^{3+} 48

2.5.3 Teoria de Judd-Ofelt e determinação das Taxas Radiativas e das Seções de Choque de Absorção e Emissão 53

2.5.4 Teoria da Amplificação Óptica para Guias dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} 56

2.6 GUIAS PLASMÔNICOS 63

2.6.1 Propriedades ópticas dos metais nobres 68

3 MATERIAIS E MÉTODOS 73

3.1 PRODUÇÃO DOS ALVOS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS 73

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS 75

3.2.1 Deposição de Filmes Finos contendo Tm^{3+}/Yb^{3+} 77

3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DOS GUIAS DE ONDA ÓPTICOS 78

3.3.1 Limpeza das lâminas 81

3.3.2 Oxidação Térmica Úmida (guias RIB e PEDESTAL) e Deposição Química em fase Vapor Assistida por Plasma (guias PEDESTAL) 82

3.3.3 Deposição de Cromo como máscara de corrosão (somente para guias tipo PEDESTAL) 84

3.3.4 Litografia óptica 84

3.3.5 Corrosão dos filmes de GeO_2-PbO (RIB) e SiO_xN_y ou SiO_2 (PEDESTAL) 87

3.3.6 Remoção do fotorresiste (Guias RIB) 91

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 92

3.4.1 Perfilometria e Microscopia de Força Atômica 92

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *93*
3.4.3 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) *93*
3.4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX) *94*
3.4.5 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutheford (RBS) e Espectrometria de Emissão de Raio X induzida por Proton (PIXE) *95*
3.4.6 Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS-NIR *95*
3.4.7 Emissão óptica nas regiões do Visível e do Infravermelho *96*
3.4.8 Caracterização Óptica dos Guias *97*

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 102
4.1 FILMES FINOS GeO_2-PBO CODOPADOS COM Tm^{3+}/Yb^{3+} 103
4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS AMPLIFICADORAS DO TIPO RIB 110
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura *113*
4.3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS AMPLIFICADORAS DO TIPO PEDESTAL 119
4.3.1 Estrutura PEDESTAL usando SiO_xN_y *119*
4.3.2 Estrutura PEDESTAL usando SiO_2 ..... *127*
4.4 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO DE GANHO ÓPTICO 136
4.5 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES METÁLICOS E DOS GUIAS DE ONDA CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS 145

5 CONCLUSÕES 162

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 164

APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES DE TRABALHO NO PERÍODO DO DOUTORADO 176
PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS 176
DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS EM CONGRESSOS 178

1 Introdução

A área de telecomunicações tem crescido expressivamente nos últimos anos com a alta demanda por internet. Dado o grande fluxo de dados e o surgimento de muitos aparelhos com acesso a internet por meio das redes sem fio, tais como tablets, celulares, notebooks, televisores "*Smart* TV" etc., surgiu a necessidade de aumentar a largura de banda, levando as empresas de telecomunicação à buscarem formas de transmissão de dados mais eficientes [1].

Uma das soluções possíveis para este problema é a utilização de fibras ópticas no lugar de cabeamento de cobre. Entretanto, a limitação da largura da banda utilizada atualmente, depende da banda de emissão proveniente dos íons de érbio, em torno de 1550 nm, pois à medida que o sinal de luz sofre atenuação ao longo da fibra, faz-se 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 espectro infravermelho. Uma forma de tornar as fibras mais eficientes e aumentar a largura da banda seria através de um aproveitamento maior da 3º janela de telecomunicações a partir do alargamento da banda em 1550 nm, que poderia ser realizado por meio das emissões de outros elementos de terras-raras (TRs), como, por exemplo, o túlio [2–5]. Desta forma, seria possível aumentar a capacidade de transmissão das fibras por meio do aumento do número de canais de transmissão [6].

Os íons de túlio apresentam duas emissões na região da 3º janela, em torno de 1450 e 1700-1900 nm, sendo um grande candidato para o alargamento da banda em 1550 nm das usuais fibras amplificadoras dopadas com érbio (EDFAs – Erbium-doped fiber amplifiers) [2,5], além de já serem comercializadas fibras dopadas com túlio para obtenção de laser na região 1,8-2,2 µm [7]. Ao mesmo tempo, outras áreas têm sido bastante reportadas na literatura, onde fibras ópticas são utilizadas em vários setores da indústria na área de sensoriamento remoto, em biomedicina, monitoramentos de gases, lasers à fibra sintonizáveis, amplificação nas 1º e 3º janelas de telecomunicações (~800-900 nm e ~1460-1625 nm, respectivamente) etc [3,4,8–29]. Aplicações na região do visível, tais como em displays, comunicações

transoceânicas, armazenamento de dados, defesas militares etc., também são reportadas [30,31].

Entretanto, a melhoria na largura das bandas da 3º janela de telecomunicações não é suficiente. Redes privadas à fibra-óptica geralmente fazem uso da 1º janela de telecomunicações (~800 nm), pois as distâncias entre os pontos de acesso ao servidor são menores, não sendo afetadas significativamente pelas atenuações geradas pela fibra nesta região espectral, além da possibilidade de garantir sigilo do conteúdo trafegado. Lasers de diodo de alta potência são facilmente obtidos tanto nos comprimentos de onda de 980 nm quanto 800 nm. Isto, aliado a um material dopado com íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} pode gerar novos dispositivos amplificadores que poderiam ser aplicados a redes privadas comerciais e industriais.

Com a miniaturização dos equipamentos, cada vez mais se têm estudado formas de diminuir os componentes eletrônicos e optoeletrônicos. Com o surgimento da nanotecnologia, tornou-se possível o desenvolvimento de materiais nanoestruturados, permitindo não só a miniaturização, mas também a manipulação das suas propriedades, de forma que estes materiais apresentem características inéditas. Diversas publicações abordam as alterações das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de tais materiais [32,33]. Basicamente, o princípio de interação da luz com nanoestruturas metálicas é descrito pela oscilação coletiva dos elétrons na superfície das nanopartículas (NPs), induzida pela interação com a onda eletromagnética da luz externa utilizada como excitação [32,34–37]. Essa interação proporciona um aumento do campo local em torno das NPs, aumentando também as características ópticas não-lineares do material, tornando-o interessante para aplicações como chaves e limitadores ópticos [32–34]. Também já foi observado, tanto em estudos realizados pelo grupo quanto em estudos de outros autores, que a presença de NPs metálicas em vidros proporciona aumento da luminescência de íons de TRs e outros espécimes fluorescentes. Este aumento pode ser associado à basicamente três tipos de interação – aumento do campo local, transferência de energia entre as NPs metálicas e os íons de TR e mudanças nas taxas radiativas [38].

A construção de dispositivos para amplificação ou sensoriamento ópticos, cada vez menores, depende da possibilidade de integração de diversos dispositivos

utilizados atualmente em optoeletrônica, tais como WDM (Wavelength-Divison Multiplexing), moduladores de frequência, fotodetectores, lasers etc., em um único dispositivo, razão pela qual muita pesquisa tem sido feita na área de guias de onda [13,39]. A construção de guias de onda sobre lâmina de silício torna essa integração possível.

O objetivo do presente trabalho consiste na produção e na caracterização de filmes finos de germanato, da matriz binária GeO_2-PbO (GP), obtidos por *RF-Sputtering* e dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, com e sem NPs metálicas, para a construção de guias de onda com aplicações nas áreas de fotônica e óptica integrada, na primeira janela de telecomunicação, em 800nm. Cabe acrescentar que não há trabalhos na literatura sobre amplificação de sinal em 800 nm por meio de guias de ondas produzidos sobre substrato de silício, baseados em materiais de germanatos dopados com íons de terras raras (TRs).Justifica-se a introdução dos íons de itérbio por ser um bom doador de energia para os íons de túlio.

Os germanatos, em questão, têm propriedades adequadas para aplicações em guias de onda: alto índice de refração (~2,0), larga janela de transmissão, desde a região do visível até a do infravermelho médio, e baixa energia de fônon quando comparado a silicatos e boratos (~700 cm^{-1}). Além disto, estudos anteriores do grupo com esses materiais mostraram que são hospedeiros adequados para os íons Tm^{3+}/Yb^{3+} [38,40,41]; nesses trabalhos pôde ser observada a eficiente conversão ascendente dos íons Tm^{3+} em decorrência da baixa energia de fônon, que diminui a probabilidade de perda por processos não radiativos, somada à eficiente transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$. Acrescenta-se ainda que foi obtida com sucesso a nucleação de nanopartículas de prata na referida matriz binária, aumentando consideravelmente as emissões associadas à conversão ascendente dos íons Tm^{3+} [38,42,43], o que motiva também o presente trabalho.

Para a produção destas guias com as características desejadas para as referidas aplicações e com diferentes geometrias, a análise dos resultados obtidos para cada filme deve levar em conta os parâmetros dos processos. A produção e a caracterização das amostras obtidas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (LTMFO – FATEC-SP), no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e Laboratório

de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Após a obtenção dos guias, as principais caracterizações, tais como, perdas por propagação, ganho óptico, espectro de emissão etc., foram realizadas no LTMFO. A incorporação dos referidos íons de terras-raras (TRs) foi verificada por meio das emissões associadas às suas respectivas transições de energia. A caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é de fundamental importância já que são observados os perfis das guias, a rugosidade das superfícies dos mesmos e a qualidade do processo, tendo sido realizada no LSI e no LTMFO.

Estudos relacionados à interferência de filmes finos metálicos na transmitância de luz em vidros ópticos também foram realizados no LTMFO com o objetivo de definir os melhores parâmetros para a produção de guias de onda nanoestruturados com propriedades similares ou superiores aos guias já reportados na literatura e a possível aplicação delas para a construção de dispositivos fotônicos e optoeletrônicos. São apresentadas as produções de guias de ondas do tipo RIB e PEDESTAL baseados em filmes GP utilizando técnicas de litografia e corrosão por plasma, além da influência dos parâmetros do processo nas propriedades ópticas. Durante o desenvolvimento do projeto foram encontradas dificuldades nos processos de fabricação de guias RIB, como, por exemplo, a remoção do fotorresiste. Por esta razão, optamos pela geometria do guia PEDESTAL para continuidade do trabalho.

Além disso, cabe acrescentar que devido à impossibilidade de medir os tempos de vida das emissões dos filmes nas regiões de 1450 e 1700 nm, por apresentarem baixa intensidade de difícil detecção, o foco do trabalho ficou direcionando ao estudo da emissão em 800 nm, com aplicação em redes privadas e pouco explorado na literatura.

O conteúdo pertinente ao estudo realizado que compõe a tese é exposto da seguinte forma:

O Capítulo 2 aborda o estado da arte de forma resumida a partir de uma coletânea de resultados já obtidos em trabalhos realizados pelo grupo utilizando as matrizes de germanato e as diversas terras raras estudadas, tanto para *bulks* quanto para filmes finos.

Além disso, apresenta uma revisão bibliográfica pertinente aos aspectos teóricos envolvidos neste trabalho. Os fundamentos de óptica integrada e de guias de ondas, assim como as propriedades espectroscópicas dos íons de terras raras são apresentados no mesmo capítulo. A caracterização de filmes finos transparentes para a extração de parâmetros ópticos e o principio de funcionamento dos guias de onda amplificadores também são apresentados com detalhes. E por fim, uma base teórica sobre guias de onda nanoestruturados, as possíveis aplicações e o atual desenvolvimento da área são expostos de forma resumida.

No Capítulo 3 é abordada a metodologia empregada para a produção de guias de onda baseados em filmes finos de germanato, assim como a produção de filmes nanoestruturados, além de elencadas também as técnicas utilizadas para as caracterizações físico-químicas dos filmes e guias de ondas produzidos.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões relacionados às caracterizações realizadas nos filmes e nos guias de ondas, contendo as terras raras Tm^{3+} e Yb^{3+} e as nanopartículas metálicas de ouro (Au). Dentre os resultados apresentados, podemos citar as caracterizações ópticas passivas e ativas dos guias de ondas, assim como as análises químicas dos filmes e os perfis dos guias. Também são expostos os resultados relacionados aos filmes nanoestruturados e a sua interferência nas propriedades ópticas dos filmes e guias.

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

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Estado da Arte

Diversos materiais têm sido estudados para obtenção de guias de onda passivos e ativos e no desenvolvimento de nanocompósitos. Os métodos de obtenção de ambos são diversos. Os processos para obtenção de nanopartículas (NPs) metálicas, frequentemente reportados na literatura, são CVD (*Chemical Vapor Deposition*), sol-gel, técnicas assistidas por feixe de elétrons e raios X, implantação iônica, campo elétrico, irradiação por laser de femtosegundo, radiação ultravioleta (UV), tratamento térmico, troca iônica, evaporação, *RF-Sputtering* e técnicas híbridas, envolvendo *sputtering* com CVD ou sol-gel [24,32,38]. Na obtenção das guias de onda normalmente são utilizadas as mesmas técnicas envolvidas em processos de microeletrônica, dentre as quais podemos citar, CVD, *RF-Sputtering*, corrosão por plasma e litografia óptica [44–46], além também do uso de laser de femtosegundo [47], ou ainda, tratamentos que proporcionam o mecanismo de troca iônica [24].

O *RF-Sputtering* foi escolhido para o trabalho em questão por ser uma das técnicas mais versáteis para a produção tanto de nanocompósitos como de guias de onda, pois podem ser empregados diversos tipos de materiais e configurações do sistema de processo. Dentre as vantagens da técnica, podemos citar a homogeneidade da superfície em sistema de baixa temperatura sob condições controladas de processo; a possibilidade de produção de nanocompósitos; a capacidade de depositar filmes compósitos de vários metais e materiais dielétricos além de produzir NPs metálicas com formato, tamanho e distribuição controlados [32]. Cabe acrescentar que as propriedades das NPs estão diretamente relacionadas com os parâmetros mencionados, tornando esta técnica bastante importante já que é possível controlá-los, a fim de que se obtenham as propriedades adequadas para as aplicações desejadas [34].

Guias de onda produzidos com materiais à base de óxidos de metais pesados já foram reportados na literatura [48–50], por apresentarem alto índice de refração e possibilitarem o favorecimento do confinamento de luz em função do contraste com

o índice de refração dos materiais envoltórios. Baseando-se nisto e em resultados obtidos em estudos de vidros de óxidos de metais pesados conduzidos pelo grupo em trabalhos anteriores, foi escolhida a composição 60 PbO – 40 GeO_2 (% em peso) para o estudo de guias de ondas dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}. Vidros (*bulk*) com esta composição apresentaram alta luminescência dos íons de terras-raras (TRs) e se mostraram bons candidatos para aplicações em fotônica e optoeletrônica, além da possibilidade de obtenção de *bulks* nanoestruturados com comprovado aumento de luminescência na presença de NPs metálicas. Assim, já foram reportados pelo grupo aumentos nas emissões dos íons Pr^{3+}, Er^{3+}, Eu^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}/Yb^{3+}, Tm^{3+}/Yb^{3+} e Nd^{3+} quando na presença de NPs de ouro e prata [42,43,51–55]. Foi mostrada a possibilidade de nucleação de NPs de prata em amostras tridopadas com $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ e $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ [56,57], além da otimização do último sistema para geração de luz branca [58]. Foram também publicados resultados sobre a produção de filmes por *RF-Sputtering* contendo NPs de cobre que promoveram o aumento da susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem, no índice de refração, na região do infravermelho próximo [59], sendo de grande interesse para aplicações em chaveamento óptico. Foram reportados também resultados sobre o aumento da susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem para filmes GP dopados com ouro, e vidros GP dopados com prata, onde foi observado aumento da absorção não-linear na região do visível, possibilitando aplicações em limitadores ópticos, e aumento do índice de refração não-linear no infravermelho, possibilitando aplicações em chaveamento óptico [60,61]. Guias de ondas do tipo RIB, produzidos com a mesma composição mencionada anteriormente, apresentaram baixas perdas por propagação [45,50] e amplificação na região do 1530 nm quando codopados com íons Er^{3+}/Yb^{3+} [45]. Estudos mais recentes mostraram também a possibilidade de fabricação de guias plasmônicos a partir da deposição de filme metálico sobre a superfície do guia, permitindo assim a formação de NPs de ouro por meio de tratamento térmico adequado [45,62].

Existem na literatura muitos estudos de amplificadores ópticos baseados em materiais dopados com íons Tm^{3+}, porém a grande maioria é baseado na 3° janela de telecomunicações [3,4,15,16,25–29]. Estudos baseados na 1° janela de telecomunicações são muito bem conceituados quanto ao modelamento, mas poucos trabalhos têm sido realizados nessa área, onde a grande maioria é baseada

em fibras de sílica [11,20–22] ou fluorzirconatos (ZBLAN) [18,23]. Apenas um trabalho em que o estudo foi realizado em material à base de germanato, foi encontrado até o momento [24]. Neste estudo, os guias do tipo CANAL foram obtidos em vidro germanato (*bulk*), pelo método da troca iônica, baseado na matriz Na_2CO_3-MgO-Al_2O_3-GeO_2 (NMAG) dopada com Tm^{3+}/Yb^{3+}, por meio do método de troca iônica. O máximo ganho observado foi de ~3,5 dB, em 810 nm, sob potência de excitação de 457 mW, em 980 nm. Acredita-se que seja possível obter ganho equivalente ou maior para menores potências de excitação, devido à alta seção de choque de emissão em 800 nm apresentada pelos íons Tm^{3+}. Entretanto, devemos salientar que as características espectroscópicas dependem do hospedeiro e, portanto, esperam-se melhores resultados baseados em estudos realizados anteriormente pelo grupo, que demonstraram grande eficiência tantos nos processos de conversão ascendente em sistemas dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} [38,40,42,63], quanto na amplificação óptica em sistema dopados com Er^{3+} [48] e Er^{3+}/Yb^{3+} [45].

Os fatos expostos motivaram a realização do trabalho em questão que visa o desenvolvimento de tecnologia para a produção de guias de onda no sistema GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} com e sem NPs metálicas que atuem como amplificadores na região de 800 nm, possibilitando aplicação em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos que operem na região da 1° janela de telecomunicações.

2.2 Óptica Integrada

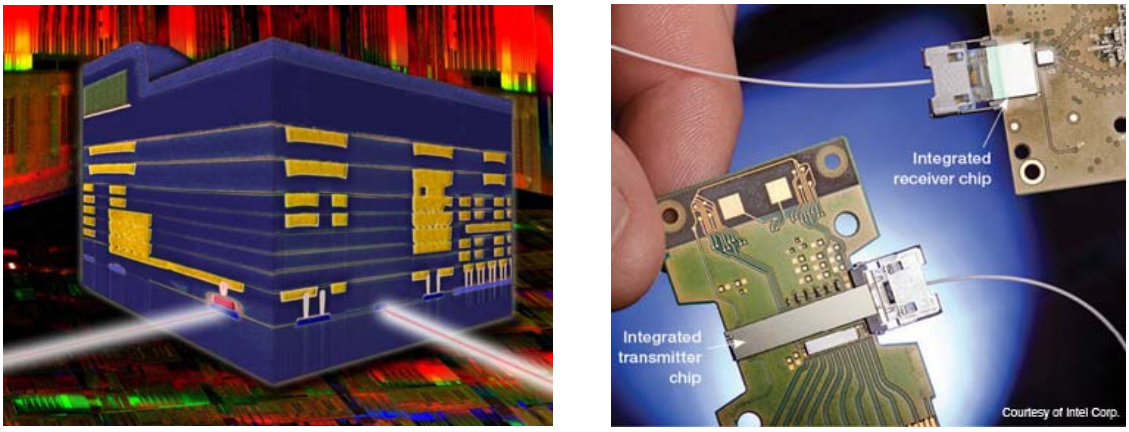
O conceito de Óptica Integrada se iniciou em 1969, quando S. E. Miller [44,64] definiu-a como sendo o processamento e a transmissão de sinais por feixes ópticos em lugar da corrente elétrica, e tem papel fundamental nos modernos sistemas de comunicação óptica. As primeiras linhas de pesquisa voltadas à óptica integrada se iniciaram no final dos anos 60. Desde o início, a intenção foi desenvolver dispositivos ópticos de modo análogo aos circuitos integrados da eletrônica convencional.

Semelhantemente à área de Circuitos Integrados (CIs), a Óptica Integrada tem como princípio básico a integração de diversos dispositivos fotônicos e optoeletrônicos num único substrato, tais como chave óptica, modulador, gerador e detector de luz, focalizador, acoplador, polarizador, entre outros. Além disso, as

pesquisas nesta área têm procurado desenvolver dispositivos cada vez menores, de forma a integrar a eletrônica e a óptica num único dispositivo, permitindo que novos equipamentos sejam desenvolvidos.

Desde 2006, a Luxtera®, e de 2010, a IBM® e a Intel® [65–70], separadamente, vêm desenvolvendo dispositivos de comunicação a fibra óptica de alta velocidade (~20 a 100 Gbits/s) com resultados extraordinários. Em particular, a Intel® desenvolveu duas placas, uma receptora e uma transmissora, que possuem um único CHIP que integra a óptica com a eletrônica, onde o sinal é gerado, modulado e codificado na placa transmissora e, na placa receptora, o sinal é detectado, transformado e decodificado, tornando a comunicação entre duas máquinas efetiva e de altíssima velocidade. Já a Luxtera® e a IBM® apresentaram um processador optoeletrônico baseado na tecnologia CMOS que possuí as duas funções (receptor e transmissor) num único CHIP. Com este avanço, já se começa a falar em placas de circuito impresso que não se preocupam mais com a distância entre o processador e as memórias RAM, uma vez que, em breve, as conexões entre as unidades de processamento e as memórias poderiam ser substituídas por fibras ou guias de ondas. A própria Luxtera® já comercializa seu grande advento há algum tempo sob o nome de OptoPHY®. Na Figura 2.1 são apresentadas imagens de dispositivos optoeletrônicos, baseados em tecnologia CMOS, que permitem a construção sequencial das partes ópticas e eletrônicas num único dispositivo.

Figura 2.1 – (a) Imagem ilustrando um processador optoeletrônico baseado em tecnologia CMOS [71] e (b) uma placa de comunicação à fibra optica com processador optoeletrônico [72,73].



(a) (b)

Fonte: (a) IBM® Thomas J. Watson Research Centre e (b) Intel® Photonics Technology Labs.

Entretanto, este efetivo progresso só foi alcançado nos últimos anos devido aos avanços nas pesquisas científicas, ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento das técnicas de fabricação e caracterização.

A maior parte das pesquisas atuais, nesta área, tem como grande obstáculo as dimensões dos dispositivos, pois os guias de luz são restringidos ao limite de difração da luz, o que dificulta a sua construção com dimensões inferiores a metade do comprimento de onda. Com o advento da plasmônica, esse obstáculo tem sido superado, tornando possível guiar luz em estruturas muito menores que o comprimento de onda da luz visível, por exemplo. Esse tema será abordado na seção 2.6.

Dispositivos ópticos integrados são, na sua maioria, usados atualmente para aplicações em telecomunicações e sensoriamento em sistemas industriais. Dentro de um dispositivo óptico integrado, o guia de onda é a principal estrutura, pois irá conduzir o sinal ao longo de todo o dispositivo. Sendo assim, o material escolhido para tal finalidade deve ser empregado de acordo com as necessidades envolvidas, tais como guiar, amplificar, modular etc. Os materiais escolhidos podem ser divididos basicamente em quatro grupos principais: passivos e ativos, eletro-ópticos, optoeletrônicos, e totalmente ópticos.

Dispositivos ópticos passivos são os guias propriamente ditos, além dos divisores de sinais em duas ou mais partes que conduzem a luz nas direções desejadas. Os dispositivos ativos são geralmente usados na transmissão de dados tais como os amplificadores ópticos que possuem uma fonte de bombeio para o processo de amplificação. Sua principal função é aumentar a intensidade da luz que está sendo conduzida. Estes amplificadores ópticos são baseados em materiais dopados com altas concentrações de íons de TRs e incluem-se entre os componentes ativos. Dispositivos eletro-ópticos integrados são aqueles produzidos com materiais dielétricos que alteram suas propriedades ópticas a partir de um campo elétrico. Por exemplo, o guia de onda pode ter seu índice de refração alterado para controlar seu modo de operação.

Já os dispositivos optoeletrônicos são normalmente baseados em materiais semicondutores e oferecem maior vantagem, pois possibilitam a integração com

circuitos elétricos, viabilizando o desenvolvimento de circuitos ópticos e elétricos no mesmo CHIP. Razão pela qual a maioria dos dispositivos já desenvolvidos serem baseados em tecnologia CMOS, como os apresentados pela Luxtera®, IBM® e Intel® [71–73].

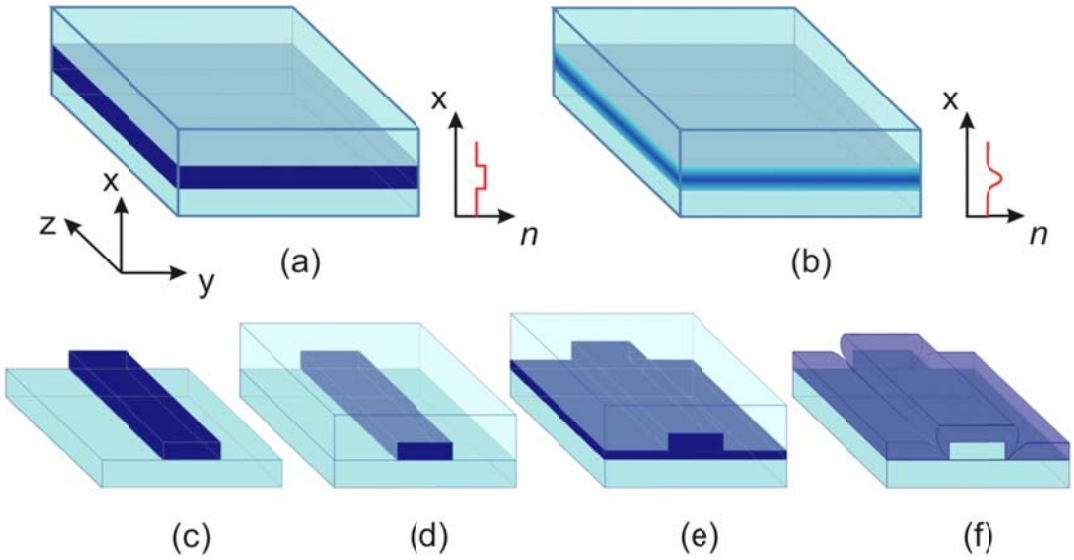
Nos dispositivos totalmente ópticos, as interações ópticas não-lineares são empregadas de forma que as funções como chave ou limitação óptica são controladas por um sinal de luz adicional, semelhante a um transistor e diodo, onde se tem limitação de corrente em função da tensão aplicada ao dispositivo. Desta forma é possível controlar o sinal de diversas formas, conferindo ao material funções como “switches” e moduladores. Grande parte das pesquisas atuais na área de dispositivos totalmente ópticos tem interesse nos efeitos ópticos não-lineares que permitem controlar, por exemplo, o coeficiente de absorção e o índice de refração, através da absorção de fótons próximos das ressonâncias do sistema [44,74].

2.3 Guias de Onda

Guias de onda são dispositivos capazes de conduzir luz de forma controlada. O conceito para entender seu principio de funcionamento é bastante simples. Um núcleo, envolvido por uma cobertura de material com índice de refração inferior, consegue confinar um feixe de luz por reflexão interna total. Este efeito torna possível a condução da luz dentro de um meio, muitas vezes um dielétrico, permitindo assim a construção de guias com estruturas complexas que podem desde simplesmente conduzir ou ainda filtrar, modificar e amplificar a luz, dependendo basicamente do guia ser passivo, ativo ou com estruturas complexas que possuem características especificas, como por exemplo, a rede de Bragg e o anel ressonante que funcionam como filtros.

Dentre as configurações estruturais mais utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda, podemos citar basicamente 4 tipos: planar, canal, RIB e mais recentemente o PEDESTAL, apresentados na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo índice degrau (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: canal – sem cladding (c), canal – com cladding (d), RIB (e) [44] e PEDESTAL (f).



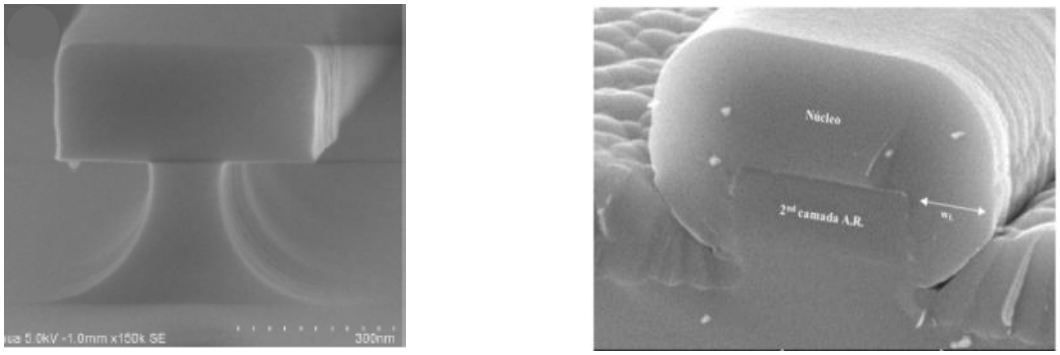
Fonte: Autor, modificado da ref. [75].

Na Figura 2.2a e Figura 2.2b são ilustrados guias do tipo planar, conhecidos como “slab”, com índice de refração degrau e gradual, respectivamente, e também seus correspondentes perfis de índice de refração ao longo do eixo x. Este tipo de guia é considerado uma estrutura ideal, composta por camadas adjacentes, com diferentes espessuras e índices de refração. Nesta configuração, não há simetria apenas ao longo do eixo X, portanto, o perfil de índices de refração varia somente ao longo da direção X. No caso do tipo índice degrau, temos uma camada com índice de refração maior que possui nas vizinhanças camadas de índice de refração menor. É dentro dessa camada de maior índice, habitualmente chamada de núcleo, que a luz se propaga. No tipo índice gradual, o índice de refração varia gradualmente de um valor maior, na região central do núcleo, para valores menores, nas regiões periféricas no eixo X. A estrutura “slab” costuma ser usada para modelagem e simulação do comportamento da onda eletromagnética, à medida que se propaga ao longo do guia.

Na Figura 2.2c a Figura 2.2f são ilustradas algumas configurações utilizadas para realizar o confinamento lateral em guias de onda. A Figura 2.2c e a Figura 2.2d mostram a configuração canal, cuja lateral do núcleo é totalmente corroída definindo

assim as paredes laterais de um guia retangular. No primeiro caso o guia é envolto pelo ar e no segundo, o guia fica envolto por outro material de menor índice de refração, protegendo o guia do ambiente. Na Figura 2.2e, é mostrada a configuração do tipo RIB, cujo núcleo é obtido a partir de uma corrosão parcial, gerando uma pequena alteração no índice de refração efetivo na região central, definida pelas paredes laterais construídas. Na Figura 2.2f, é mostrada a configuração do tipo PEDESTAL [46], cujo núcleo é obtido a partir da deposição sobre uma estrutura chamada PEDESTAL, obtida previamente por processos de litografia e corrosão por plasma. Nestas duas últimas estruturas, pode ou não haver deposição de uma cobertura sobre o núcleo. Na Figura 2.3 são mostradas duas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de guias de onda do tipo PEDESTAL que já foram reportadas na literatura. Neste trabalho foram produzidos e caracterizados guias de onda dos tipos RIB e PEDESTAL com o intuito de ampliar as aplicações possíveis para estes, na presença de íons de TRs e NPs metálicas.

Figura 2.3 – Imagens de MEV de guias de onda PEDESTAL com aplicações em (a) dispositivos de polarização [76] e (b) guias ARROW [46].



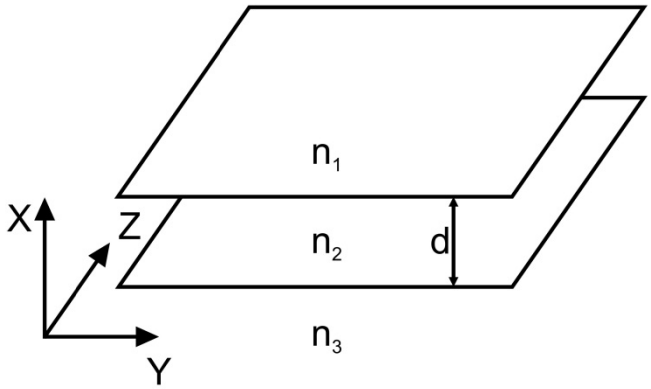
(a) (b)

Fonte: D. O. de Carvalho, 2012.

2.3.1 Princípios dos guias de onda ópticos

Um guia de onda planar, geralmente tem três camadas: uma camada de isolamento (índice de refração - n_3), uma camada de núcleo (índice de refração - n_2) com espessura **d**, e uma camada de revestimento superior (índice de refração - n_1), como esquematizado na Figura 2.4 [44].

Figura 2.4 – Diagrama de um guia de onda de três camadas com índices de refração n_1, n_2 e n_3. A luz é guiada no meio de índice n_2.



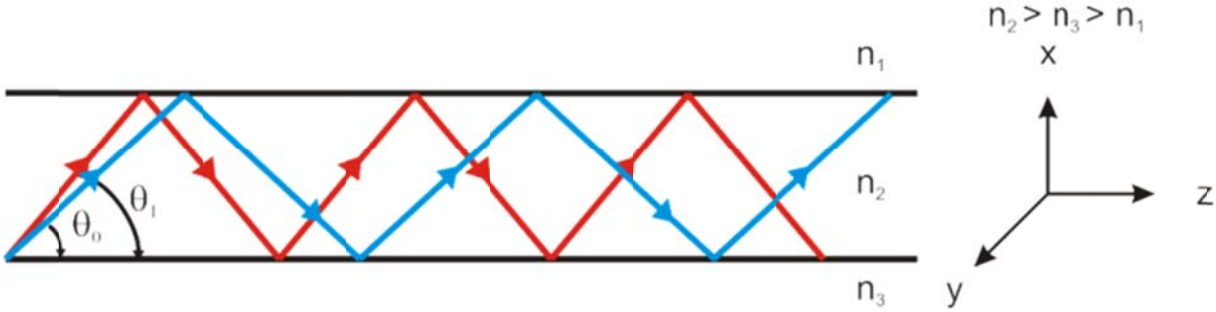
Fonte: V. D. del Cacho, 2010.

Os índices de refração, identificados por n_1, n_2 e n_3, representados em cada camada, devem satisfazer as seguintes condições:

$$n_2 > n_1 \text{ e } n_2 > n_3$$

De acordo com a óptica geométrica, o confinamento de luz no interior de um guia é descrito pela reflexão total entre duas interfaces, como representado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Padrão de raios ópticos em um guia de onda planar multimodo [45].



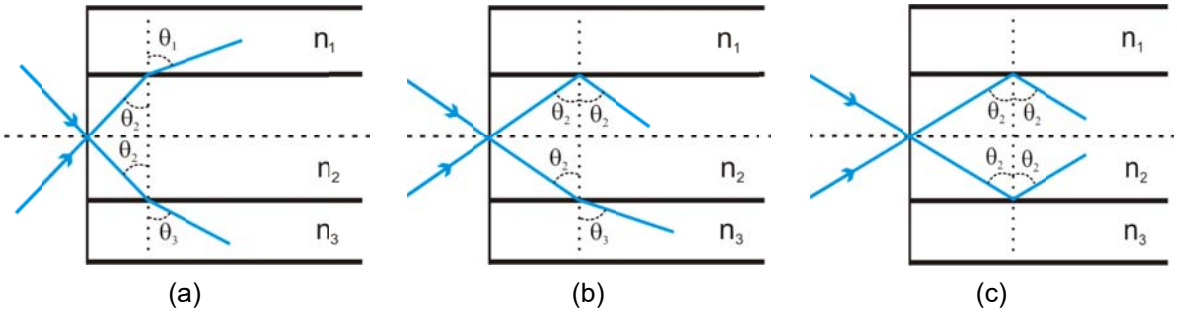
Fonte: D. M. da Silva, 2012.

Para melhor entendimento da propagação de ondas eletromagnéticas em guias de onda é fundamental o conhecimento dos modos guiados. Estes modos são soluções das equações de onda obtidas através das equações de Maxwell. A partir do estudo das soluções das equações de Maxwell é possível obter ainda outras informações, tais como a distribuição das energias entre os modos e o perfil de intensidade de energia dentro do guia para cada modo. Este último permite ter uma

noção da quantidade da energia confinada no núcleo do guia, assim como a quantidade que se encontra fora dele [77].

Portanto, considerando n_1, n_2 e n_3, respectivamente, o índice de refração do ar, do filme e do substrato na Figura 2.6, tem-se ainda que $n_3 > n_1 = 1$. Isto implica na existência de dois ângulos limite distintos θ_a e θ_s para as reflexões totais nas interfaces 1-2 (do filme com o ar) e 2-3 (do filme com o substrato), respectivamente. Têm-se, portanto, três casos distintos, como representado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado.



Fonte: Autor.

Quando o ângulo de incidência na entrada do guia é grande, logo $\theta_2 < \theta_a$ e $\theta_2 < \theta_s$, a luz incidente é refratada nas interfaces 1-2 e 2-3 de acordo com a Lei de Snell, com ângulos θ_1 e θ_3, respectivamente, maiores que θ_2, saindo do guia na forma como está representado na Figura 2.6(a). Este modo não confinado da luz é chamado de *modo radiativo*. Ainda na condição inicial, porém com $\theta_2 > \theta_a$ e $\theta_2 < \theta_s$, tem-se a situação descrita na Figura 2.6(b) onde a luz é refratada na interface 2-3 e totalmente refletida na interface 1-2. Este é o *modo do substrato*. Finalmente, na condição de inserção de luz no guia com ângulo de entrada pequeno e, portanto, $\theta_2 > \theta_a$ e $\theta_2 > \theta_s$, ocorre reflexão total nas duas interfaces, o que faz com que a luz seja confinada no núcleo, como mostrado na Figura 2.6(c). Este é o *modo guiado*.

O número de modos guiados depende do contraste de índice de refração do guia de onda, bem como da sua geometria e do comprimento de onda da luz [77]. Para a condição onde é observada a propagação de um único modo, diz-se que o guia de onda é *monomodo*. Logo, se for observado o guiamento de mais de um modo, o guia é chamado *multimodo*. Cada um dos modos guiados apresenta uma constante de propagação (β) e uma distribuição de intensidade dos campos

distintas. Nos guias de onda onde há um pequeno contraste de índice de refração é observado o comportamento *monomodo*, entretanto o confinamento da luz nestes guias é baixo. Se comparados aos guias com grande contraste de índice de refração, o aproveitamento da energia da luz guiada é maior, o que permite diminuir as perdas por vazamento (*leakage*) de radiação além de garantir melhor excitação dos íons de TRs para o caso de guias ativos. Portanto, a utilização de materiais com alto índice de refração é de grande interesse quando se trata de maior aproveitamento de energia para processos de amplificação de sinal óptico.

2.3.2 Guias de Onda Vítreos Passivos e Ativos

Quando tratamos de guias de onda, geralmente estamos falando dos guias construídos sobre substratos, tais como os utilizados em circuitos integrados (ópticos e optoeletrônicos). Porém, se nos remetermos ao conceito de guias de onda ópticos dado em meados 1960 e ao seu principio de funcionamento, tanto a fibra óptica quanto os diversos outros tipos de guias dielétricos que podemos obter por outras técnicas também se enquadram na definição. A maior diferença que existe nesse caso são os tipos de fabricação e os substratos utilizados.

Nos princípios da comunicação óptica, tanto as fibras ópticas quanto os lasers eram de fundamental importância para que um avanço na área de telecomunicações pudesse acontecer. O primeiro dispositivo criado usando já os guias de ondas ópticos, construídos sobre substrato, foi o laser de diodo. Este era obtido a partir de materiais semicondutores extrínsecos, empilhados e dopados com elementos que gerariam semicondutores tipo-p (portadores livres de carga positiva, ou seja, buracos eletrônicos) e tipo-n (portadores livres de carga negativa – elétrons), no formato canal. Ao seu redor os mesmo materiais eram utilizados, mas com características ópticas diferentes, ou seja, menor índice de refração, fazendo com que o guiamento acontecesse na região central. O confinamento da luz nessas duas camadas (tipo-p e tipo-n) permitiu que a luz fosse amplificada e a ação laser acontecesse.

A utilização de meios dielétricos para guiamento de luz já vinha sendo estudada há muito tempo com o surgimento das fibras ópticas, porém a utilização de

vidros para a fabricação de guias somente se tornou interessante após verificada a possibilidade de criação de novos dispositivos, tais como aqueles que apresentam resposta não-linear tanto a campos elétricos (efeito eletro-óptico), quanto a intensas ondas eletromagnéticas por meio de luz (efeito totalmente óptico). O grande interesse se deve aos avanços na área de telecomunicações e sensores industriais, assim como a possibilidade de obter meios ativos a partir da incorporação dos íons de terras-raras (TRs) permitindo a fabricação, por exemplo, de amplificadores ópticos [44,45].

Atualmente, existem vários métodos sendo empregados para a fabricação de guias de onda nas mais diversas formas, como filme fino, vidros massivos (*bulks*) ou fibras ópticas. Dentre os métodos empregados, podemos citar a deposição química a vapor (CVD), a troca-iônica, o sol-gel, a deposição física por sputtering, gravação por laser de femtosegundo etc. Guias de onda vítreos convencionais são geralmente utilizados para guiar e dividir o sinal luminoso. Estes vidros quando dopados podem apresentar-se como ótimos amplificadores de sinal óptico [24,45]. No entanto, diferentes funções para estes dispositivos vêm sendo exploradas, mostrando que os diversos materiais empregados atualmente podem ser aplicados em diversas áreas. Eles podem ser usados, por exemplo, como chaves ópticas (*switches*), limitadores ópticos de intensidade e de frequência, entre outros. Estudos têm mostrado que diversas composições de vidros poderiam ser empregadas na construção de chips amplificadores de sinal óptico e moduladores eletro-ópticos [6,24,45,61,78,79].

CHIPS fotônicos (ou circuitos integrados fotônicos) contendo guias de onda passivos e ativos são importantes para o contínuo avanço das comunicações ópticas, processamento e até mesmo computação. Os guias passivos, por exemplo, são utilizados para acoplamento, divisão e ramificação da luz. Já os guias ativos são meios que possuem, muitas vezes, algum dopante capaz de gerar ganho óptico e/ou proporcionar propriedades ópticas não lineares lhes conferindo várias funcionalidades ativas, como mencionado anteriormente.

Como pôde ser visto na seção 2.2, de Óptica Integrada, muitos avanços já foram alcançados, porém ainda há muito a ser desenvolvido, já que dispositivos optoeletrônicos ainda não são usuais ao ponto de estarem na mão do usuário doméstico, dentro de computadores e outros eletrônicos. Alguns desses dispositivos

já são utilizados no âmbito industrial e comercial, como o OptoPHY da Luxtera®, que já possui novas gerações, desde o lançamento do primeiro dispositivo.

2.3.3 Perdas em guias de ondas

Dentre as mais diversas formas de se diminuir ou atenuar um sinal de luz no interior de um guia de onda ou fibra óptica, podemos citar alguns que geralmente são mais frequentes e habituais. A este efeito chamamos de Perdas ou Atenuação de Sinal, sendo associadas às características intrínsecas e imperfeições do material. A atenuação medida no guiamento é, em geral, uma soma das perdas que seguem: perda por espalhamento, absorção, radiação e acoplamento, já abordadas em trabalho anterior [44].

Perdas por Espalhamento

Perdas por espalhamento são decorrentes de imperfeições no interior ou na superfície do guia, que podem causar desvio do caminho óptico dentro do guia, interferindo na propagação. Além deste efeito, existe também o espalhamento *Rayleigh*, que ocorre quando a fonte espalhadora é menor que o comprimento de ondas da luz guiada. Esse efeito é mais significativo para comprimentos de ondas menores e pode interferir negativamente no confinamento da luz no guia. As perdas por espalhamento nas superfícies ou interfaces podem são causadas pela rugosidade. Cabe ressaltar que a obtenção de superfícies totalmente lisas é muito difícil e depende das diversas etapas de processo de produção, sendo comum em guias fabricados por processos de microeletrônica (soma de fatores, tais como, a resolução das linhas da máscara usada na litografia, as condições em que a máscara se encontra – pequenos defeitos que podem acontecer por erros de manuseio ou mesmo mudanças como oxidação da superfície – a qualidade do fotorresiste utilizado, além do próprio processo de corrosão úmida ou seca).

Segundo Deri [80], a atenuação por espalhamento também está relacionada à diferença entre os índices de refração da região de confinamento (núcleo ou *core*) e das regiões de decaimento do modo de propagação (nas laterais dos guias, camadas de cobertura ou *clad,* e na camada de isolante ou *buffer*), 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 [44].

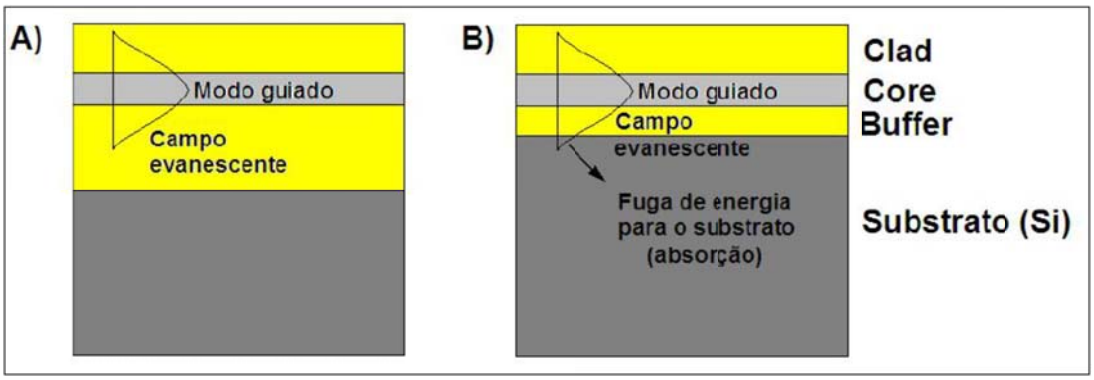
As perdas por espalhamento são dominantes nos guias de onda dielétricos, onde a atenuação pode ser muito superior a 0,5 dB/cm.

Perdas por Absorção

A perda por absorção é bem pequena quando a presença de contaminantes no interior do guia for bem controlada. Uma fibra de sílica geralmente apresenta esse tipo de espalhamento por conta dos íons OH^- que se formam devido o processo de fabricação. Já para guias de onda fabricados sobre substrato de silício (Si) monocristalino, que possuí alto índice de refração e também uma alta absorção (na parte imaginária) para a luz visível (3,858 + *i* 0,018 para λ = 632,8 nm), é necessária a utilização de um filme espesso de SiO_2, antes da deposição do filme de guiamento (*core*), isolando assim o Si do núcleo dos guias e evitando que o campo evanescente do modo guiado interaja com o Si, como mostra a Figura 2.7.

Na Figura 2.7A, o substrato está isolado do filme de guiamento por uma camada dielétrica com espessura suficiente para evitar que o campo evanescente (radiação desviada do filme de guiamento) encontre o substrato, que possuí uma alta absorção para comprimentos de onda do visível e parte do infravermelho próximo. Na Figura 2.7B, a camada de *buffer* é insuficiente para isolar o campo evanescente, provocando perdas por absorção que podem ser chamadas também de *leakage loss* ou perdas por vazamento [44].

Figura 2.7 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. A) Campo evanescente isolado, e B) Camada de "buffer" insuficiente, ocorrendo absorção [44].



Fonte: V. D. Del Cacho, 2012.

Maiores contrastes entre os índices de refração do núcleo e das camadas adjacentes torna o campo evanesceste menor, viabilizando o uso de menores camadas de *buffer*. Assim, há a necessidade de ter conhecimento do confinamento da onda eletromagnética para definir a camada de *buffer*, o que pode ser realizado em programas de simulação de guiamento óptico. Neste trabalho o perfil dos modos guiados foi simulado no programa OptiFDTD da OptiWave®, porém devido ao alto custo do programa, foi utilizada a versão gratuita, fornecida recentemente em seu site.

Além do vazamento (*leakage*), existe também a perda por absorção devido à existência de dopantes no interior do material utilizado como guia, como por exemplo, os íons de terras-raras (TRs). Guias de onda ativos são geralmente dopados com TRs, podendo apresentar perdas por absorção devido aos processos de excitação destes íons. Neste processo, parte da energia pode ser convertida em energia de fônon, logo, a energia absorvida não será devolvida integralmente, já que processos não radiativos estão presentes nos mecanismos de conversão de energia, como é o caso da conversão ascendente (*upconversion*) ou descendente (*downconversion*). Podemos acrescentar ainda a possibilidade de aumentar as perdas por espalhamento Rayleigh, pois a conversão da energia em comprimentos de onda menores pode provocar maiores perdas devido às rugosidades das superfícies e interfaces, como mencionado em Perdas por Espalhamento.

Perdas por Radiação

As perdas por radiação estão associadas à quantidade de energia que se propaga nas interfaces filme-*buffer* e filme-ar (ou filme-*clad*). A interação da luz durante o guiamento pode ser comprometida em decorrência das perdas com as camadas adjacentes (filme-*buffer* e filme-*clad*). Muitas vezes a energia que interage com essas camadas, ou campo evanescente, sofre maior atenuação pois alguns fótons podem ser radiados, ou seja, ser “emitidos”. Tanto maior será a perda por radiação quanto menor for a eficiência no confinamento de luz. O confinamento do feixe de luz no interior do guia de onda depende do comprimento de onda da luz incidente e das dimensões do núcleo do guia. Sendo assim, para maiores

comprimentos de onda, menor será o confinamento, logo, maior será o campo evanescente.

Perdas por Acoplamento

As rugosidades presentes na face de entrada de um guia construídos sobre substrato de Si, podem ocasionar perdas devido ao corte da lâmina (efeito similar ao que ocorre em fibras ópticas). Essas irregularidades dificultam o acoplamento da luz em um guia de onda que depende da sua focalização na extremidade do guia, do ângulo de inserção, das dimensões do guia e dos índices de refração das camadas que envolvem o núcleo. O acoplamento em ângulos inadequados ou em guias com dimensões muito menores que metade do comprimento de onda incidente compromete a quantidade de luz acoplada, podendo causar altas perdas. Além disso, guias com grandes irregularidades na superfície de acoplamento irão causar maior espalhamento de luz na entrada do guia, diminuindo a quantidade de energia efetiva dentro dos guias. [44,45].

2.4 Caracterização e extração das constantes ópticas em filmes finos para aplicações em guias de onda

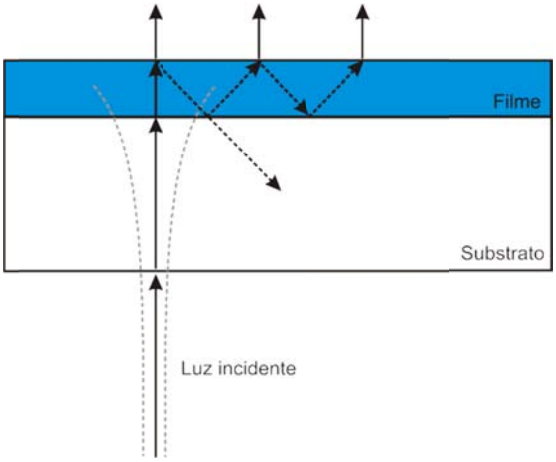
A determinação das constantes ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e de extinção, além da espessura do filme onde a luz será propagada são bastante importantes para avaliar a aplicabilidade do material na fabricação de guias de onda.

Neste trabalho foi utilizada uma técnica para a obtenção das constantes ópticas, a partir da análise do espectro de transmitância do filme utilizando o procedimento proposto por Swanepoel [81], já usado em trabalhos anteriores do grupo [45], que passamos a expor.

De modo geral, o filme a ser analisado deve ter transparências e ser depositado também sobre um substrato transparente, como mostrado na Figura 2.8. O filme depositado apresenta uma espessura **d** e um índice de refração complexo $\boldsymbol{\eta = n + ik}$, onde $\boldsymbol{n}$ é o índice de refração real e $\boldsymbol{k}$ é o coeficiente de extinção, que está relacionado com o coeficiente de absorção $\boldsymbol{\alpha}$, através da Equação (2.13). O

substrato possui uma espessura que é diversas ordens de grandeza maior do que **d** e possui um índice de refração $\mathbf{n_s}$ e, idealmente, um coeficiente de absorção $\boldsymbol{\alpha_s = 0}$.

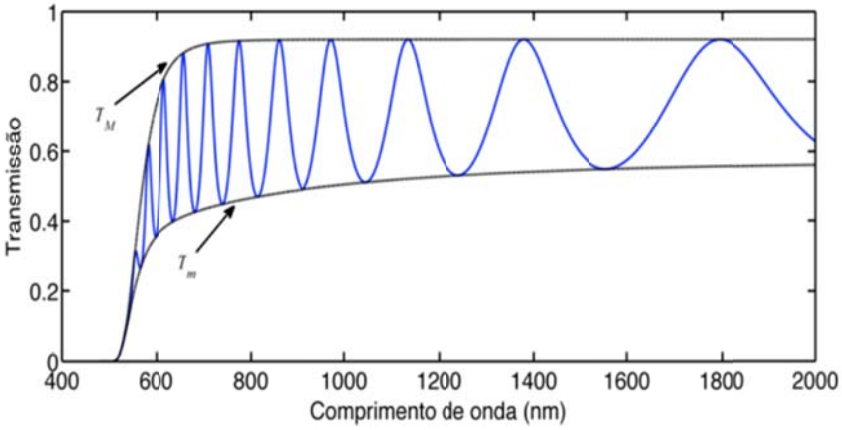
Figura 2.8 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino [45].



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

Filmes finos com espessura uniforme apresentam franjas no espectro de transmissão. Este fenômeno ocorre devido à interferência dos feixes de luz refletidos nas superfícies do substrato e do filme. Um exemplo de espectro de transmissão está mostrado na Figura 2.9 [45].

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



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

A formação das referidas franjas permite a determinação das constantes ópticas por meio das relações que serão mostradas a seguir. Apesar de a técnica permitir que sejam facilmente determinadas as constantes ópticas do material, existem restrições para que esta análise funcione. De acordo com Swanepoel [81], o filme depositado sobre o substrato transparente não deve apresentar alto coeficiente

de absorção e necessita ser razoavelmente espesso, para que seja observado um número razoável de franjas, permitindo a obtenção de resultados confiáveis.

Inicialmente devemos obter a transmitância do substrato sem o filme fino depositado sobre a sua superfície. A partir daí, podemos obter o índice de refração do substrato (n_s) pela relação de Fresnel apresentada a seguir, já que o ambiente ao redor do substrato é o ar ($n_{ar} = 1$) [81]:

$$T_s = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} \tag{2.1}$$

onde,

$$R = \left(\frac{n_s - 1}{{n_s}^2 + 1}\right)^2 \tag{2.2}$$

Desta forma, obtêm-se:

$$T_s = \frac{2n_s}{{n_s}^2 + 1} \tag{2.3}$$

Isolando-se n_s, na Equação (2.3), têm-se que:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2} \tag{2.4}$$

O fenômeno das franjas se deve às interferências construtivas e destrutivas dos feixes de luz nas superfícies do filme e do substrato. A equação para este efeito é dada por:

$$2nd = m\lambda \tag{2.5}$$

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 para um dado comprimento de onda depende dos índices de refração do substrato e do filme, assim como da espessura do filme e do seu coeficiente de absorção. A expressão para a transmissão do sistema filme + substrato, $T = T(\lambda, n_s, n, d, \alpha)$, é complexa e está representada a seguir:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \tag{2.6}$$

onde,

$$A = 16s(n^2 + k^2) \tag{2.7}$$

$$B = [(n+1)^2 + k][(n+1)(n+s^2) + k^2] \tag{2.8}$$

$$\begin{aligned} C = {} & [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - {n_s}^2 + k^2) - 2k^2({n_s}^2 + 1)]2cos\varphi \\ & - k[2(n^2 - {n_s}^2 + k^2) + ({n_s}^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2sen\varphi \end{aligned} \tag{2.9}$$

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n - {n_s}^2) + k^2] \tag{2.10}$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \tag{2.11}$$

$$x = e^{-\alpha d} \tag{2.12}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{2.13}$$

Onde α e x são, respectivamente, o coeficiente de absorção e absorbância. Entretanto, considerando k = 0 (uma aproximação válida para a maior parte do espectro estudado [81]), a Equação (2.6) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x\, cos\varphi + D'x^2} \tag{2.14}$$

onde,

$$A' = 16n^2 n_s \tag{2.15}$$

$$B' = (n+1)^3(n + {n_s}^2) \tag{2.16}$$

$$C' = 2(n^2 - 1)(n^2 - {n_s}^2) \tag{2.17}$$

$$D' = (n-1)^3(n - {n_s}^2) \tag{2.18}$$

Os extremos das franjas de interferência podem ser escritos como:

$$T_M = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \tag{2.19}$$

$$T_m = \frac{A'x}{B' + C'x + D'x^2} \tag{2.20}$$

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 (2.19) e o recíproco da Equação (2.20), obtêm-se:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C'}{A'} \tag{2.21}$$

Substituindo as equações (2.15) e (2.17) na equação (2.21) e isolando n, obtêm-se:

$$n = [N + (N^2 - {n_s}^2)^{1/2}]^{1/2} \tag{2.22}$$

onde

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{{n_s}^2 + 1}{2} \tag{2.23}$$

A equação (2.22) pode ser utilizada para calcular o índice de refração do filme em função do comprimento de onda – $n(\lambda)$ – a partir de T_M e T_m.

É possível também obter a absorbância – $x(\lambda)$ – resolvendo a Equação (2.24):

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - {n_s}^4)]^{1/2}}{(n-1)^3 (n - {n_s}^2)} \tag{2.24}$$

onde

$$E_M = \frac{8n^2 n_s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - {n_s}^2) \tag{2.25}$$

Sabendo dois valores de índice de refração (n_1 e n_2), de dois pontos de máximo adjacentes, e seus respectivos comprimentos de onda (λ_1 e λ_2), torna-se possível calcular a espessura do filme substituindo os valores conhecidos na equação (2.5):

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{2.26}$$

2.5 O Túlio e suas aplicações em fotônica

2.5.1 Princípo da Amplificação Óptica

As Terras-Raras (TRs) quando incorporadas na forma iônica trivalente dentro de materiais vítreos ou cristalinos, sendo estes transparentes nas regiões do ultravioleta (UV) ao infravermelho (IR), apresentam valores discretos de energia (valores “permitidos”). Estes níveis de energia são uma particularidade dos íons de TRs quando na forma iônica trivalente, podendo algumas delas apresentarem estado de oxidação 2+ e 4+, e ainda serem opticamente ativas. Estes íons não são significativamente afetados pelo ambiente externo, pois as distribuições eletrônicas 5d e 6s, responsáveis pelas ligações químicas [82], são mais externas e acabam blindando a camada 4f. Entretanto, simetrias ao redor destes íons permitem que os estados energéticos sejam degenerados, alterando fracamente as transições que podem ocorrer entre os níveis energéticos destes íons.

Através do processo de **absorção de energia** é possível observar as transições dos íons de TRs e inclusive identificar qual TR está presente dentro de um determinado material, pois essas transições são uma característica única de cada TR.

Caso um íon de TR tenha absorvido energia, após algum tempo, poderá liberar esta energia na forma radiativa ou não radiativa, voltando ao seu estado energético inicial, também chamado de estado fundamental. Este processo é chamado de **emissão espontânea.**

Porventura, se o íon estiver em um estado energético acima do estado fundamental e outro fóton, com as mesmas quantidades de energia entre estes estados e de momento angular, incidir sobre este íon, este último será induzido a voltar ao seu estado fundamental. Desta forma, um fóton igual ao incidente é liberado no mesmo sentido de propagação. Este processo é chamado de **emissão estimulada.**

À temperatura ambiente, praticamente todo íon de TR se encontra em estado fundamental – estado de menor energia. Logo, este nível é considerado como o nível mais “povoado” por elétrons que os níveis de maior energia. Entretanto, sob determinadas condições, é possível induzir uma mudança no equilíbrio destes íons ao excitá-los com uma energia correspondente à diferença entre o estado fundamental e um estado de maior energia (estado excitado). Quando o estado excitado fica mais povoado que o fundamental, ocorre o que chamamos de **inversão de população.**

Para que a inversão de população ocorra é necessário que o **tempo de vida** do nível de maior energia seja grande. O tempo de vida está relacionado à taxa de desocupação do estado excitado. A este estado damos o nome de **estado metaestável**.

Podemos gerar luz coerente (monocromática, polarizada e em fase) quando induzimos a emissão estimulada de luz. Como o fóton incidente e o fóton emitido pelo íon são “iguais”, não é possível distinguir a emissão estimulada da luz incidente. Este é o principio de amplificação de luz, utilizada em dispositivos amplificadores e lasers [6].

2.5.2 Amplificadores Ópticos baseados em materiais dopados com Tm^{3+}

O túlio tem sido bastante estudado nos últimos anos devido às possíveis aplicações, tais como amplificadores ópticos, lasers à fibra sintonizáveis (1,7-2,2 μm), biomedicina, sensoriamento remoto, detecção de gases, comunicações transoceânicas, defesas militares etc. [3,4,7–14,30,31]. Dentre elas, uma já é comercializada e bem conhecida no mercado, o laser à fibra na região de 1,8-2,2 μm [7,14]. As aplicações para o laser à fibra são diversas, destacando-se a biomedicina, a detecção de gases na atmosfera e aplicações militares.

Outra área bastante estudada atualmente e que pode revolucionar no futuro é a área de telecomunicações, onde são estudadas formas de “alargar” a banda utilizada atualmente para amplificação de sinal óptico na 3º janela de

telecomunicações, ou seja, a banda proveniente dos íons Er^{3+}. Diversas publicações têm sido feitas acerca de estudos de materiais propícios a fabricação de fibras amplificadora dopadas com túlio, as chamadas TDFAs (Thulium Doped Fiber Amplifiers) [3,4,15–17]. As emissões dos íons Tm^{3+} em 1450 e 1700 nm possibilitariam a amplificação de sinal óptico nas bandas S (Short) e L (Long), além da convencional banda C (Center). Materiais codopados com Tm^{3+} e Er^{3+}, e com emissões eficientes na região da 3º janela de telecomunicações, possibilitariam o alargamento da banda e um maior aproveitamento desta janela [27,83].

Estudos relacionados com a obtenção de dispositivos amplificadores e lasers de alta potência na região do visível, como por exemplo o azul, possibilitariam também realizar melhorias na área de telecomunicações transoceânicas ou até mesmo a detecção de ameaça militar submarina utilizando-se de um satélite como observador [31].

Podemos citar ainda a 1º janela de telecomunicações como uma área de grandes pesquisas. Devido à grande demanda por comunicações por fibra óptica, não basta citar a 3° janela de telecomunicações. Rede em Área Local (*Local Area Network – LAN*) e redes de curto alcance são utilizadas por empresas, indústrias e concessionárias por apresentarem menores custos de infraestrutura, já que fazem uso da primeira janela. Esta janela é definida pela região espectral de intervalo de 800 a 900 nm e apesar de corresponder a uma região de grande atenuação nas fibras de sílica, é bastante utilizada pelo baixo custo devido à facilidade de fabricação de dispositivos de detecção e lasers neste intervalo de comprimentos de onda. Pesquisas nesta área têm sido realizadas utilizando materiais dopados com Tm^{3+} e Tm^{3+}/Yb^{3+} pois uma emissão do túlio, centrada em 800 nm, permitiria desenvolver dispositivos fotônicos e optoeletrônicos, tais como amplificadores, detetores e laser, todos dentro de um único chip, já que é bastante conhecida a fabricação de diodos e fotodetectores utilizando a tecnologia CMOS. Estes estudos têm mostrado uma grande eficiência na fabricação de laser e amplificadores ópticos em 800-840 nm [11,12,18,20–24]. Neste trabalho foi explorada a possibilidade de amplificação na região de 805 nm por meio da excitação dos íons de Yb^{3+} (em 980 nm) e transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+}.

Para todas essas aplicações, alguns parâmetros devem ser levados em conta, pois todas as emissões, independente de dispositivo laser ou amplificador, são dependentes da concentração dos íons, por exemplo. Abaixo são descritos alguns dos parâmetros que devem ser considerados na fabricação de um dispositivo:

- ***Concentração de túlio:*** geralmente, quanto maior for a quantidade de ions túlio, maior será o ganho apresentado para um amplificador na região do infravermelho, mas existe um limite, pois algumas emissões dependem fortemente da relaxação cruzada (RC) – transferência de energia entre íons de mesma espécie – como por exemplo as emissões em 1450 e 1700 nm dos íons Tm^{3+}. Quanto maior for a concentração, maior será o efeito da relaxação cruzada (Figura 2.10), beneficiando mais a emissão em 1700 nm [4,84]. Outro fator importante é o limite de dopagem de um material, já que existe a possibilidade de formação de pares ou clusters de túlio, que não contribuem no processo de emissão luminescente. Já para o caso da emissão em 800 nm, espera-se uma concentração menor, já que é de interesse que esta emissão seja observada e não a ocorrência de RC, como observado na Figura 2.10.
- ***Seções de choque de emissão e absorção:*** A seção de choque de absorção indica a eficiência do bombeio óptico e a de emissão é uma medida da probabilidade de emissão estimulada. Espera-se uma alta seção de choque de emissão na região de amplificação e alta seção de choque de absorção para maior aproveitamento da energia de bombeio.
- ***Tempos de vida radiativos e não radiativos:*** O tempo de vida é inversamente proporcional à 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 Tm^{3+}, o tempo de vida para o nível $^3F_4$ pode atingir valor igual ou superior a 4 ms [84], um dos motivos pelos quais lasers à fibra em 1,8-2,2 μm já são comercializados. No caso do nível $^3H_4$ são observados tempos de vida em torno de 350 μs, e mesmo assim a emissão laser tem sido estudada, como mencionado anteriormente.

- ***Interações íon-íon:*** as interações íon-íon envolvem vários processos, que podem limitar 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 alguns amplificadores 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 [45]. No caso do Túlio, isto depende muito do sinal que se pretende amplificar. Por exemplo, para amplificação em 800 nm, se faz necessária a absorção de dois fótons, portanto, existe uma condição ótima para a concentração de doador (Itérbio) e aceitador (Túlio) que permita o máximo de ganho possível.

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

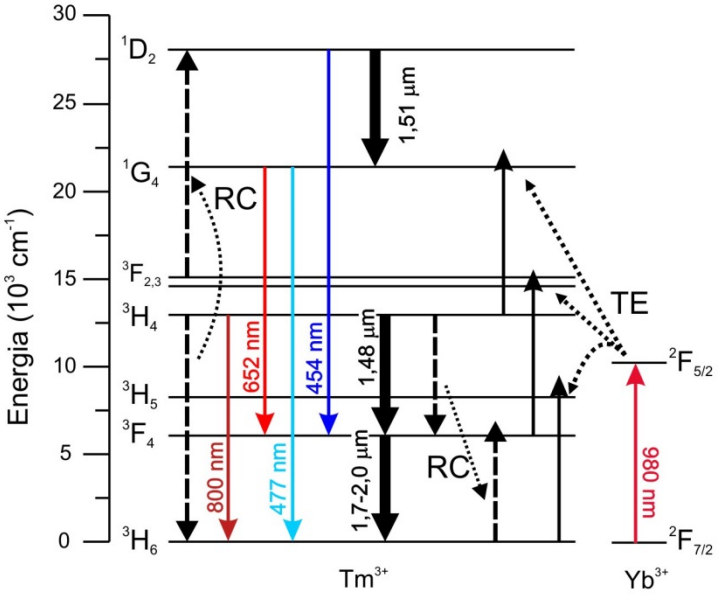
- ***Perdas nos guias de onda:*** Um sinal óptico que se propaga em um guia de onda é atenuado por absorção e/ou espalhamento, conforme visto anteriormente. O espalhamento ocorre principalmente devido à rugosidade da superfície ou impurezas e inomogeneidades presentes no material. Os próprios íons de TRs estão entre os possíveis centros espalhadores e é por isso que geralmente materiais dopados com íons de TRs 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 túlio. 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.

Todos esses fatores influenciam simultaneamente, de forma que escolher o melhor comprimento de onda de excitação e obter alta eficiência de emissão não é uma tarefa trivial. Estudar novos materiais exige que estudos espectroscópicos

sejam realizados previamente. A escolha do comprimento de onda de excitação depende da emissão que se deseja obter, da eficiência do bombeio para o dado comprimento de onda, além da possibilidade de utilização de íons de TRs que já são conhecidos como bons doadores de energia, como, por exemplo, o Yb^{3+}, bastante estudado em trabalhos realizados pelo grupo [38,42,45,54]. Nestes trabalhos foram obtidas as emissões dos íons Tm^{3+} e Er^{3+} com boa eficiência quando excitados por laser de 980 nm, comprimento de onda com alta secção de choque de absorção pelos íons de Yb^{3+}.

A Figura 2.10 mostra os níveis energéticos dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} e as possíveis transições e transferências de energia (TE) entre íons de Tm^{3+} e entre íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} [3,16,30,38]. São destacadas as transições referentes às aplicações em amplificação óptica e emissão laser.

Figura 2.10 – Diagrama de níveis de energia simplificado do Tm^{3+} e Yb^{3+} e as possíveis transições e transferências de energia relacionadas às aplicações em amplificação óptica e emissão laser [3,16,30,38].



Fonte: Autor.

Neste contexto, a utilização de um laser de excitação em 980 nm permitirá obter as transições $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1,7-2,0 µm) e $^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (1,43-1,48 nm), correspondentes aos íons Tm^{3+}, que podem ser aplicadas na 3° janela de telecomunicações, e a transição $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (800 nm), com aplicação na 1° janela de telecomunicações, foco do trabalho em questão. Como os estados metaestáveis e o estado fundamental apresentam vários microestados, correspondentes às várias

simetrias em torno dos íons de TRs proporcionadas pela estrutura amorfa para materiais vítreos, ou correspondente a uma simetria especifica proporcionada pela estrutura de um cristal, amplificadores baseados em materiais dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} poderiam operar no intervalo de comprimentos de onda de ~800 a 840 nm.

Pelos motivos anteriormente apontados, serão realizados estudos espectroscópicos em amostras codopadas com Tm^{3+}/Yb^{3+} e apresentados resultados referente aos guias produzidos também com estes dopantes.

2.5.3 Teoria de Judd-Ofelt e determinação das Taxas Radiativas e das Seções de Choque de Absorção e Emissão

A teoria de Judd-Ofelt é de grande importância para a determinação dos parâmetros espectroscópios teóricos dos materiais utilizados como hospedeiros para os íons de TRs [85]. A partir dos parâmetros $\Omega_t(para\ t = 2,4,6)$, é possível se ter uma noção do ambiente que circunda o íon de TR, nos fornecendo informações quanto à estrutura, à simetria e à influência do ambiente nas taxas radiativas das transições provenientes dos íons de TRs. Com a análise adequada dos dados obtidos a partir da amostra, por meio dos espectros de absorção óptica dos materiais hospedeiros, é possível determinar a probabilidade das transições radiativas de emissão espontânea, os tempos de vida radiativos dos estados excitados e a razões das possíveis transições a partir do nível energético em estudo, ou seja, o chamado *branching ratio* (β). Com esses valores, podemos ter uma noção da dependência dos parâmetros espectroscópicos com a composição do hospedeiro, pois variações na composição deste irão mudar esses valores, tornando possível a determinação da composição mais adequada para que se obtenha, por exemplo, propriedades ópticas favoráveis para aplicações em emissão laser ou dispositivos amplificadores.

Os parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_t(t = 2,4,6)$ são determinados a partir da equação apresentada a seguir [86]:

$$\int k(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi^3 e^2 \lambda_p}{3h(2J+1)cn}\frac{(n^2+2)^2}{9}\left(\sum_{t=2,4,6}\Omega_t\left|\langle SLJ||U^{(t)}||S'L'J'\rangle\right|^2 + \frac{67{,}8x10^8 3h(2J+1)\lambda_p}{8\pi^2 mc}\right) \quad (2.27)$$

onde $k(\lambda)$ representa o coeficiente de absorção, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refração do meio, e a carga do elétron, λ_p o comprimento de onda do pico de absorção, ρ a concentração de íons de Tm^{3+}, J o momento angular total do estado inicial ($J = 6$), J' o estado excitado e U^t os elementos de matriz (calculados a partir da ref. [87]) que conectam o estado inicial ($S\,L\,J$) e o estado final ($S'\,L'\,J'$). Para que os parâmetros de Judd-Ofelt sejam determinados com melhor precisão, deve ser utilizado o maior número de bandas possível. Portanto, o espectro de absorção óptica deve compreender regiões do UV-VIS-IR.

Após determinada as equações para as transições de absorção a partir do estado fundamental (*J = 6*), que no caso do Tm^{3+} é formado por um sistema de 6 equações, é realizada a solução matemática através do ajuste dos mínimos quadrados por meio de software matemático. A precisão do cálculo deve ser validada a partir da avaliação do desvio residual, que deve ser mínimo possível.

Como a alteração das concentrações dos íons de TRs podem introduzir alterações estruturais no material hospedeiro, esse cálculo deve ser repetido para várias concentrações de forma a entender como a concentração está relacionada com o limite de solubilidade da matriz hospedeira, por exemplo. Essas alterações podem ser verificadas experimentalmente quando observadas mudanças nas relações de intensidades dos picos de absorção, o que caracteriza que houve mudanças estruturais no material. O posicionamento dos picos, para o caso das TRs, não sofre alteração nem na emissão nem na absorção. Então mudanças de posição do pico são na verdade mudanças estruturais ao redor dos íons de TRs, favorecendo transições específicas que podem ser observadas como o surgimento de novos picos e a diminuição da intensidade de outros, podendo em alguns casos ser inclusive suprimido, pois as simetrias causam diferentes perturbações aos íons de TRs por meio dos Campos Ligantes (no caso de sistemas amorfos), alterando a discretização dos níveis Stark [85].

Após a obtenção dos parâmetros, podemos então calcular as probabilidades das transições radiativas (A_R) através da equação que segue:

$$A_R = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3}\left(\frac{n(n^2+2)^2 S_{ed}}{9} + n^3 S_{md}\right) \tag{2.28}$$

Na equação acima S_{ed} e S_{md} representam as transições de dipolo elétrico e magnético, por meio das relações:

$$S_{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \, |\langle SLJ||U^{(t)}||S'L'J'\rangle|^2 \tag{2.29}$$

$$f_{md} = \frac{8\pi^2 mcS_{md}n}{3h(2J+1)\lambda_p} = f'n \tag{2.30}$$

onde f_{md} é a força do oscilador para as transições de dipolo magnético [85,87].

Por meio das probabilidades das transições radiativas podemos também determinar o tempo de vida do nível responsável por essas transições (τ_R) e a razão das transições provenientes de um mesmo nível – *branching ratio* (β):

$$\tau_R = \left\{\sum_{S'L'J'} A_R[(S,L)J;(S',L')J']\right\}^{-1} \tag{2.31}$$

$$\beta = \frac{A_R[(S,L)J;(S',L')J']}{\sum_{S'L'J'} A_R[(S,L)J;(S',L')J']} \tag{2.32}$$

2.5.3.1 Determinação das Seções de Choque de Absorção e Emissão

As seções de choque de absorção e emissão são parâmetros espectroscópicos essenciais para avaliarmos o potencial dos materiais hospedeiros para o desenvolvimento de dispositivos ópticos capazes, por exemplo, de gerar a emissão laser ou ainda funcionarem como amplificadores ópticos.

A seção de choque de absorção está relacionada com a capacidade do meio dopado em absorver a energia de excitação proveniente de uma fonte luminosa e possui relação direta com a quantidade de íons de TRs presentes nos material

hospedeiro. Logo, a seção de choque de emissão corresponde à capacidade desses íons em devolver, eficientemente, a energia que absorveram.

Inicialmente, de posse do espectro de absorção de uma amostra dopada com íons de TRs, podemos determinar a seção de choque de absorção (σ_{abs}) a partir de do cálculo do coeficiente de absorção, por meio das equações apresentadas a seguir:

$$k(\lambda) = \frac{Abs(\lambda) x\ 2{,}303}{t} \tag{2.33}$$

$$\sigma_{abs} = \frac{k(\lambda)}{\rho} \tag{2.34}$$

onde $k(\lambda)$ corresponde ao coeficiente de absorção, $Abs(\lambda)$ o espectro de absorção medido experimentalmente, t a espessura da amostra e ρ a concentração volumétrica de íons TRs.

Para a determinação da seção de choque de emissão (σ_{em}), existem basicamente dois métodos, McCumber e Füchtbauer-Ladenburg. Neste trabalho foi empregado o método de McCumber (ou da Reciprocidade) que faz uso da seção de choque de absorção para a determinação da seção de choque de emissão, através da seguinte relação [88]:

$$\sigma_{em} = \sigma_{abs}\left(\frac{2J+1}{2J'+1}\right) exp\left[\left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_{abs}}\right)\frac{1}{kT}\right] \tag{2.35}$$

onde J e J' são os momentos angulares totais dos estados fundamental e excitado, respectivamente, λ_p o comprimento de onda do pico de absorção, λ_{abs} os comprimentos de onda provenientes do espectro de absorção, k a constante de Boltzmann e T a temperatura ambiente.

2.5.4 Teoria da Amplificação Óptica para Guias dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}

O modelamento de dispositivos fotônicos ativos, baseados em materiais dopados com íons de TRs, necessita da compreensão dos mecanismos pelos quais

estes íons interagem com a radiação proveniente da fonte de bombeio, bem como daqueles nos quais há a interação entre dois íons, distintos ou não, como os mecanismos de transferência de energia e relaxação cruzada, por exemplo. Na maioria das vezes, é possível prever, a partir da análise teórica, a possibilidade da geração de emissão laser ou da criação de dispositivos amplificadores de luz.

Quando há a necessidade de se observar o comportamento de um sistema de forma teórica, inicialmente devemos realizar o modelamento da estrutura que será fabricada. A escolha dos materiais ópticos que irão compor o dispositivo também irá interferir, já que as propriedades desses materiais diferem entre si. É possível, a partir do *design* e dos materiais escolhidos, controlar diversos parâmetros, como a dimensão dos modos de propagação de luz, a densidade de energia no interior do guia, o índice de refração efetivo e até mesmo as perdas por espalhamento. A escolha do material irá refletir também nas taxas das transições energéticas e nos processos de transferência de energia, logo, o que nos permite controlar a eficiência de um amplificador.

Tratando-se de um dispositivo amplificador, temos que levar em conta também os comprimentos de onda de excitação e de sinal. No caso de sistemas dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, existem várias possibilidades, como mencionado anteriormente. Dentre elas, se excitarmos o Yb^{3+} com laser de 980 nm, diversas emissões podem ser observadas, tais como, 477, 647, 800, 1450 e 1700 nm, basicamente. Porém em sistemas dopados apenas com Tm^{3+}, existirão varias formas de excitação, e portanto, cada uma apresentará suas particularidades quanto às emissões que serão observadas. Por exemplo, é possível observar as mesmas transições mencionadas anteriormente, ao excitarmos os íons Tm^{3+} em 1064 nm. Entretanto, a eficiência dessas emissões é alterada. Estudos anteriores mostraram que a luminescência no azul (477 nm) diminui drasticamente, pois sua dependência com a potência do laser possui relação cúbica e, em excitação direta dos íons Tm^{3+}, a probabilidade dessa emissão é baixa [38].

Outro fator importante é a relação existente entre a distribuição da energia do modo guiado e a região ativa do guia. Dependendo do contraste entre os índices de refração dos materiais empregados na construção do guia, o confinamento de luz poderá ser maior ou menor. Portanto, em casos ideais, se a energia do modo se

distribuir uniformemente em toda a região ativa do guia, teremos o chamado Fator de Sobreposição igual a 1, ou seja, aproveitamento de 100% da energia. Isso não quer dizer que o ganho será máximo, pois este mesmo efeito deverá acontecer com ambos os comprimentos de onda do sinal e de bombeio. Como, em geral, esses comprimentos de onda não são iguais os fatores de sobreposição serão diferentes e, portanto, a eficiência de excitação tende a ser menor, quanto maior for a diferença entre os comprimentos de onda.

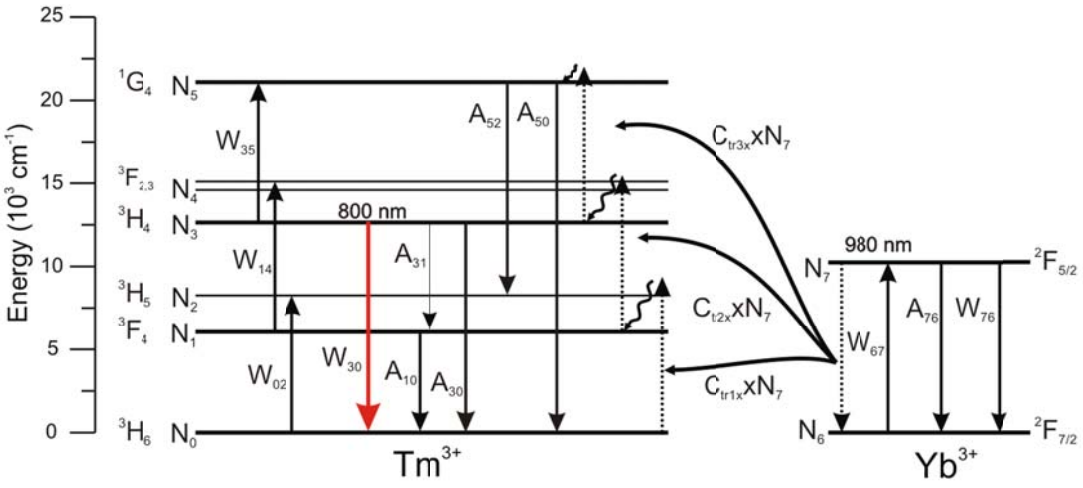
Quando excitamos os íons de Yb^{3+} para o nível $^2F_{5/2}$, com laser de ~980 nm, nas proporções ideais, teremos uma eficiente transferência de energia entre Yb^{3+} e Tm^{3+}. Dependendo do comprimento de onda que se deseja amplificar, um estudo adequado dever ser realizado para que seja determinada a melhor condição tanto da concentração desses elementos quanto da potência de excitação, promovendo assim os íons de Tm^{3+} para o nível desejado. As vantagens de se utilizar o Yb^{3+} são:

- Alta seção de choque de absorção no comprimento de onda de excitação, além da alta seção de choque de emissão, atuando como um bom doador de energia para os íons Tm^{3+}, principalmente em hospedeiros amorfos, apresentando uma larga banda de emissão, beneficiando os processos de conversão ascendente dos íons Tm^{3+} [38].
- Custo de produção do laser de diodo de 980 nm relativamente baixo.
- Os íons Tm^{3+} não apresentam emissão estimulada no comprimento de onda de excitação, nem nos comprimentos de onda emitidos pelos íons Yb^{3+}.

Cabe acrescentar que, para o caso em estudo neste trabalho, ou seja, amplificação de sinal em 805 nm, os íons Tm^{3+} apresentam alta seção de choque de emissão, aumentando a probabilidade de amplificação de sinal nesta região espectral. Entretanto, existem algumas desvantagens, pois a emissão em 805 nm dos íons de Tm^{3+} possui tempo de vida relativamente alto, o que acarreta em maiores probabilidades de emissão radiativa, além da possibilidade de absorção do estado excitado. Esta emissão é dependente da absorção de 2 fótons (Figura 2.11), logo também depende do processo de absorção do estado excitado. Sendo assim existe uma situação ótima de potência de bombeio que irá proporcionar maior população do nível metaestável $^3H_4$, responsável pela emissão em 805 nm.

A Figura 2.11 mostra as transições dos íons de túlio e de itérbio consideradas para o modelamento do ganho óptico nos guias de onda [19,26]. As populações dos níveis do Tm^{+3}, $^3H_6$, $^3F_4$, $^3H_5$, $^3H_4$, $^3F_{2,3}$, $^1G_4$ e do Yb^{3+}, $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ estão representadas por N_0, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6 e N_7, respectivamente.

Figura 2.11 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado Tm^{3+}-Yb^{3+}. As setas indicam as transições consideradas nas equações de taxas para os cálculos realizados [19,26].



Fonte: Autor.

Para entender o comportamento dos guias de onda codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} se faz necessária a consideração da distribuição das intensidades dos diversos modos guiados e da distribuição dos íons de TRs ao longo da área dopada no interior do guia de onda. As integrais envolvidas calculam a sobreposição do perfil das intensidades normalizadas com a densidade de população do i-ésimo nível, como apresentado na equação (2.36) [45].

$$n_i(z,\lambda) = \iint_{A_w} \psi_{b,s}(x,y) N_i^0(x,y,z)\,dxdy\,,\ i=0,3 \tag{2.36}$$

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 $\psi_{b,s}(x,y)$ são os perfis de intensidade normalizados do bombeio e do sinal, respectivamente e $N_i^0(x,y,z)$ é a densidade de população do i-ésimo nível.

Realizando uma aproximação da Equação (2.36), se não forem utilizadas as distribuições transversais sobre a região ativa do guia de onda, teremos:

$$n_i(z,\lambda) = \Gamma_{b,s} N_i(z), \quad i=0,3 \tag{2.37}$$

onde $N_i(z)$ é valor médio da densidade de população, e Γ_b e Γ_s representam os fatores de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeio e do sinal e são definidos da seguinte maneira:

$$\Gamma_{b,s} = \iint_{A_w} \psi_{b,s}(x,y) f(x,y) dxdy \tag{2.38}$$

onde $f(x,y)$ é a distribuição normalizada de íons de Tm^{3+} e Yb^{3+}. No caso de guias de onda homogêneos, considera-se que $f(x,y)$ é igual 1. Portanto, a sobreposição entre $\psi_{b,s}(x,y)$ 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 2.11, estão mostradas abaixo e são baseadas nas ref. [19,26]:

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0 W_{02} - N_1(W_{10} + W_{14} + A_{10}^r) + N_3 A_{31}^r + N_5 A_{52}^r + C_{tr1} N_7^{Yb} N_0 - C_{tr2} N_7^{Yb} N_1 = 0 \tag{2.39}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = N_0 W_{03} + N_1 W_{14} - N_3(W_{30} + W_{35} + A_{30}^r) + C_{tr2} N_7^{Yb} N_1 - C_{tr3} N_7^{Yb} N_3 = 0 \tag{2.40}$$

$$\frac{dN_5}{dt} = N_3 W_{35} - N_5(A_{50}^r + A_{52}^r) + C_{tr3} N_7^{Yb} N_3 = 0 \tag{2.41}$$

$$N_0 + N_1 + N_3 + N_5 = N_{Tm} \tag{2.42}$$

$$\frac{dN_7^{Yb}}{dt} = N_6^{Yb} W_{67} - N_7^{Yb} W_{76} - N_7^{Yb} A_{76}^r - C_{tr1} N_7^{Yb} N_0 - C_{tr2} N_7^{Yb} N_1 - C_{tr3} N_7^{Yb} N_3 = 0 \tag{2.43}$$

$$N_6 + N_7 = N_{Yb} \tag{2.44}$$

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

$$A_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \tag{2.45}$$

onde τ_{ij} é o tempo de vida entre os níveis i e j, C_{tr1}, C_{tr2} e C_{tr3} são o coeficiente de transferência de energia para transições W_{02}, W_{14} e W_{35}, que ocorrem entre os íons de Yb^{3+} e Tm^{3+}, e N_{Tm} e N_{Yb} representam as concentrações de Tm^{3+} e Yb^{3+}, respectivamente.

As taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeio, W_{ij}, são dadas através das equações a seguir [19,26]:

$$W_{03/30} = \frac{\sigma_{a03/e30}^{Tm}(\nu_s)}{A_w \cdot h\nu_s} P_s(z,\nu_s)\Gamma_s + \sum_{j=1}^{M} \frac{\sigma_{a03/e30}^{Tm}(\nu_j)}{A_w \cdot h\nu_j} \times \left[P_{ASE+}(z,\nu_j) + P_{ASE-}(z,\nu_j)\right]\Gamma_s \tag{2.46}$$

$$W_{02} = \frac{\sigma_{a02}^{Tm}(\nu_b)}{A_w \cdot h\nu_b} P_b(z,\nu_b)\Gamma_b \tag{2.47}$$

$$W_{14} = \frac{\sigma_{a14}^{Tm}(\nu_b)}{A_w \cdot h\nu_b} P_b(z,\nu_b)\Gamma_b \tag{2.48}$$

$$W_{67/76} = \frac{\sigma_{a67/e76}^{Yb}(\nu_b)}{A_w \cdot h\nu_b} P_b(z,\nu_b)\Gamma_b \tag{2.49}$$

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

A evolução dos feixes de bombeio e de sinal ao longo do guia de onda pode ser definida pelas equações a seguir [19,26]:

$$\frac{dP_b^{\pm}(z)}{dz} = \mp\beta P_b^{\pm}(z) \mp \left[\sigma_{a02}^{Tm}(\nu_b)N_0 + \sigma_{a14}^{Tm}(\nu_b)N_1 + \sigma_{a35}^{Tm}(\nu_b)N_3 + \sigma_{a67}^{Yb}(\nu_b)N_6\right]\Gamma_b P_b^{\pm}(z) \tag{2.50}$$

$$\frac{dP_s^{\pm}(z)}{dz} = \mp\alpha P_s^{\pm}(z) \pm [\sigma_{e30}^{Tm}(\nu_s)N_3 - \sigma_{a03}^{Tm}(\nu_s)N_0]\Gamma_s P_s^{\pm}(z) \tag{2.51}$$

$$\frac{dP_{ASE\pm}(z,\nu_j)}{dz} = \mp\alpha P_{ASE\pm}(z,\nu_j) \pm 2Mh\nu_j\Delta\nu_j\sigma_{e30}^{Tm}(\nu_j)N_3\Gamma_s \tag{2.52}$$

considerando as seguintes condições de contorno:

$$P_b(0) = P_{b0}$$

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

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

onde β e α são as perdas por propagação nos comprimentos de onda de bombeio e de sinal, respectivamente. L_w é o comprimento do guia de onda. P_{b0} e P_{s0} são as potências de entrada do bombeio e do sinal, respectivamente, e *M* os modos propagados e ν_j são as frequências observadas na amplificação de emissão espontânea (ASE).

De forma experimental, a obtenção do ganho óptico líquido (G_{opt}), desde que seja estimada a potência de bombeio no interior do guia (P_{est}) por meio do fator de sobreposição (Γ), se dá a partir da seguinte equação [45]:

$$G_{opt} = \frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \tag{2.53}$$

onde P_{sinal} é a potência do sinal de entrada que se deseja amplificar e P_{ASE} está relacionado com a potência óptica gerada devido a amplificação de emissão espontânea (ASE), que não faz parte do sinal desejado, devendo ser extraído da potência final medida durante a realização dos cálculos experimentais.

Como o ganho óptico é normalmente apresentado em decibéis (dB), temos [45]:

$$G_{opt} = 10\,log\left(\frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}}\right) \tag{2.54}$$

2.6 Guias Plasmônicos

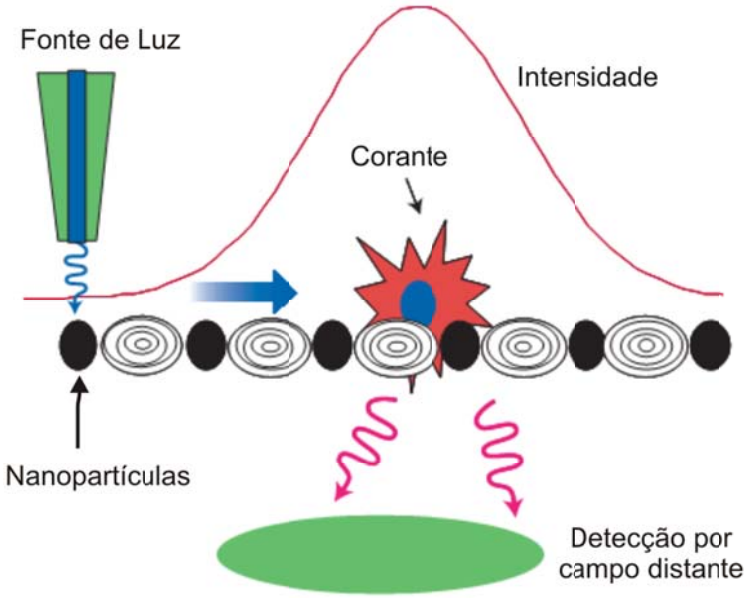
Ao longo dos últimos anos o estudo da plasmônica tem mostrado a possibilidade de alteração das propriedades dos materiais, principalmente no que diz respeito às propriedades ópticas. Uma das características de grande interesse é a possibilidade de manipulação da luz em escalas nanométricas, pois a grande dificuldade enfrentada no processo de compactação de dispositivos ópticos se deve ao limite de difração da luz, que limita o confinamento da luz, por meio de uma lente dielétrica, a dimensões menores que aproximadamente metade do comprimento de onda da luz ($\sim\lambda/2$) [89]. Segundo Prasad, a menor dimensão possível para guias de onda é definida por $\lambda/2n$, onde n representa o índice de refração do meio propagante [34]. Assim sendo, quando maior for o contraste do índice de refração, maior será o confinamento, logo, menor poderá ser o guia de onda. Para comprimentos de onda da região do visível, as dimensões de um guia podem ser de centenas de nanômetros.

O grande interesse nas nanopartículas (NPs) metálicas atualmente se deve ao fato de ser possível o acoplamento de luz, por exemplo, em guias plasmônicos, devido ao confinamento proporcionado por essas NPs por meio da chamada Ressonância dos Plasmons de Superfície (RPS), conceito básico da plasmônica que descreve a interação da luz com as partículas metálicas. Quando as NPs são excitadas por radiação eletromagnética, com comprimento de onda maior do que o tamanho delas, ocorrem oscilações coletivas dos elétrons livres na superfície do metal. Devido seu tamanho reduzido, o livre caminho médio dos elétrons aumenta, permitindo que as frequências de oscilação dos elétrons sejam iguais as das ondas eletromagnéticas que se propagam no meio dielétrico, o que caracteriza a ressonância [89]. A frequência e a intensidade das bandas de absorção dos plasmons superficiais são características do tipo de material, dependem do tamanho e da forma assim como do meio dielétrico, como será visto.

Segundo Prasad e Maier [34,90], um guia plasmônico pode ser formado, por exemplo, do enfileiramento de NPs que guiam e modulam a luz transmitida (representada pela flecha azul) por um mecanismo dominado pelo acoplamento de campo próximo (situado entre NPs), como mostrado na Figura 2.12. Neste exemplo

é mostrada também uma possibilidade de aplicação, onde temos a geração de excitação fluorescente em um corante, meio utilizado para a imersão das NPs. Portanto, a energia eletromagnética guiada pode excitar a molécula fluorescente que está no caminho do guiamento e que pode ter sua fluorescência aumentada (representada na Figura 2.12 pelo perfil de intensidade).

Figura 2.12 – Desenho esquematico de uma guia plasmônico formado por NPs enfileiradas, destacando seu principio de funcionamento e seu uso na geração de excitação fluorescente em meio corante [34,90].



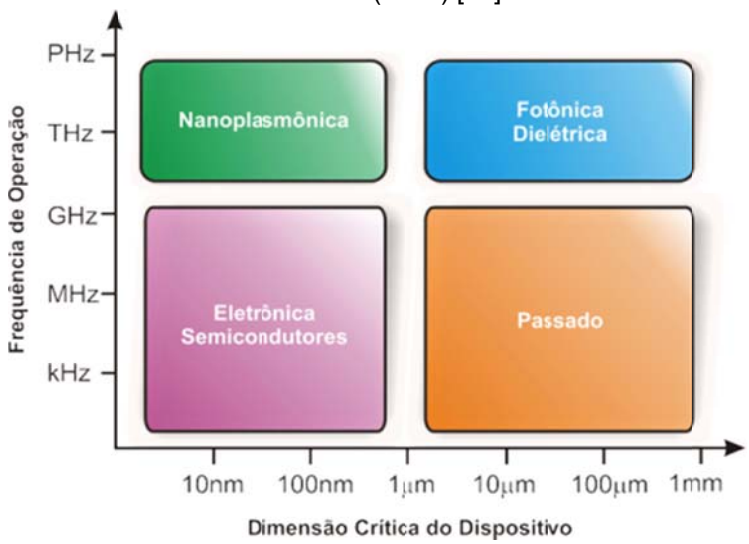
Fonte: S. A. Maier, 2003.

Isso demonstra que as limitações impostas pelo limite de difração podem ser superadas, tornando possível o desenvolvimento de dispositivos de óptica integrada cada vez menores, permitindo também a integração com os dispositivos que desempenham as funções eletrônicas em níveis nanométricos [89]. A Figura 2.13 mostra um diagrama que foi sugerido por Brongersma e Shalaev [91], indicando como a nanoplasmônica poderá integrar dispositivos ópticos e eletrônicos.

Entretanto, ainda existem limitações com relação à propagação de luz, por meio da propagação dos plasmons de superfície, devido às perdas ôhmicas que acabam limitando os guiamentos a curtas distâncias [89]. Contudo, com a miniaturização, não haverá mais a necessidade de guiamentos por longas distâncias. De qualquer maneira, muitos estudos na literatura relacionados às características de guias de onda plasmônicos, demonstram que diversas outras

aplicações são possíveis a partir das propriedades que as nanoestruturas metálicas apresentam, como antenas plasmônicas, microscopia de varredura de campo próximo, moduladores eletro-ópticos, fotodetectores, células solares de maior eficiência, entre outras [45].

Figura 2.13 – Estado da arte da nanofabricação. Verifica-se que o emergente campo da plasmônica, com a possibilidade de superar o limite de difração, poderá trabalhar em frequências ópticas mas com dispositivos muito menores que a tecnologia atual da fotônica com materiais dielétricos. Brongersma e Shalaev (2010) [91].

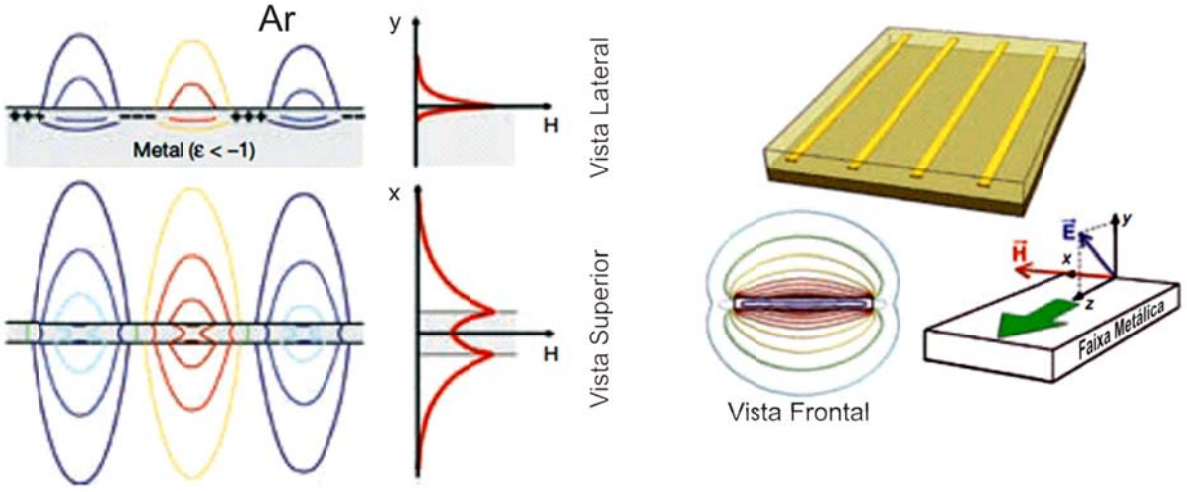


Fonte: Brongersma, 2010.

Apesar de os guias plasmônicos aparentemente não apresentarem guiamento de longo alcance (<100 μm), quando se obtêm tamanhos ainda menores para as nanoestruturas, aumenta-se a eficiência de guiamento já que a maior parte do guiamento óptico passa a acontecer na superfície ou até mesmo da região metálica, diminuindo as perdas relacionadas aos efeitos de absorção [92].

Recentemente, diversos trabalhos foram realizados com o intuito de produzir e caracterizar guias plasmônicos em diferentes geometrias. Um exemplo de guia de onda convencional é apresentado na Figura 2.14. As dimensões do filme fino metálico são determinadas de tal maneira que o guia consegue acoplar apenas um único modo guiado. Este filme metálico está contido num único meio e, portanto, as influências geradas por este meio são homogêneas. Devido aos mecanismos envolvidos no processo de propagação, prevalece o guiamento de modos com polarização transversal magnética, sendo o campo magnético paralelo ao eixo x e o campo elétrico predominantemente contido no plano y-z.

Figura 2.14 – (a) Propagação de plasmons poláritons de superfície ao longo da superfície de um filme metálico com o perfil de intensidade do campo magnético (H) nas vistas superior e lateral. (b) Guia de onda plasmônico de longo alcance convencional com a representação dos campos elétrico e magnético e perfil do modo em vista frontal [45].



(a) (b)

Fonte: D. M. da Silva, 2013.

Pesquisas na área de guias plasmônicos de longo alcance são consideradas recentes, entretanto diversas aplicações são previstas para esses materiais, tais como sensoriamento e dispositivos fotônicos ativos.

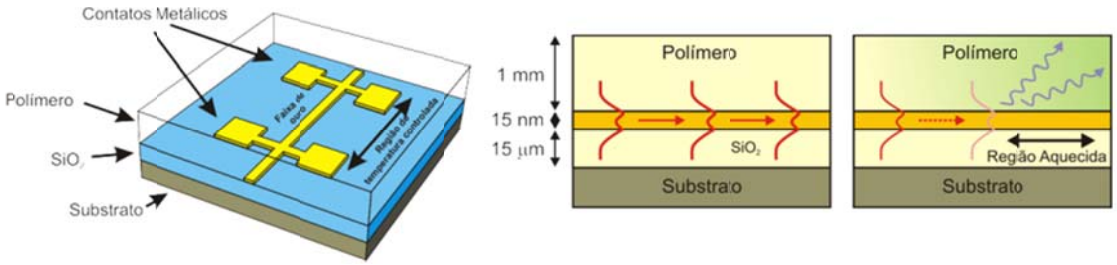
Na aplicação de sensoriamento, a ideia é que alterações no ambiente provocarão mudanças nas ressonâncias do plasmons de superfície, logo, o guiamento da luz será afetado [89]. Algumas ideias de dispositivo já foram propostas, como por exemplo, Interferômetros Mach-Zender plasmônicos como sensores químicos para meios gasosos e líquidos [89].

Já guias de onda ativos podem ser influenciados pela presença das NPs por meio da alteração dos mecanismos de excitação de íons de TRs, por exemplo, afetando as taxas radiativas e os tempos de vidas das emissões espontâneas [45].

Outro dispositivo proposto é o atenuador termo-óptico. Seu princípio de funcionamento se baseia na mudança das propriedades ópticas de um material a partir da aplicação de calor. A nanoestrutura metálica é colocada entre dois materiais dielétricos de mesmo índice de refração, mas que sofrem mudanças nas propriedades ópticas de diferentes formas com a temperatura. Assim, à temperatura ambiente o guia apresenta propagação, mas não com alterações de temperatura no

ambiente. Assim, o índice de refração do polímero altera-se em relação ao índice da sílica, introduzindo variações no guiamento, como a atenuação do modo guiado [93]. Neste caso, o dispositivo poderia ser empregado como um sensor de temperatura (Figura 2.15).

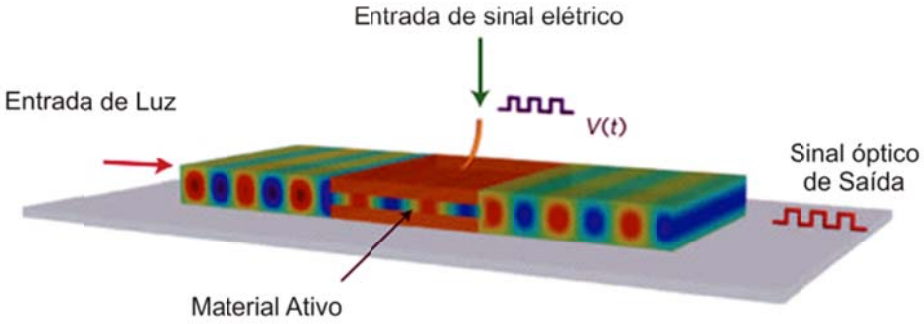
Figura 2.15 – Atenuador termo-óptico baseado em um guia de onda plasmônico de longo alcance.



Fonte: Degiron, 2008.

A fabricação dos guias de onda plasmônicos propostos também segue os mesmos procedimentos utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, empregando litografia óptica para a definição das estruturas, por exemplo. A vantagem disto é que poderemos ter no futuro a integração entre dispositivos eletrônicos e fotônicos [89] em dimensões mais reduzidas do que os atuais dispositivos optoeletrônicos. Um modulador plasmônico teria a função, por exemplo, de converter sinais elétricos em sinais ópticos, por meio de um material com resposta não-linear, se construído entre duas superfícies metálicas (Figura 2.16).

Figura 2.16 – Esquema de um modulador plasmônico capaz de modular sinais ópticos a partir de dados obtidos eletricamente através da aplicação de uma tensão V(t) ao longo de um meio óptico não-linear colocado entre duas placas metálicas (mostradas em laranja) [89].



Fonte: Schuller, 2010.

A seguir serão apresentados conceitos básicos a respeito das propriedades ópticas de NPs metálicas e as interferências geradas pela interação das ondas eletromagnéticas com essas NPs.

2.6.1 Propriedades ópticas dos metais nobres

Gustav Mie, em 1908, demonstrou através da resolução das equações de Maxwell, uma solução exata para a resposta óptica gerada por partículas metálicas esféricas imersas em um meio homogêneo, quando sob a ação de uma onda eletromagnética monocromática plana. A seção de choque de extinção (σ_{ext}), que significa a soma das seções de choque de absorção e espalhamento, para NPs significativamente menores que o comprimento de onda incidente ($\lambda >> a$, onde a é o diâmetro da NP), pode ser obtida pela aplicação da teoria de Mie [34]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9\frac{\omega}{c}\varepsilon_d^{3/2}V_0\frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_d|^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \tag{2.55}$$

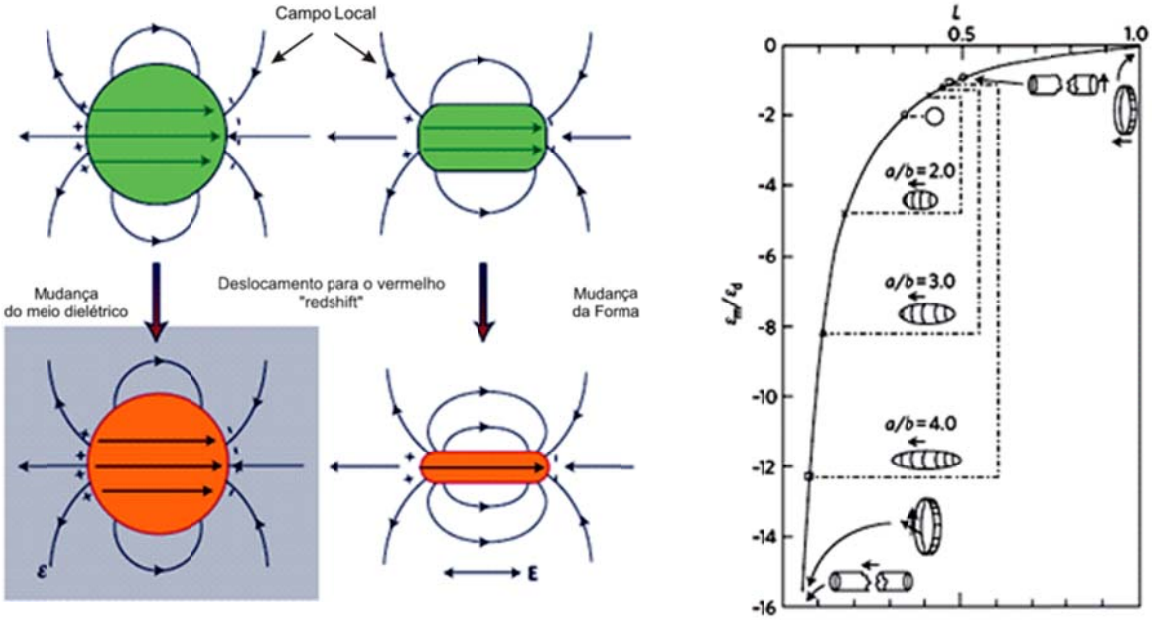
onde $V_0 = \pi a^3/6$ é o volume da NP, ω é a frequência angular da radiação incidente e ε_d é a função dielétrica do meio onde as NPs estão localizadas, e ε_1 e ε_2 são as partes real e imaginária da função dielétrica, respectivamente.

Para um ε_2 pequeno ou fracamente dependente da frequência ω, o máximo de absorção corresponderá à condição de ressonância, quando $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_d$. Entretanto, a condição de ressonância não é um valor fixo. Varia, por exemplo, com o tamanho e a forma da NP, assim como o meio hospedeiro. A Figura 2.17(a) faz uma analogia das mudanças que podem ocorrer com relação ao meio hospedeiro e a forma da NP, deslocando a ressonância para comprimentos de onda maiores (red-shift). O gráfico da Figura 2.17(b) mostra como a razão de aspecto a/b, ou seja, o comprimento (a) da NP e o seu diâmetro (b), podem interferir na condição de ressonância. No caso da partícula esférica, como mostrado na Figura 2.17(b), a condição de ressonância $\varepsilon_1/\varepsilon_d = -2$.

O modelo de Drude-Sommerfeld [33,45] descreve claramente como os elétrons livres participam do mecanismo de interação com a onda eletromagnética quando se tratam de NPs metálicas. Algumas correções foram realizadas por alguns

autores [33], pois o modelo de Drude-Sommerfeld adéqua-se bem apenas para comprimentos de onda maiores que ~550 nm, devido aos fótons mais energéticos serem capazes de promover elétrons do nível *d* para a banda de condução, mudando a resposta observada.

Figura 2.17 – Condição de ressonância função da razão do parâmetro e da razão de aspecto a/b da partícula, onde a e b são o comprimento e o diâmetro da partícula, respectivamente [89].



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

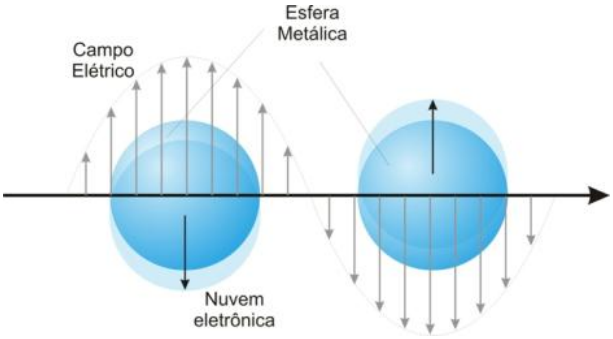
No caso das NPs metálicas, a razão pela qual a interação com os elétrons não pode ser desprezada se deve ao livre caminho médio gerado pelo tamanho reduzido das partículas, que se torna maior ou da mesma ordem de grandeza do diâmetro das partículas [94]. Portanto, interações com a onda eletromagnética são descritas pela oscilação coletiva dos elétrons. Como o livre caminho médio se aproxima ao tamanho da partícula, o espalhamento na superfície depende também do formato da NPs [95].

Cálculos já demonstraram que em partículas com diâmetro menor que ~40 nm, os processos de absorção de energia são privilegiados; entretanto, para diâmetros maiores que ~100 nm, os efeitos de espalhamento são dominantes [89,95]. Em condições de aproximação ao estado “quasistático”, considera-se que a estrutura percebe um campo uniforme ao longo do tempo, portanto, os mecanismos pelo qual as partículas absorvem energia são:

1. Por meio da excitação que proporciona a oscilação coletiva dos elétrons livres, dando origem à ressonância dos plasmons superficiais, que dependem do tipo de metal, do meio dielétrico hospedeiro e do formato das NPs;
2. Por meio das transições eletrônicas;
3. Ou ainda, através do espalhamento produzido pelos elétrons livres na superfície, quando o seu livre caminho médio é comparável à dimensão da NP.

No caso de NPs esféricas, o deslocamento de cargas é homogêneo, dando origem a uma distribuição dipolar na superfície, conforme mostra a Figura 2.18 [34].

Figura 2.18 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo [34].



Fonte: Prasad, 2004.

Quando consideramos a aproximação quasistática, a ressonância é independente do tamanho. Contudo, para formatos de partícula diferentes, a distribuição de cargas na superfície não é homogênea gerando assim distribuições multipolares de carga [95], logo, resonâncias em diferentes frequências.

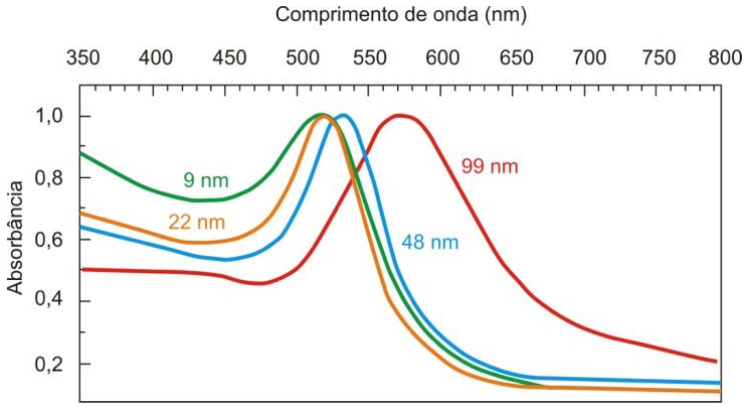
Com o aumento do tamanho das NPs, o livre caminho médio se altera, logo, o deslocamento da nuvem eletrônica deixa de ser homogêneo, mesmo para partículas esféricas, permitindo a excitação de diferentes multipolos, que também não pode ser desprezada. Outro efeito, caracterizado pela aceleração do elétron, produz um campo adicional que depende da razão entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda da luz incidente [96], proporcionando um alargamento na banda de ressonância dos plasmons superficiais. Este campo adicional age contra o campo gerado pela condição quasistática, deslocando a banda de ressonância plasmônica para comprimentos de onda maiores [95]. Esse efeito também produz

uma redução na intensidade de radiação, tornando a banda de RPS mais larga e assimétrica, além de deslocá-la para menores valores de energia.

Pode-se perceber, a partir das características apresentadas pela NP, que a sua identidade é dada pela RPS, que dependem do seu formato, do seu tamanho e da matriz hospedeira, basicamente. Deve-se acrescentar ainda que para partículas muito pequenas, com poucos nanômetros de diâmetro, não são observadas alterações na energia da RPS, entretanto, mudanças na largura da banda associada à RPS podem ocorrer devido aos efeitos de dispersão na superfície. Quando se tem NPs maiores, o efeito da radiação secundária torna-se importante, deslocando a posição da RPS para menores frequências e alargando os picos. Além disso, o espalhamento de luz também está presente, induzindo a excitação de novas RPS de ordens multipolares superiores.

Na Figura 2.19, é possível verificar como a RPS varia com o tamanho de NPs de ouro coloidais [34]. Verifica-se que, para partículas no regime quasistático ($a \lesssim 40\,nm$), não há variações consideráveis na frequência de RPS. Entretanto, partículas maiores apresentam um deslocamento da RPS para comprimentos de onda maiores, exibindo também um alargamento desta banda.

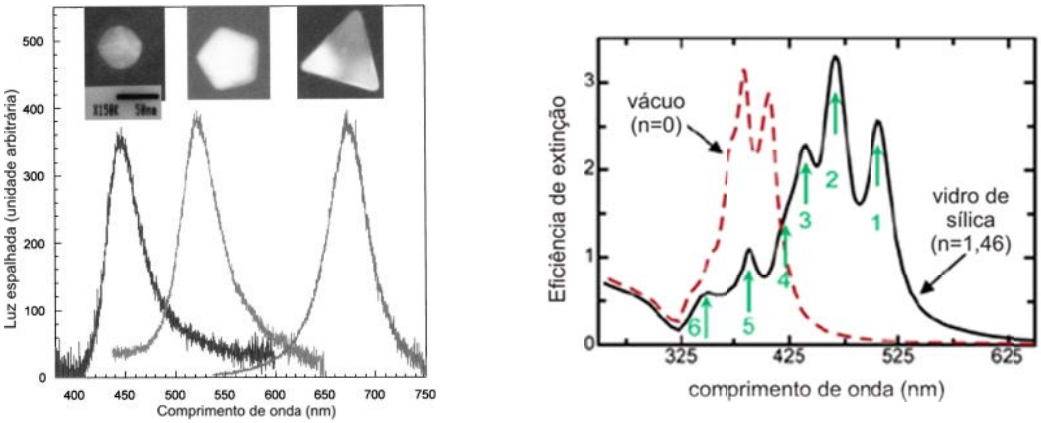
Figura 2.19 – Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos.



Fonte: Prasad, 2004.

Na Figura 2.20 são apresentas as influências do meio hospedeiro e do formato das NPs na banda de RPS. Na Figura 2.20a, podemos observar a alteração da posição da banda em função do formato da NPs, e na Figura 2.20b a influência do hospedeiro. Observa-se ainda que em NPs não esféricas, mais de uma banda de RPS é gerada devido à excitação multipolar [95].

Figura 2.20 – (a) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais. (b) Eficiência de extinção de uma nanopartículas cúbica em função do comprimento de onda da luz incidente em vácuo e imersa em um vidro de silica.



(a) (b)

Fonte: Noguez, 2007.

3 Materiais e Métodos

3.1 Produção dos alvos para deposição dos Filmes Finos

A primeira etapa do trabalho consistiu na produção de alvos cerâmicos, visto que em trabalhos anteriores, a utilização de alvos vítreos era inviável em função da pouca durabilidade e da impossibilidade de usar altas potências de RF [45]. Inicialmente foram estabelecidos os procedimentos para a fabricação destes alvos, para em seguida realizarmos a produção dos filmes finos. A técnica escolhida neste trabalho para a obtenção dos filmes foi a deposição física por RF Sputtering.

Para a produção destes alvos foi escolhida a composição 60,0 PbO – 40,0 GeO_2 (% em peso), pois além de bastante conhecida e estudada em trabalhos anteriores realizados pelo grupo do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP), apresentam propriedades bastante interessantes para a produção de guias de onda (cf. seção 2.1).

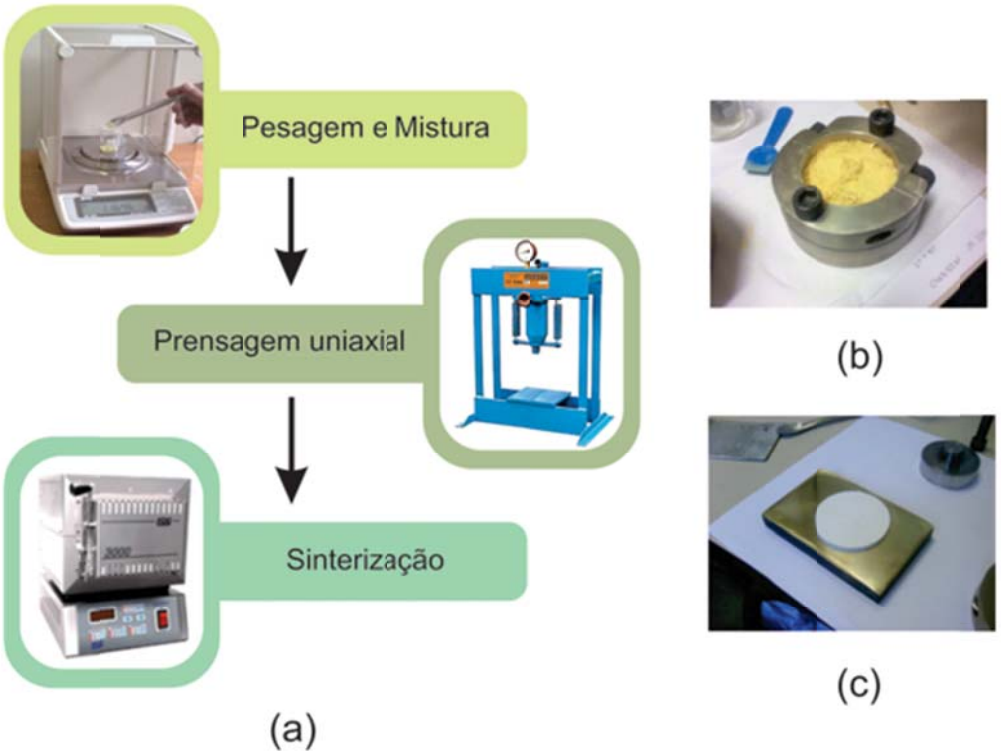
Serão detalhados a seguir os procedimentos (Figura 3.1a) realizados na produção dos alvos cerâmicos:

1. **Pesagem e Mistura dos Reagentes:** Inicialmente, os béqueres que são utilizados na pesagem dos reagentes são lavados com detergente neutro e enxaguados em água corrente. Após estarem secos, são limpos com álcool isopropílico, assim como as espátulas descartáveis para evitar qualquer tipo de contaminação, tanto dos reagentes quanto do material a ser produzido. Em seguida, os reagentes são pesados em uma balança analítica com precisão de ± 0,0001 g, utilizando-se béqueres individuais e exclusivos. Posteriormente são todos misturados em um almofariz de ágata e colocados no molde de prensagem (Figura 3.1b) com as dimensões do alvo.
2. **Prensagem Uniaxial:** Nesta etapa a mistura colocada no molde passa pelo processo de prensagem, onde é utilizada uma prensa hidráulica uniaxial e pressão máxima em torno de 4000 kgf/cm^3. A pressão é

elevada lentamente para que haja homogeneidade na compactação da mistura.

3. **Sinterização:** Após a prensagem, o alvo é extraído do molde, usando o próprio embolo, e colocado em uma base cerâmica (Figura 3.1c). Posteriormente, este é inserido em um forno mufla, sob aquecimento de 2 ºC/min até a temperatura de 700 ºC e sinterizado por cerca de 3 h, conferindo-lhe resistência mecânica e menor fragilidade.

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) [97].



Fonte: M. E. Camilo, 2014.

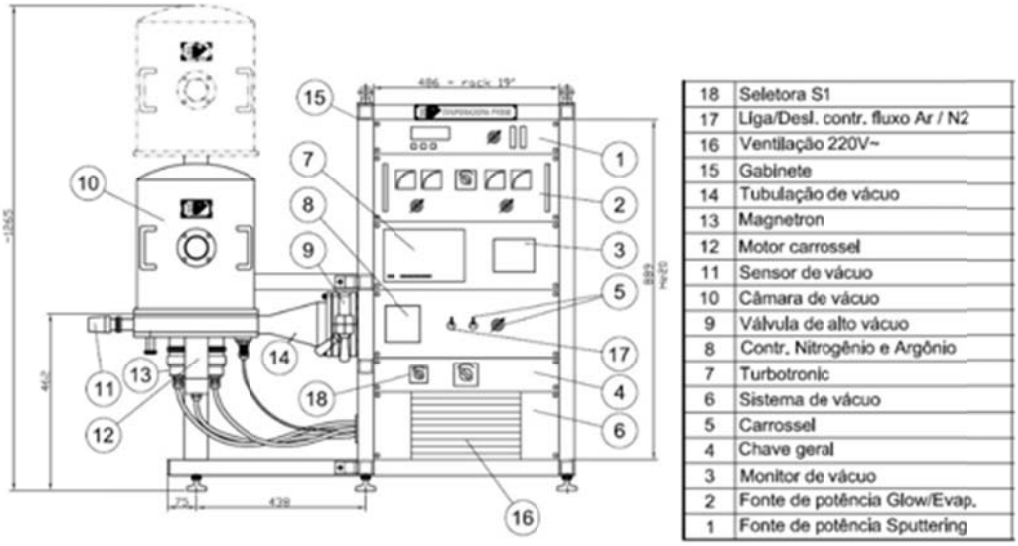
O tempo de sinterização foi escolhido em função da retração que o material apresenta durante o processo, pois tempos e temperaturas maiores poderiam provocar retração maior do que a esperada, fazendo o material adquirir menores tamanhos e consequentemente, não cobrir a região do eletrodo destinada ao alvo, podendo inviabilizar o processo de deposição.

Os procedimentos utilizados para a deposição dos filmes finos serão apresentados a seguir.

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 [45].



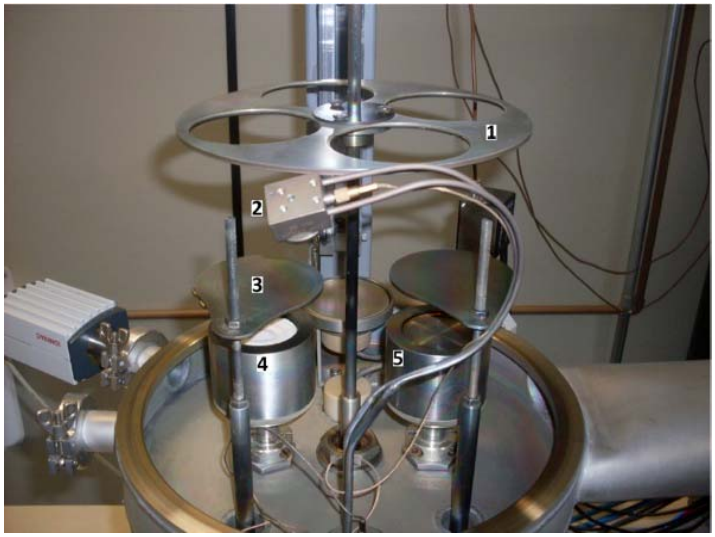
Fonte: D. M. da Silva, 2013.

Figura 3.3 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP [45].

Fonte: D. M. da Silva, 2013.

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 [45].



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

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 e 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 PbO-GeO_2 foram depositados pela técnica de RF "magnetron sputtering". 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) cm^2. 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).

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de deposição usados para os filmes $PbO-GeO_2$.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de $PbO-GeO_2$.

Parâmetros	Condições
Pressão de base (Torr)	~ 4×10^{-5}
Pressão de trabalho (mTorr)	5
Fluxo de Ar (sccm*)	18,0
Potência RF (W)	50 - 60
Tempo de deposição (h)	4 a 10
Distância entre o substrato e o alvo (cm)	15,0

Fonte: Autor - * *sccm = standard cubic centimeter per minute* – unidade de fluxo de gás.

Cabe acrescentar que potências da ordem de 100 W ou maiores podem ocasionar a fratura do alvo devido ao aquecimento localizado na superfície. Este aquecimento é capaz, inclusive, de induzir mudanças de fase no material. Portanto, as potências utilizadas não ultrapassaram 100 W, com o objetivo de manter a integridade do alvo.

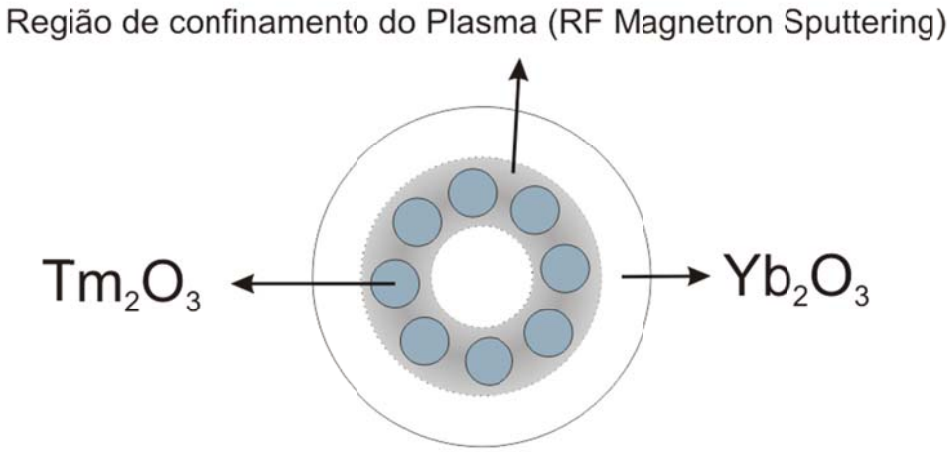
3.2.1 Deposição de Filmes Finos contendo Tm^{3+}/Yb^{3+}

O preparo de filmes finos de germanato codopados com íons de Tm^{3+}/Yb^{3+} fez uso da deposição simultânea por *sputtering* utilizando um alvo de germanato e um alvo de óxido de itérbio (Yb_2O_3) de 2,0” de diâmetro (comercial). *Pellets* de óxido de túlio (Tm_2O_3), com diâmetro de 1,0 cm, produzidos fazendo uso do mesmo procedimento empregado para os alvos cerâmicos (exceto pela temperatura de 1600 °C para sinterização), foram posicionados sobre o alvo de itérbio durante a deposição para a obtenção de filmes codopados, conforme mostra a Figura 3.5.

Essas deposições ocorreram em substratos de silício e quartzo, dependendo do tipo de caracterização

Para estes filmes, também foi realizado tratamento térmico de 3h a 400 °C após a deposição para alívio de tensões, aumento de transparência e ativação dos íons de TR, seguindo procedimentos anteriores estabelecidos em trabalho anterior do grupo [45].

Figura 3.5 – Posicionamento dos *pellets* de Tm_2O_3 (diametro de 1 cm) sobre o alvo de Yb_2O_3 (diametro de 2") para o preparo de filmes finos codopados por sputtering.

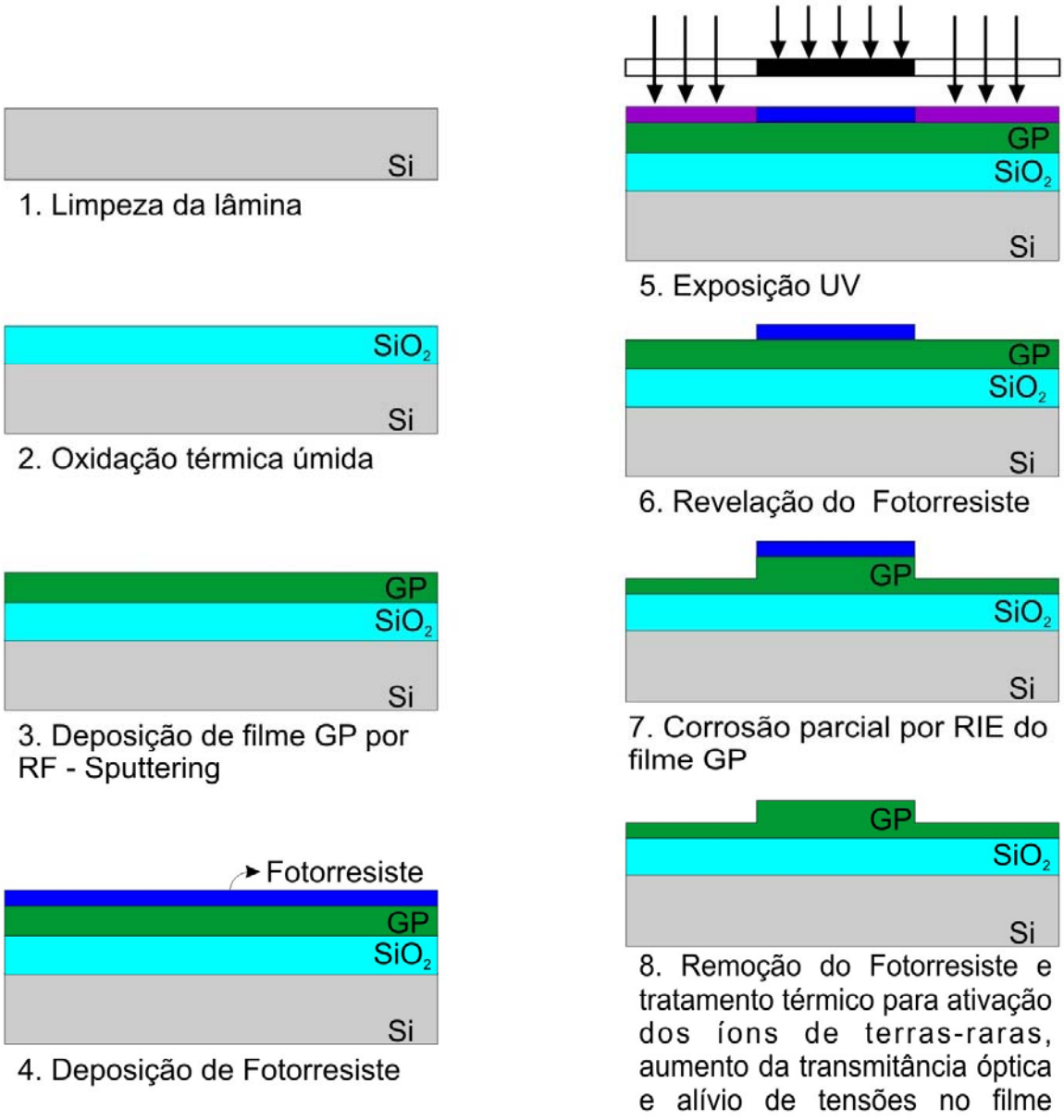


Fonte: Autor.

3.3 Processos de fabricação dos guias de onda ópticos

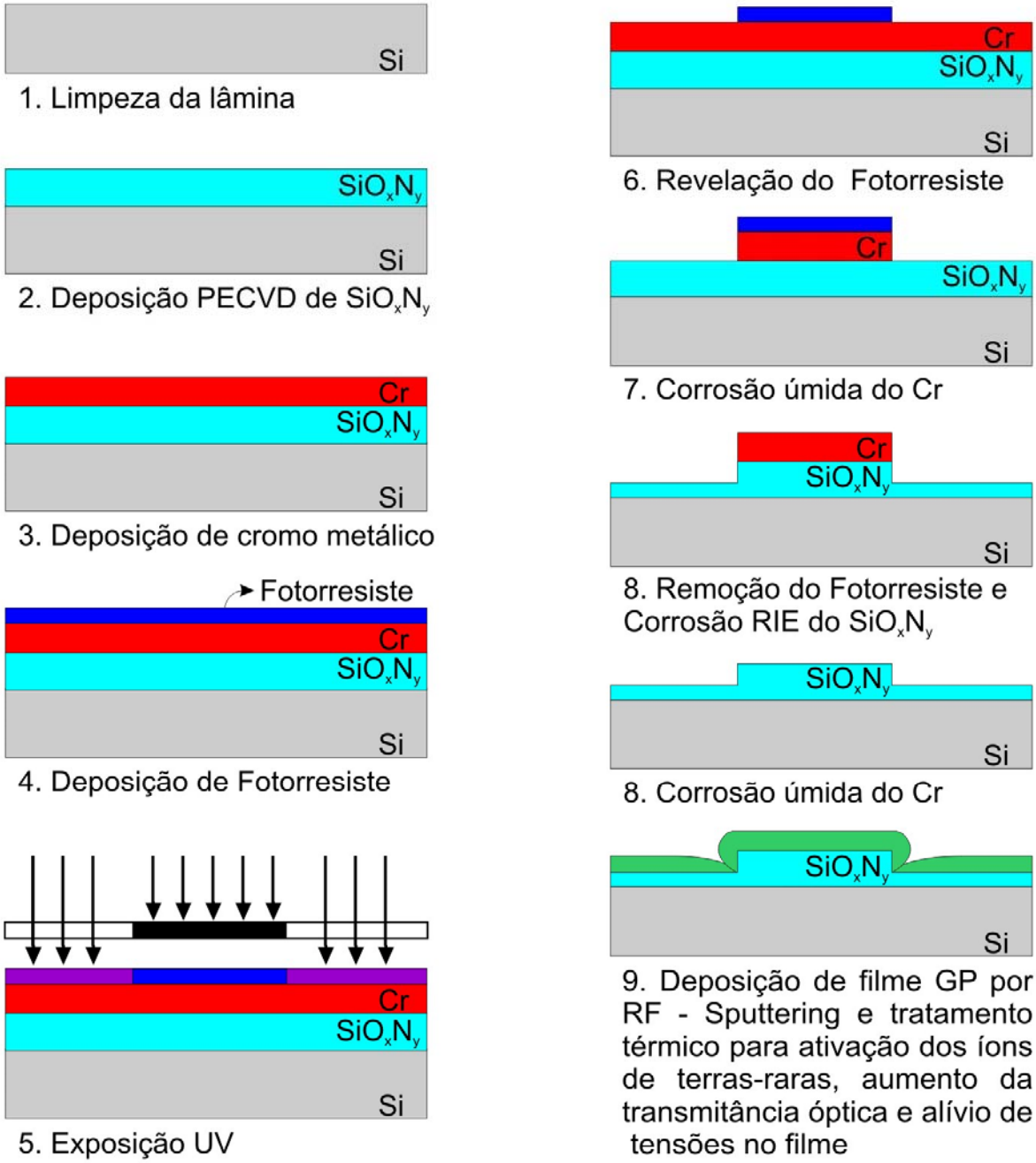
Para a fabricação dos guias de onda de germanato foram utilizados como substratos, lâminas de silício tipo P, com orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 Ω.cm e 75 mm de diâmetro. Foram fabricados dois tipos de guias de onda, tendo como núcleo o filme GP: guias tipo "RIB" e guias tipo "PEDESTAL". A Figura 3.6 e a Figura 3.7 detalham as etapas de fabricação utilizadas para a obtenção de guias RIB e PEDESTAL, respectivamente. A descrição de cada uma das etapas é mostrada a seguir. Cabe acrescentar que, para os guias do tipo PEDESTAL, foram produzidas também lâminas com óxido crescido termicamente, no lugar do filme de oxinitreto de silício (SiO_xN_y), a fim de realizar comparação e verificar as melhores características destes guias e escolher o melhor filme para funcionar como camada de isolação (buffer).

Figura 3.6 – Etapas de produção dos guias de onda do tipo RIB [45].



Fonte: Autor.

Figura 3.7 – Etapas de produção dos guias de onda do tipo PEDESTAL [45], realizadas utilizando camada *buffer* de SiO_xN_y, podendo ser também óxido térmico (SiO_2).



Fonte: Autor.

3.3.1 Limpeza das lâminas

A limpeza das lâminas de silício é realizada para remover traços de impurezas como íons de sódio, metais e particulados que são prejudiciais. 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 [44,45]:

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 ($NH_4(OH)$) + 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 aproximadamente 100 segundos em solução de ácido fluorídrico 1 (HF) + água deionizada 20 (H_2O), para a remoção do óxido formado nas etapas 2, 4 e 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.

3.3.2 Oxidação Térmica Úmida (guias RIB e PEDESTAL) e Deposição Química em fase Vapor Assistida por Plasma (guias PEDESTAL)

Na etapa de oxidação térmica, utilizada no processo de fabricação dos guias RIB, a lâmina de silício é exposta à um ambiente oxidante (O_2, H_2O) em altas temperaturas, resultando na oxidação do substrato de Si e na obtenção da camada de isolação para os 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 3.2, muito parecido com as condições utilizadas em trabalhos anteriores [44,45].

Tabela 3.2 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção do filme SiO_2 por oxidação térmica.

Parâmetro	Condições
Fluxo de O_2 (úmido)	2 l/min
Temperatura	1150 ºC
Tempo	2-5 horas
Espessura obtida	1 à 1,5 μm

Fonte: Autor.

Na etapa de deposição química a vapor (CVD), para a obtenção da estrutura PEDESTAL, foi realizada a deposição do oxinitreto de silício [46]. A técnica utilizada foi a deposição química a vapor assistida por plasma (PECVD – Plasma Enhanced

Chemical Vapor Deposition), onde foram utilizados os gases silana (SiH_4), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio (N_2), nas proporções de descritas na Tabela 3.3. Daniel O. de Carvalho [46] estudou diversos fluxos gasosos, variando as proporções de N_2O e N_2, e verificando a interferência dos parâmetros do processo no índice de refração do filme obtido.

Como foram produzidas diversas amostras, onde o SiO_xN_y já se encontrava corroído e com a estrutura PEDESTAL definida, algumas delas foram cedidas por meio de colaboração com o Prof. Marco I. Alayo do LME - EPUSP. Estas amostras foram produzidas utilizando os parâmetros descritos na Tabela 3.3, processo identificado como 3045 nos trabalhos realizados por D. O de Carvalho [46,75]. O índice de refração para este filme é aproximadamente 1,55. Uma destas amostras foi utilizada para a fabricação de guias GP do tipo PEDESTAL, material de estudo do trabalho em questão. Devido a necessidade de melhorar a qualidade dos guias produzidos e a utilização de substratos mais finos, facilitando a clivagem, passou-se a utilizar o óxido crescido termicamente (SiO_2) no lugar do óxinitreto de silício (SiO_xN_y).

Tabela 3.3 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção do filme SiO_xN_y depositado por PECVD.

Parâmetro	**Condições**
Fluxo de N_2O	30 sccm
Fluxo de N_2	45 sccm
Fluxo de SiH_4	30 sccm
Temperatura	320 ºC
Potência RF	200 W
Pressão de Trabalho	38 mTorr
Espessura obtida	1 à 1,2 μm

Fonte: Autor.

3.3.3 Deposição de Cromo como máscara de corrosão *(somente para guias tipo PEDESTAL)*

Para a fabricação dos guias do tipo PEDESTAL [46], um filme fino de cromo foi depositado por RF-sputtering sobre o SiO_xN_y (ou SiO2, como explicado anteriormente), conforme mostrado previamente na Figura 3.7. Este filme servirá como máscara para a corrosão do SiO_xN_y (ou SiO_2), e é necessário pois o fotorresiste utilizado na litografia também é atacado durante o processo de corrosão por plasma. Inicialmente, a espessura do filme de cromo depositado era em torno de 400 nm. Posteriormente, havendo a necessidade de melhorar a rugosidade nas paredes e vizinhanças da estrutura PEDESTAL, decidiu-se diminuir a espessura do filme de cromo para 120 nm, pois após a etapa de corrosão do óxido e a criação da estrutura PEDESTAL, o filme de cromo deve ser removido. Entretanto, a solução utilizada para este procedimento tende a atacar também a superfície do óxido, sendo necessárias adequações no processo. As mudanças realizadas serão explicadas na seção 3.3.5.

3.3.4 Litografia óptica

A definição dos guias ópticos sobre os filmes de $PbO\text{-}GeO_2$ (no caso dos guias RIB) e sobre o óxinitreto 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 (com o filme GP ou com uma camada de SiO_xN_y) é recoberta por um fotorresiste positivo. Neste trabalho foi utilizado o fotorresiste industrializado AZ® 1518 da 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, despolimerizando 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 óxido, para os guias RIB, ou a corrosão do cromo, no caso dos guias tipo PEDESTAL. 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 pode causar 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.

3.3.4.1 Deposição do Fotorresiste

Na construção de guias do tipo RIB, os processos litográficos fizeram uso do fotorresiste AZ® 1518, seguindo os passos [44]:

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

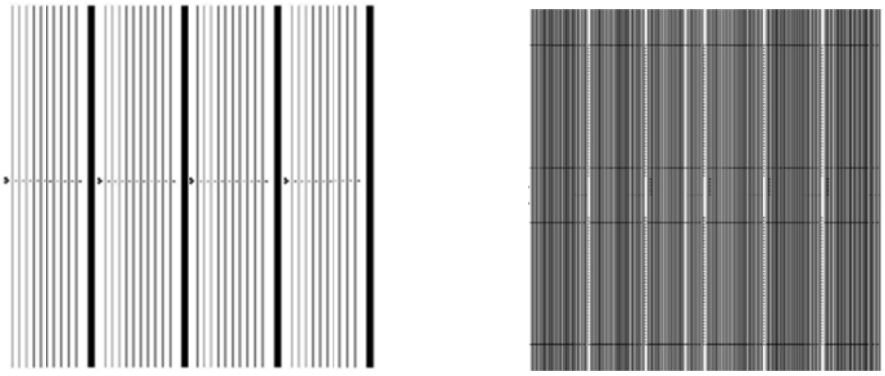
Na construção de guias do tipo PEDESTAL, os processos litográficos fizeram uso do mesmo fotorresiste (AZ® 1518), seguindo os passos [46]:

1) Secagem da lâmina 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 em estufa;
5) Exposição à luz ultravioleta por 10 s – alinhadora MJB3 (Kalr Suss);
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 RIB, 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 RIB é mostrado na Figura 3.8a. Esta máscara possui vários conjuntos de linhas com larguras de 1 à 10 µm, com espaçamento entre linhas de 85 µm de largura e uma linha de 80 µm. Para os guias tipo PEDESTAL, uma máscara semelhante foi utilizada, mas com conjuntos de linhas com larguras de 1 à 10 µm (intervalo de 1 µm), de 10 à 20 (intervalo de 2 µm) e de 20 à 100 µm (intervalo de 10 µm) como mostrado na Figura 3.8b. O espaçamento entre linhas para essa mascara é de 100 µm.

Figura 3.8 – *Layout* da máscara utilizada para a fabricação dos guias de onda (a) RIB [45] e (b) PEDESTAL [46].



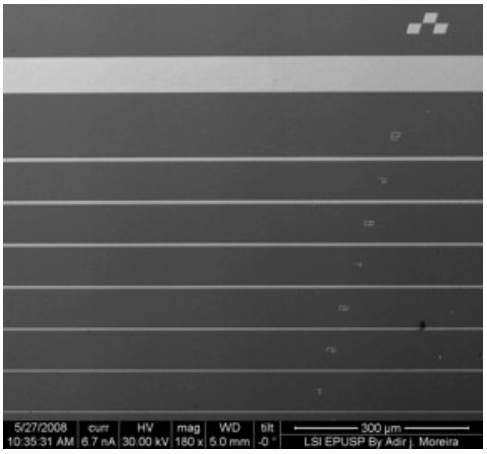
(a) (b)

Fonte: (a) D. M. da Silva, 2013 e (b) D. O. de Carvalho, 2012

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 do filme GeO_2-PbO observada após a revelação dos padrões de guias de ondas para a construção de guias RIB.

Figura 3.9 – Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos para fabricação de guias RIB.



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

No caso dos guias do tipo PEDESTAL, mais um procedimento é realizado após o processo da litografia. Para que possamos realizar o processo de corrosão por plasma do SiO_xN_y ou SiO_2, devemos transferir o padrão do fotorresiste para o filme de cromo. Neste caso é realizada uma corrosão úmida utilizando a solução $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (nitrato cérico amoniacal), e o tempo de corrosão é de aproximadamente 2 minutos [97], podendo ser menor (40 a 90 segundos), pois depende da espessura do filme de Cromo, como explicado anteriormente.

3.3.5 Corrosão dos filmes de GeO_2-PbO (RIB) e SiO_xN_y ou SiO_2 (PEDESTAL)

Os guias RIB foram obtidos por uma corrosão parcial dos filmes nas regiões não protegidas pelo fotorresiste. Já para os guias tipo PEDESTAL, uma corrosão da camada de SiO_xN_y ou do SiO_2 deve ser realizada antes da deposição do filme amorfo. Entretanto, a máscara de proteção para o processo de corrosão no caso deste guia é o cromo, que será removido posteriormente, para que então possa ser depositado o material que compõe o núcleo.

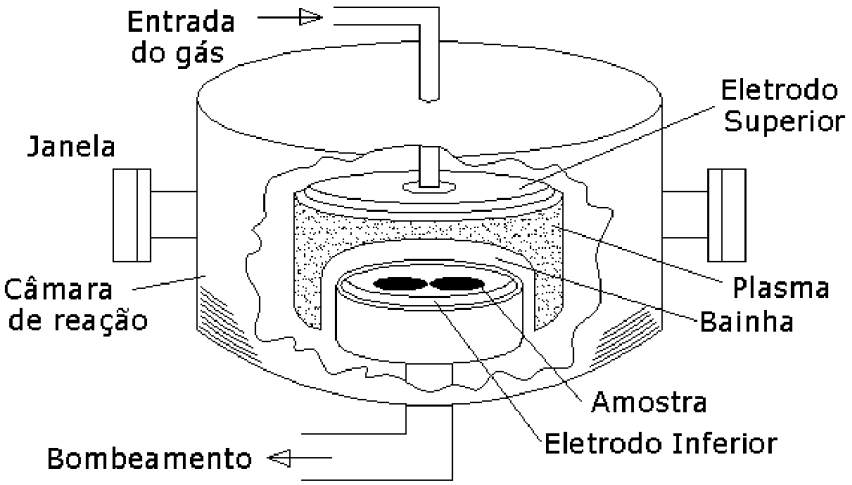
Neste trabalho foi empregada a corrosão por plasma para definir os guias de onda. A corrosão por plasma envolve o uso de gases ionizados, que formam o plasma. Quando o filme entra em contato com o plasma, a parte exposta do filme é removida por uma combinação de processos físicos e químicos.

3.3.5.1 Corrosão por plasma tipo 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 para a fabricação dos guias RIB é um reator de placas paralelas trabalhando no modo RIE ("*Reactive Ion Etching"*) com eletrodos assimétricos do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Para a fabricação dos guias PEDESTAL, foi utilizado um equipamento similar do Laboratório de Microeletrônica (LME) da 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 é mostrada a região do plasma, e entre o plasma e o eletrodo inferior, a região da bainha.

Figura 3.10 – Aspecto do plasma e bainha em um reator de RIE.



Fonte: D. M da Silva, 2013.

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 são apresentadas fotos dos reatores utilizados. Na Figura 3.11a, a câmara de processo foi fabricada em aço inoxidável com 310 mm de diâmetro interno e um único eletrodo de ~75 mm. O gás de processo é admitido via 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, neste caso mecânica e "roots". A descarga é gerada 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 à 13,56 MHz.

Figura 3.11 – Reator de corrosão por plasma RIE utilizado no (a) LSI e no (b) LME.

(a) (b)

Fonte: (a) D. M. da Silva, 2013, e (b) Site do LME – USP (http://www.lme.usp.br/infra-estrutura.php).

Os padrões dos guias de onda foram definidos nos filmes de GeO_2-PbO por corrosão por plasma, utilizando diferentes gases durante o processo. Para os guias de onda RIB, foram utilizados processos com gases SF_6, Ar + SF_6 e Ar + H_2,

conforme mostrado na Tabela 3.4. Os parâmetros utilizados para a corrosão dos filmes de germanato foram estabelecidos em trabalho anterior do grupo [44,45].

Tabela 3.4 – Processos de corrosão por plasma utilizados nos filmes de GeO2-PbO para a produção dos guias RIB.

Parâmetro	Condições (SF_6 e Ar+SF_6)	Condições (Ar+H_2)
Pressão de Trabalho (mTorr)	100	30-50
Potência (W)	50 - 100	100-200
Gás	SF_6 ou Ar + SF_6	Ar + H_2
Fluxo de gás (sccm)	25 ou 28 – 41,7 + 25	41,7 + 33
Tempo de corrosão (min)	10,0	5,0 - 10,0

Fonte: Autor.

A Tabela 3.5 mostra os parâmetros de processo utilizados para a corrosão do SiO_2, na obtenção de guias do tipo PEDESTAL.

Tabela 3.5 – Processo de corrosão por plasma utilizado nos filmes de SiO_xN_y (ou SiO_2) para a obtenção da estrutura utilizada na fabricação dos guias tipo PEDESTAL.

Parâmetro	Condição
Pressão de Trabalho (mTorr)	50
Potência (W)	50
Gás	CHF_3+O_2
Fluxo de gás (sccm)	40 (CHF_3), 40(O_2)
Tempo de corrosão (min)	90

Fonte: Autor.

Após o processo de corrosão, a amostra é rapidamente mergulhada em uma solução de ácido nítrico com o objetivo de diminuir a rugosidade do filme. A máscara de cromo então é removida por uma solução de nitrato cérico amoniacal. Porém a utilização de materiais metálicos como máscara de processos de corrosão por plasma provoca um efeito indesejado nomeado de *micromasking* [46,75,97]. Durante a corrosão, algumas partículas de cromo migram para a superfície do material que está sendo corroído, atuando como pequenas máscaras que impedem a corrosão em determinadas áreas, gerando altas rugosidades dependendo do tempo de processo. No nosso caso, como foram realizados processos de 90 min, as rugosidades observadas ainda foram altas e interferiram no processo de fabricação dos guias do tipo PEDESTAL, gerando resultados indesejáveis.

Desta forma, foi adotado um novo procedimento durante os processos de corrosão, onde, a cada 30 minutos de corrosão, 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* e tornou-se fundamental para garantir menores rugosidades nas superfícies dos guias e nas vizinhanças, portanto, guias de onda de melhor qualidade. É importante ressaltar que esse procedimento não garante que a superfície não apresente rugosidade, apenas minimiza o efeito de *micromasking*.

Após esta última etapa, a estrutura PEDESTAL está definida e necessita da remoção do cromo antes da deposição do filme que servirá de núcleo dos guias. Entretanto, como o cromo foi submetido a um processo de plasma, sua composição pode ter sofrido alteração. Por este motivo, geralmente, o tempo necessário para a remoção utilizando a corrosão úmida de nitrato cérico amoniacal é mais longo do que o da etapa subsequente ao da litografia (~2 min). Essa solução tende a atacar a superfície do SiO_xN_y ou do SiO_2, causando imperfeições na amostra. Por esse motivo houve a necessidade de diminuir a espessura do cromo (cf. seção 3.3.3), garantindo uma remoção mais rápida do cromo e evitando um ataque significativo da superfície abaixo deste. Cabe acrescentar que a redução na espessura do filme de cromo não prejudicou o processo de corrosão por plasma, sendo espesso o suficiente para este processo.

3.3.6 Remoção do fotorresiste (Guias RIB)

A remoção do fotorresiste foi inicialmente realizada com plasma de O_2. Entretanto, após observar em microscópio óptico as lâminas produzidas, verificamos a existência de resquícios de resiste na superfície das mesmas, nos levando a utilizar a solução Microstrip® 2001 ("Positive Photo Resist Stripper"). Porém, novamente notamos a dificuldade em remover todo o fotorresiste. Após buscar em sites de fornecedores de produtos químicos algum solvente para materiais orgânicos, foi descoberta a existência do dimetilsulfóxido (DMSO), um reagente com

capacidade de dissolver qualquer material orgânico, exceto alguns tipos de polímero tais como Teflon®, polipropileno, polietileno de alta e baixa densidade entre outros. Usando o DMSO, decidiu-se tentar a remoção do fotorresiste utilizado nos processos (AZ® 1518). Neste caso as lâminas foram imersas na solução pura por 10 minutos em béqueres colocados em uma lavadora ultrassônica e, posteriormente, lavadas em água DI por 5 minutos para remoção da solução anterior. A remoção total do fotorresiste pelo método em questão é de grande relevância para o sucesso do guiamento. Optou-se por este método, pois a corrosão por plasma de O_2, assim como as tentativas de remoção utilizando o Microstrip® 2001, mostraram-se ineficiente para a remoção total do fotorresiste.

3.4 Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos filmes finos foram usadas as seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, elipsometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectrometria de fluorescência de raios X (EDX), espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS – *Rutheford Backscattering Spectroscopy*) com análise de emissão de raios X (PIXE – *Proton Induced X-ray Emission*), espectrometria de transmitância e absorbância no UV-VIS-NIR, emissão no VIS-NIR, e medidas de guiamento óptico e amplificação de sinal. Uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.4.1 Perfilometria e Microscopia de Força Atômica

Para as medidas de espessura dos filmes produzidos neste trabalho utilizamos um perfilômetro existente no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP) e no Laboratório de Microeletrônica (LME-EPUSP). Para esta medida os filmes foram depositados sobre substratos de silício onde definiu-se um degrau que possibilitou a medida da espessura com o perfilômetro. As espessuras tiveram que

ser medidas para se ter noção da taxa de deposição dos filmes assim como para a realização das simulações teóricas dos guias de onda.

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas em equipamento do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) para determinar as rugosidades de superfície e também o tamanho médio das nanopartículas colocadas sobre a superfície do guia.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada neste trabalho para a caracterização morfológica dos guias de onda, análises de rugosidade e do perfil de corrosão dos filmes. As análises de MEV foram feitas no equipamento Nova NanoSEM da Fei Company no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), e no JCM-6000 NeoScope Benchtop SEM da JEOL no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP). O substrato utilizado foi o Si e as tensões aceleradoras sempre na ordem de 10 a 20 kV. Foi utilizada uma inclinação de 45° no porta amostra a fim de observar o perfil lateral e superior dos guias fabricados, e inclinação de 90° para observar o perfil frontal dos filmes, assim como suas dimensões.

3.4.3 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

No trabalho em questão esta técnica foi utilizada para a verificação da nucleação das NPs metálicas nos filmes, além do tamanho e morfologia das mesmas. O microscópio utilizado neste trabalho foi o JEOL-3010, de 300 kV e alta resolução (0,17 nm - magnificação de até 1.000.000x) pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisas em Energias e Materiais (CNPEM). O equipamento permitiu também a análise por

difração de elétrons e da composição química em regiões selecionadas da amostra, através de um detector EDS.

Tanto o uso do equipamento quanto a preparação da amostra são de responsabilidade do usuário e, portanto, existe a necessidade de treinamento, que foi realizado no início do doutorado. No caso dos filmes, foi desenvolvida metodologia adequada para que o preparo da amostra pudesse ser realizada no próprio LTMFO (FATEC-SP).

Tal metodologia consistiu na remoção do filme da superfície do substrato com auxílio de uma ponta de quartzo. Após esse procedimento, uma gota de água deionizada é colocada sobre o material "raspado", e em seguida coletada com uma pipeta de vidro. Por conta da tensão superficial da água e do arraste causado pela coleta com a pipeta, apenas o material mais fino é coletado. Utilizando-se de uma telinha de cobre recoberta com carbono ultrafino (*Ultrathin Carbon of ~3 nm on Carbon Holey Support Film*), o material coletado é depositado, utilizando-se da própria pipeta. Após a secagem da gota de água depositada sobre a telinha, a mesma é submetida a alto-vácuo para remoção da umidade residual, e pré-análise em MEV, para verificação da preparação. Os procedimentos descritos já foram utilizados na preparação de outras amostras estudadas pelo grupo em trabalhos anteriores e preparadas pelo autor.

3.4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

Os filmes produzidos inicialmente foram submetidos à análise por EDX em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, modelo S2 RANGER, da Bruker. A medida é realizada em vácuo e o porta amostra possui uma área útil de ~12,5 cm^2 e um detector de Si de alta resolução e alta sensibilidade (*XFlash® Silicon Drift Detector*). As medidas foram feitas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC-SP, com o objetivo de determinar a composição dos filmes e a concentração das terras raras (TRs). Porém, devido a baixa concentração e ao fato das bandas de emissões de

raios X do Yb e do Tm serem muito próximas, tornou-se impossível a determinação das concentrações presentes no filme fino. Decidiu-se então pela técnica de RBS-PIXE, apresentadas a seguir.

3.4.5 Espectrometria de Retroespalhamento de Rutheford (RBS) e Espectrometria de Emissão de Raio X induzida por Proton (PIXE)

As análises de RBS e PIXE foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) do IFUSP, com o objetivo de obter a concentração dos íons de TRs presentes nos filmes produzidos, já que as análises de EDX não permitiram a determinação da concentração desses elementos.

No método PIXE, a emissão de raios X característicos de uma amostra é induzida ao irradiá-la com um feixe de íons (preferencialmente prótons ou partículas alfa) com alguns MeV de energia. Os raios X, detectados por um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido, são convertidos em sinal elétrico e armazenados em um analisador multicanal. Está técnica é limitada pela absorção que acontece na janela do detector, permitindo identificar e quantificar apenas elementos com número atômico Z>10, possuindo um limite de detecção de 10^{-6} g/g (ppm) e precisão de 5 a 30%. As amostras podem ser muito pequenas, devendo ter quantidades mínimas de material maiores que aproximadamente 1 ng/cm².

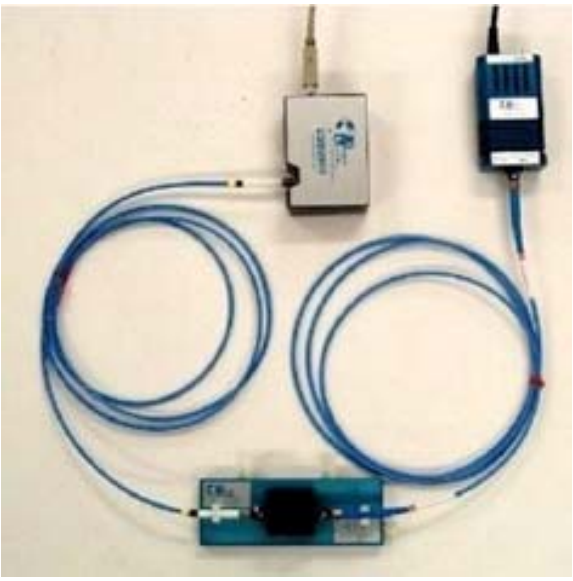
3.4.6 Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS-NIR

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. Neste equipamento um feixe de luz de comprimento de onda conhecido incide ortogonalmente sobre o filme depositado sobre um substrato transparente. Assim,

faz-se a tomada da transmitância dos filmes para cada comprimento de onda. Como resultado tem-se um gráfico da transmitância em função do comprimento de onda.

A transmitância foi medida no espectrômetro Ocean Optics do LTMFO da FATEC-SP, mostrado na Figura 3.12. Um feixe de luz passa por uma fibra óptica, incide na amostra, atravessa-a, segue por outra fibra óptica que o direciona até uma grade monocromática e uma câmera CCD que converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. O intervalo de comprimentos de onda que o equipamento pode medir é de ~380 a 1050 nm. A medição foi feita em substrato de vidro óptico com e sem filme depositado. Esta medida foi realizada para determinar os espectros de transmitância e calcular o coeficiente de absorção e índice de refração.

Figura 3.12 – Espectrômetro Ocean Optics para medidas de transmitância e absorbância.



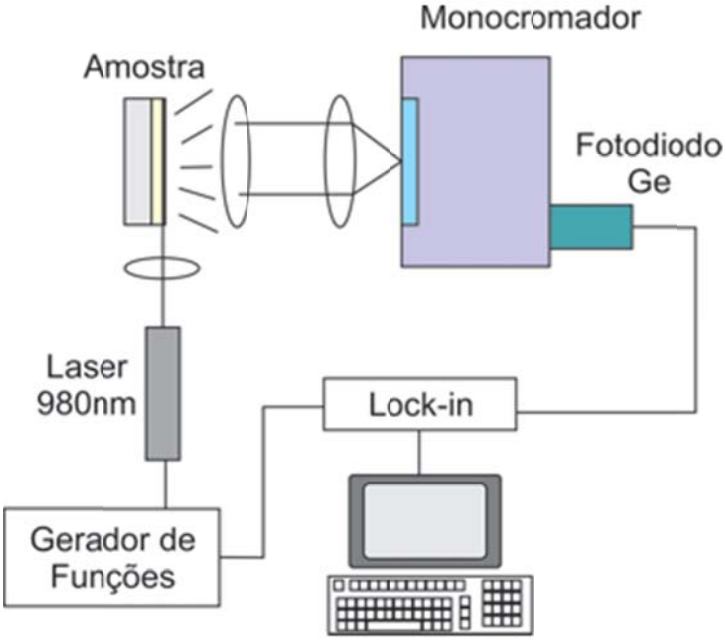
Fonte: V. D. del Cacho, 2010.

3.4.7 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 980 nm, com 200 mW 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 3.13 mostra o arranjo experimental utilizado.

Figura 3.13 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora.



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

3.4.8 Caracterização Óptica dos Guias

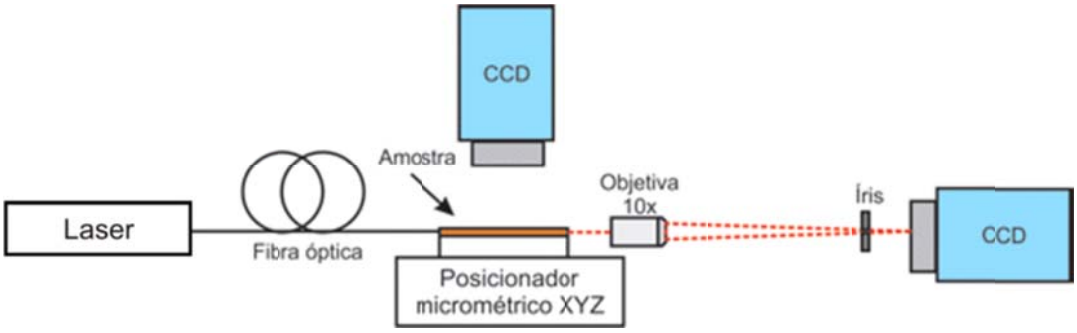
As técnicas e os arranjos experimentais utilizados na caracterização óptica dos guias de onda fabricados pelos processos descritos anteriormente são apresentados a seguir. Esta caracterização foi feita através de medidas de atenuação para determinar as perdas por propagação dos guias de onda no comprimento de onda de 633 nm e 1050 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 [98,99]. 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 3.14.

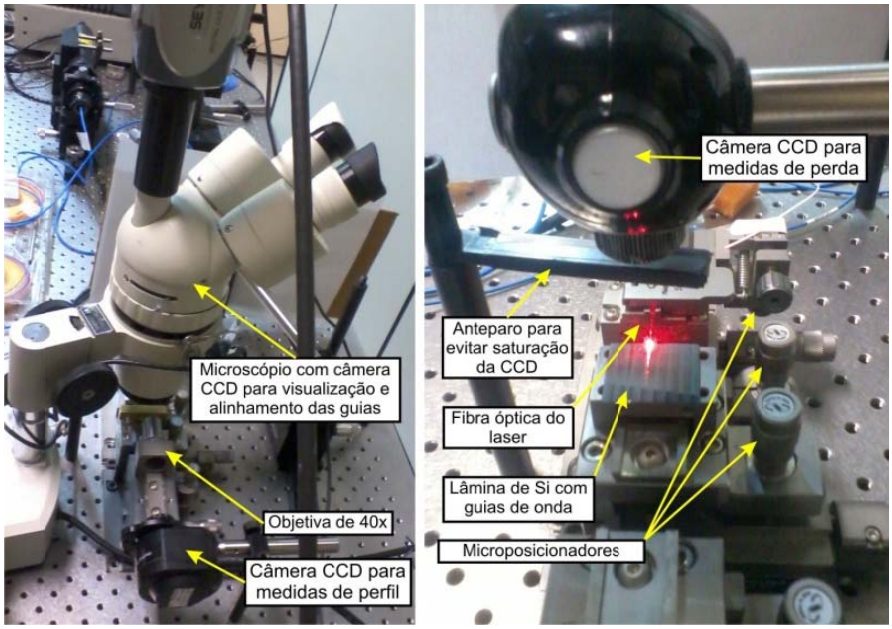
Supondo que a intensidade do espalhamento da luz na superfície do filme seja proporcional à potência luminosa guiada, podemos medir a atenuação no guiamento a partir de imagens do espalhamento dos guias de ondas. Estas imagens são capturadas por uma câmera CCD interligada a um microcomputador e posicionada acima dos guias de ondas. O posicionamento e identificação dos guias analisados são realizados com auxílio de um estereomicroscópio. A Figura 3.15 mostra o arranjo experimental para a medida de atenuação nas regiões do visível e do infravermelho dos guias produzidos.

Figura 3.14 – 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: D. M. da Silva, 2013.

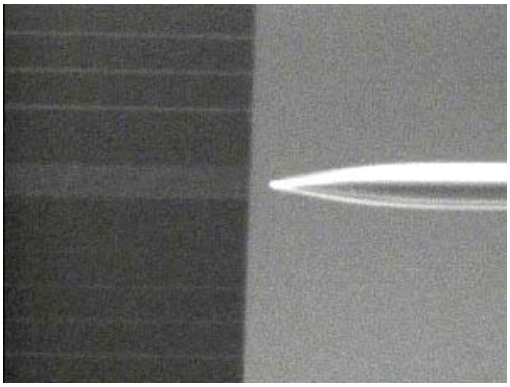
Figura 3.15 – Montagem experimental usada nas medidas de atenuação óptica.



Fonte: Autor.

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 2μm (*LaseOptics*), mostrada na Figura 3.16. Este mesmo método foi empregado para as medidas de ganho óptico nos guias de onda, através do arranjo que será mostrado posteriormente.

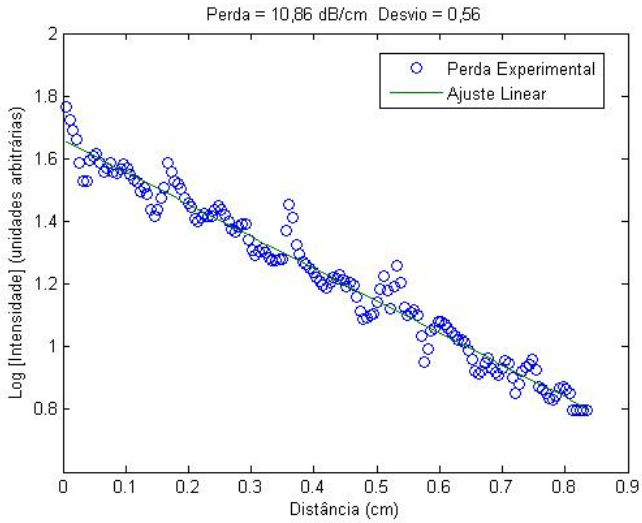
Figura 3.16 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

As imagens gravadas são analisadas por um programa de tratamento de imagens que possibilita medir a variação luminosa no guia de ondas. A Figura 3.17 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 3.17.

Figura 3.17 – 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 $\boldsymbol{a}$ da reta obtida, utilizando as equações apresentadas a seguir [45].

$$\alpha = -10\boldsymbol{a} \tag{3.1}$$

$$\alpha = -10\frac{log\, {}^{P_2}/_{P_1}}{Z_2 - Z_1} \tag{3.2}$$

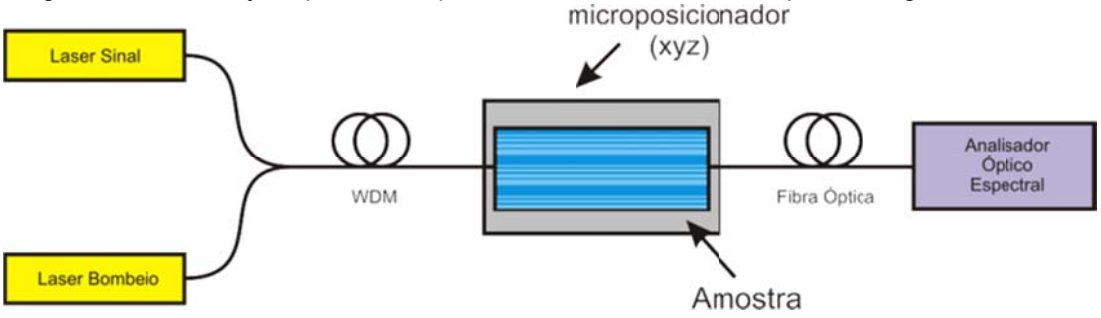
onde P_1 e P_2 são as intensidades nas posições Z_1 (entrada) e Z_2 (saída) do guia, respectivamente.

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 3.14 também mostra como são obtidas as imagens de campo próximo dos guias de onda.

A amplificação óptica na região do infravermelho (em torno de 805 nm) foi determinada utilizando um laser de diodo de 980 nm como bombeio, com potência máxima de até 180 mW. Um laser de diodo de 805 nm forneceu o feixe de sinal de prova para ser amplificado. Os feixes de bombeio e de sinal foram multiplexados por um WDM 980 nm / 805 nm e acoplados aos guias de onda. A potência do feixe de prova (sinal) foi menor do que ~2 μW para evitar a saturação de ganho. O sinal de saída foi coletado com uma fibra óptica especial (Figura 3.16) e enviado a um analisador óptico espectral para avaliar o ganho. A Figura 3.18 apresenta um esquema do arranjo utilizado nas medidas de ganho óptico no infravermelho.

Figura 3.18 – Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda.



Fonte: D. M. da Silva, 2013.

4 Resultados e Discussões

Neste Capítulo são expostos e discutidos os resultados experimentais das caracterizações apresentadas anteriormente, realizadas tanto no LTMFO (Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos – FATEC-SP) quanto no LSI (Laboratório de Sistemas Integráveis – POLI-USP). Também serão expostos dados de simulações teóricas realizadas a partir de estudos das equações de taxa e das equações de propagação da onda, adequando-se às condições do sistema estudado e utilizando a teoria de Judd-Ofelt para a obtenção dos parâmetros necessários para a realização dessa simulação.

Inicialmente são apresentados os resultados relacionados à caracterização dos filmes finos de germanato do sistema binário GP (GeO_2-PbO) codopados com os íons de terras raras (TRs) Tm^{3+} e Yb^{3+}, obtidos pela técnica de deposição física por *RF-Sputtering*.

Em seguida, são apresentados os resultados relacionados à produção e caracterização dos guias de ondas produzidos a partir dos filmes GP (RIB e PEDESTAL). São mostrados os parâmetros usados para o processo na produção dos guias, resultados das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as caracterizações ópticas passivas.

São também apresentadas as caracterizações ativas dos amplificadores ópticos baseados nos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, assim como as simulações teóricas que apresentam os possíveis comportamentos que podem ser observados, com base nas equações de taxa e da propagação da onda baseadas em um sistema codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} para ganho óptico em 800 nm.

Por fim, são apresentadas os processos de fabricação de filmes e guias com NPs metálicas, bem com suas caracterizações.

4.1 Filmes Finos GeO_2-PbO codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}

Neste trabalho foram obtidos inicialmente filmes finos de germanato de matriz GP codopados com os íons de TRs Tm^{3+} e Yb^{3+}, baseando-se em estudos já realizados para amostras massivas (*bulk*) [38]. Todos os filmes foram inicialmente depositados sobre substratos de vidro para que pudessem ser realizadas medidas de transmitância e emissão óptica, para assim confirmar a transparência dos filmes e a presença dos íons na forma iônica trivalente, garantindo as propriedades ópticas necessárias para a produção de guias de onda passivos e ativos. A Tabela 4.1 apresenta as espessuras dos filmes obtidos por perfilometria e pelo método de Swanepoel (fc. Seção 2.4), as taxas médias de deposição, além da potência de RF utilizada em cada um dos alvos usados durante o processo de deposição. Todos os filmes foram depositados utilizando-se plasma de argônio em fluxo de 18 sccm, pressão de trabalho de 5 mTorr, distância entre os alvos e o porta substrato de 15 cm e 4 horas de processo.

Na nomenclatura adotada para as amostras, as letras T e Y correspondem aos dopantes Tm_2O_3 e Yb_2O_3, respectivamente. Os números subsequentes à letra T correspondem ao número de *pellets* utilizados sobre o alvo de Yb_2O_3 no processo de deposição, influenciando desta forma na concentração de íons de TRs presentes no filme GP obtido (cf. seção 3.2).

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}.

Amostra	**Potência (W)** Alvo GeO_2-PbO	**Potência (W)** Alvos dos dopantes	**Espessura (nm)**		**Taxa Média de Deposição (nm/min)**
			Perfilômetro	Swanepol [81]	
GP-T4Y	50	30	627,4 ± 32,9	656,3 ± 48,5	2,67 ± 0,24
GP-T6Y	50	30	641,9 ± 37,3	681,2 ± 49,6	2,76 ± 0,26
GP-T8Y	50	30	655,1 ± 46,9	662,5 ± 22,5	2,74 ± 0,22

Fonte: Autor

Os parâmetros utilizados para a produção dos filmes contendo TRs se basearam no trabalho realizado por D. M. da Silva [45], que fez uso do dopante Er^{3+} no lugar do Tm^{3+}. Entretanto, a quantidade de *pellets* utilizada não foi a mesma, pois verificou-se a necessidade de aumentar a interação entre os íons de Tm^{3+}/Yb^{3+} (cf. Seção 2.5.2), para garantir melhor eficiência do processo de conversão ascendente. Esta interação possuí dependência com a concentração dos íons e com a potência

do laser, portanto, é esperada uma emissão eficiente na região do 800 nm para obtenção da amplificação de sinal na primeira janela de telecomunicações, com aplicação em redes privadas, como mencionado na seção 2.5.2. Porém, veremos na seção 4.3 que as concentrações dos íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} presentes no filme podem ter contribuído para aumentar as perdas ópticas, relacionadas às perdas por absorção, por conta do aumento da seção de choque de absorção destes íons.

Após a obtenção de cada amostra, foi realizada a etapa de tratamento térmico, com o objetivo de obter um filme mais transparente e a incorporação das TRs na forma iônica trivalente, para que pudesse ser usados como meios ativos. A temperatura de tratamento e o tempo foram, respectivamente, 400 ºC e 3 h, baseando-se em resultados já obtidos pelo grupo [44,45], onde foi observada a transparência do filme somente quando estes foram tratados a uma temperatura próxima à utilizada para os vidros (*bulks*) e por tempo mínimo de 3 horas [45]. A temperatura de 420 ºC, que é a mesma do *bulk*, teve que ser descartada, pois os filmes que foram tratados a essa temperatura, quando dopados, apresentaram heterogeneidade ao longo de toda a superfície (filme opaco). Isto é indesejável, já que guias de onda não podem apresentar descontinuidade no caminho óptico, as quais podem ocasionar aumento nas perdas por propagação ou até mesmo o não guiamento.

Medidas de Fluorescência de Raio X (Tabela 4.2), utilizando a técnica de Energia Dispersiva (*EDX – Energy Dispersive X-Ray Sprectroscopy*), mostraram que a composição do filme é próxima à composição do alvo (cf. Seção 3.1), indicando uma tendência a se aproximar a estequiometria presente no *bulk*. Entretanto, dentre as TRs, apenas o itérbio pôde ser identificado, pois as concentrações obtidas para o túlio não foram suficientes o sinal obtido se confundiu com o ruído do equipamento. Portanto, medidas de Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (*RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy*) juntamente com análise de Emissão de Raio X Induzida por Próton (*PIXE – Proton-Induced X-Ray Emission*) foram realizadas com o intuito de determinar as concentrações das TRs de forma mais precisa, já que são fundamentais nos cálculos e simulações das amplificações ópticas [45]. Para tanto, foram produzidos filmes “puros” de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 em lâminas de silício, para a realização das análises de RBS e PIXE, a fim de

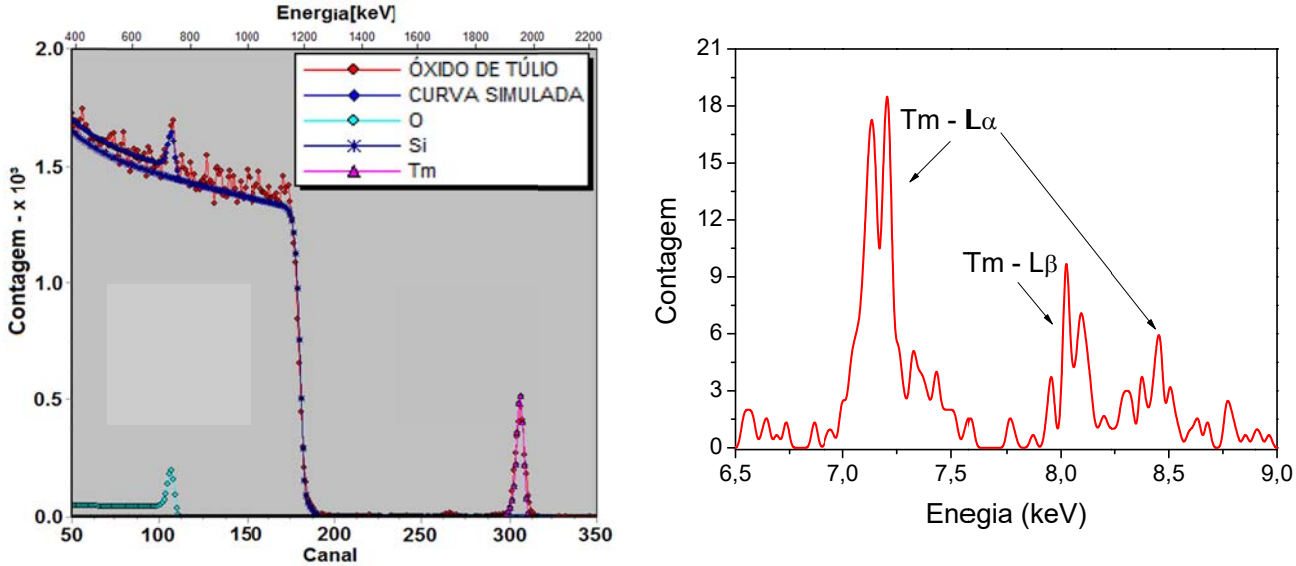
determinar as quantidades de átomos presentes nos filmes e, desta forma, relacioná-las com as intensidades de fluorescência de raio X. Isso possibilitou, posteriormente, a partir das análises de PIXE, determinar a concentração dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+} no filme GP que foi utilizado na fabricação dos guias. Na Figura 4.1, Figura 4.2 e Figura 4.3 são apresentadas as análises de RBS e PIXE dos filmes de Tm_2O_3, Yb_2O_3 e GP-T8Y, respectivamente.

Tabela 4.2 – Composição dos filmes GP estudados neste trabalho, obtida por Fluorescência de Raios X (EDX).

Amostra	GeO_2 (% peso)	PbO (% peso)	Tm_2O_3 (% peso)	Yb_2O_3 (% peso)
GP-T4Y	26,0	70,31	n/d*	3,69
GP-T6Y	25,9	69,3	0,04*	4,85
GP-T8Y	26,0	69,9	0,01*	4,09

Fonte: Autor – *Não foi possível determinar a percentagem do composto.

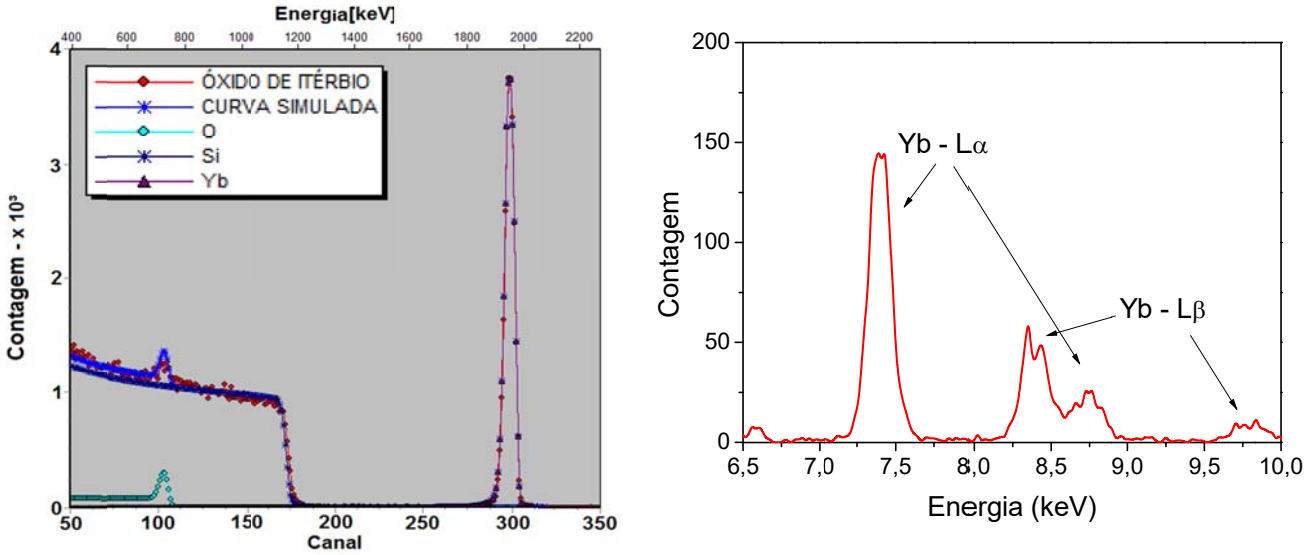
Figura 4.1 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra padrão Tm_2O_3 (filme sobre Si).



(a) (b)

Fonte: Autor.

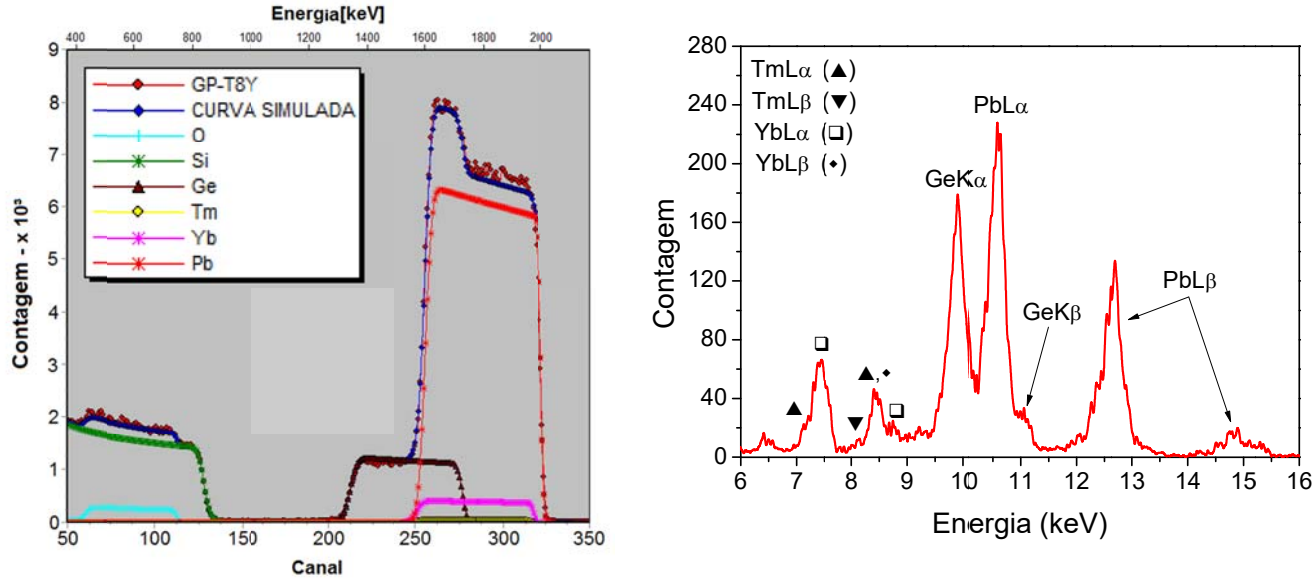
Figura 4.2 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra padrão Yb_2O_3 (filme sobre Si).



(a) (b)

Fonte: Autor.

Figura 4.3 – Espectros de (a) RBS e (b) PIXE para a amostra GP-T8Y (filme sobre Si).



(a) (b)

Fonte: Autor.

Com base nos espectros de RBS e PIXE, foi possível determinar a quantidade de íons de Tm^{3+} e Yb^{3+} presentes na amostra GP-T8Y. Os dados são apresentados na Tabela 4.3. Sabendo que os picos de emissão de raio X do Tm (Túlio) e do Yb (Itérbio) se sobrepõem, como pode ser observado na Figura 4.1b e Figura 4.2b, os ajustes das gaussianas para a determinação das concentração de

Tm^{3+} e Yb^{3+} na amostra GP-T8Y geraram um erro em torno de 20% e 10%, respectivamente, como mostrado na Tabela 4.3.

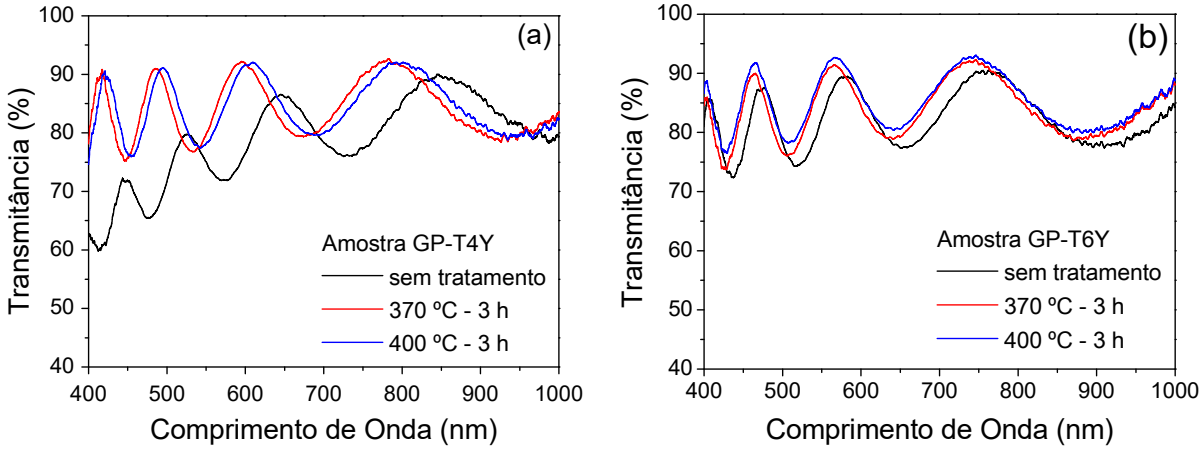
Tabela 4.3 – Concentrações prováveis de ions de terras raras obtidos a partir das análises de RBS e PIXE, por meio da comparação com amostras padrão.

Amostra GP-T8Y	Concentração (10^{26} átomos/m^3)	Erro (%)
Íons Tm^{3+}	1,2 ± 0,3	22,4
Íons Yb^{3+}	9,0 ± 0,6	7,1

Fonte: Autor.

Na Figura 4.4, a seguir, são apresentados os espectros de transmitância óptica das amostras produzidas, onde podemos observar a alteração da transparência do filme antes e após o tratamento. Entretanto, não é possível observar as transições energéticas provenientes dos íons de TRs. Isto se deve à formação dos padrões de franja no espectro que corresponde à interferência que ocorre entre os feixes de luz refletidos nas superfícies do filme e do substrato (cf. Seção 2.4). Apesar do que foi observado em trabalho anterior do grupo [45], foi constatado que maiores concentrações de TRs podem ter contribuído para a transparência dos filmes, como observado na Figura 4.4b, onde o filme GP-T6Y não tratado já apresentou maior transparência que o filme GP-T4Y não tratado.

Figura 4.4 – Espectro de Transmitância das amostras GP antes e após tratamento térmico sob diferentes condições de temperatura e periodo de tempo.

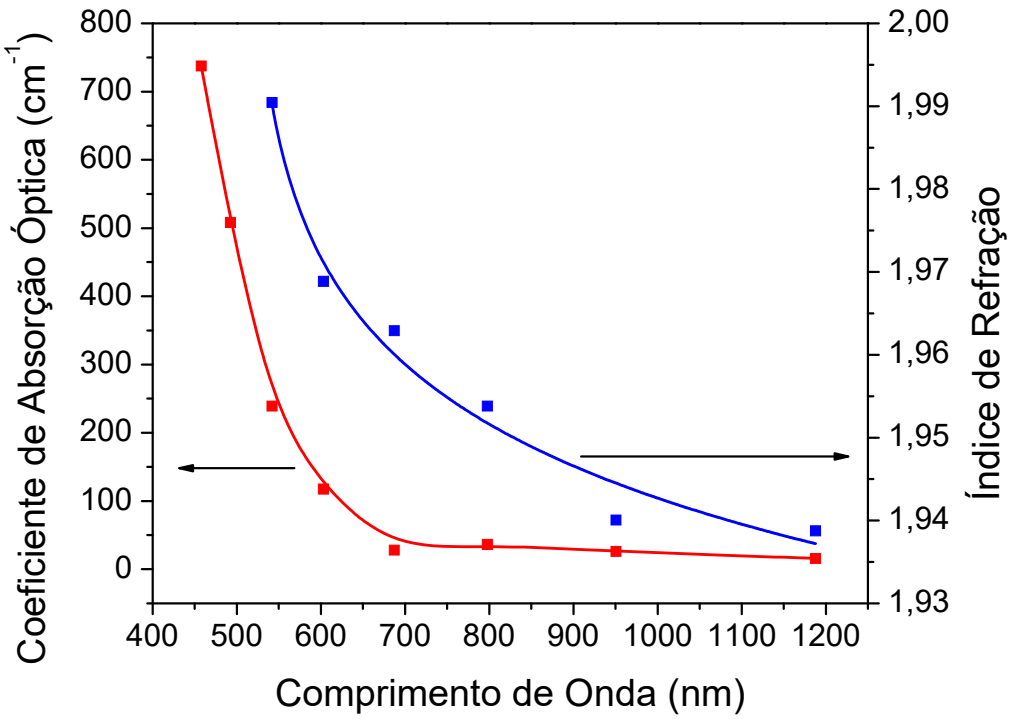


Fonte: Autor.

Por meio ainda da técnica de Swanepoel [81], foi realizada a extração das constantes ópticas e a obtenção dos coeficientes de Sellmier [45] a partir das curvas

apresentadas na Figura 4.4. Podemos observar na Figura 4.5 que o coeficiente de absorção dos filmes GP aumenta para comprimentos de onda menores, inviabilizando a utilização deste material para aplicações na região do visível, como será visto na seção 4.3, onde serão mostradas as perdas por propagação para os comprimentos de onda de 543, 633 e 1050 nm. A Figura 4.5 também apresenta a variação do índice de refração do filme GP em função do comprimento de onda. Esses dados são fundamentais para a simulação dos modos guiados, pois influenciam diretamente no confinamento da luz no guia, logo, no fator de sobreposição, como será visto na seção 4.4.

Figura 4.5 – Coeficiente de Absorção (o traço é apenas um guia) e Índice de refração do filme GP em função do comprimento de onda (o traço é o ajuste teórico realizado utilizando a equação de Sellmier), obtidos utilizando a técnica de Swanepol [81].

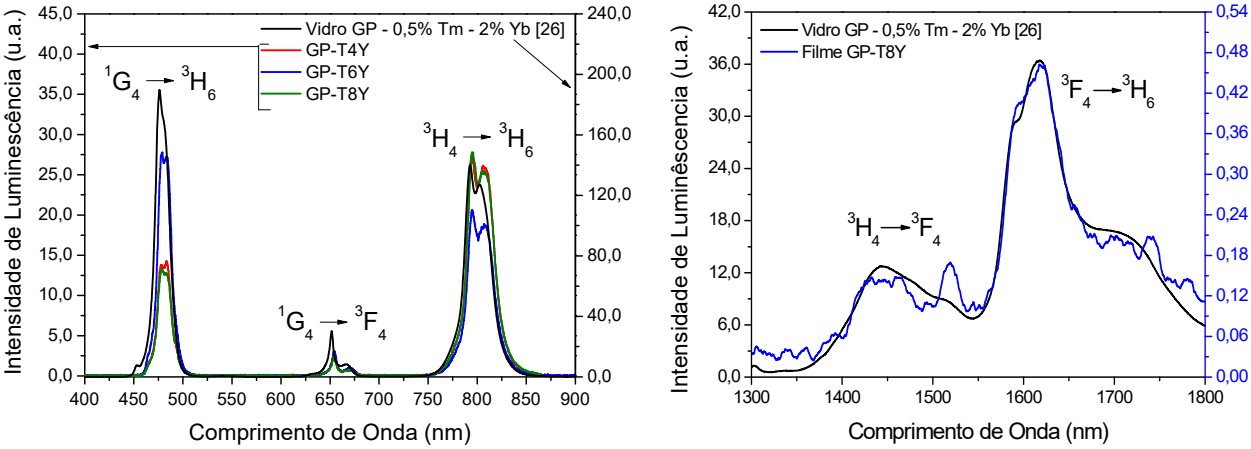


Fonte: Autor.

Já que as transições energéticas dos íons de TRs não puderam ser evidenciadas pelos espectros de absorção ou transmitância, como ocorre geralmente para *bulks*, foram realizadas medidas de emissão óptica por meio da excitação dos filmes por laser de 980 nm, utilizando-se no arranjo uma lente óptica convencional de 10x e uma objetiva de microscópio de 40x, obtendo assim um feixe colimado com diâmetro suficiente para ser acoplado ao filme, como mencionado na

seção 3.4.7, permitindo observar a emissão a olho nu. Na Figura 4.6 são apresentados os espectros de emissão dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, descritos na Tabela 4.1, nas regiões do visível (VIS) e infravermelho (IR), assim como os espectros de uma amostra de vidro (*bulk*) GP codopado com 0,5% Tm_2O_3 e 2% Yb_2O_3 (% em peso) para efeito de comparação, que fora produzida em trabalho anterior [38]. Como podemos observar, as transições referentes aos íons de Tm^{3+}, só puderam ser obtidas a partir da excitação em 980 nm devido a presença dos íons de Yb^{3+} [38,42]. Estas mesmas emissões foram observadas em *bulk* contendo apenas íons Tm^{3+} quando estes foram excitados por laser em torno de 1050 nm [43]. Entretanto a deposição de filmes dopados apenas com Tm^{3+} não foi realizada pois as emissões seriam dificilmente detectadas. Cabe acrescentar que não foi possível medir as emissões na região espectral de 1300 à 1800 nm devido às baixas concentrações de Tm^{3+} para as amostras GP-T4Y e GP-T6Y.

Figura 4.6 – Espectro de emissão dos filmes GP codopadas com Tm/Yb, excitados por laser de 980 nm, nas regiões do (a) VIS-IR e (b) IR. Em ambas, foi adicionado o espectro de emissão do *bulk* para efeito de comparação.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Podemos observar, através dos resultados de emissão, que as TRs foram incorporadas nos filmes na forma iônica trivalente, após o tratamento térmico. Desta forma, tais filmes apresentam propriedades luminescentes e tornam possível a produção de guias dopados, com a possibilidade de aplicação como meios ativos.

Se compararmos as emissões obtidas na região do VIS-IR para os filmes com as mesmas emissões para uma amostra *bulk*, veremos que as bandas observadas

para os filmes se encontram muito próximas às bandas de emissão observadas para a amostra *bulk* [38].

Assim, a partir dos resultados obtidos, foram escolhidos os parâmetros utilizados para a produção da amostra GP-T8Y (8 *pellets* de túlio) para a confecção das guias de onda do tipo RIB e PEDESTAL, pois esta foi uma das que apresentou maior intensidade de luminescência na região do 800 nm, muito provavelmente pela presença de maior concentração dos íons Tm^{3+}/Yb^{3+}.

4.2 Produção e Caracterização de guias amplificadoras do tipo RIB

No processo de produção de guias de onda amplificadoras, foram depositados filmes finos codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} utilizando-se 8 *pellets* de Tm_2O_3 sobre o alvo de Yb_2O_3, ou seja, os mesmos parâmetros da amostra GP-T8Y, exceto pelo tempo de deposição que neste caso foi de 9 horas. O tempo escolhido não somente se baseou em trabalho anterior [44,45], mas também na necessidade de se obter guias com altura de núcleo suficiente para acoplar comprimentos de onda maiores e diminuir as perdas por propagação. Os filmes foram produzidos sob as condições expostas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} para a produção de guias RIB.

Parâmetros	Condições
Potência (W) – Alvo GeO_2-PbO	50
Potência (W) – Alvo Yb_2O_3/Tm_2O_3	30
Pressão de Base (Torr)	3×10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de Deposição (h)	9

Fonte: Autor

Após a deposição do filme sobre os substratos de silício, previamente submetidos à oxidação térmica úmida (cf. seção 3.3.2), são realizadas as etapas de litografia e corrosão por plasma para a produção das guias de onda.

Para a definição das guias, foi utilizada a máscara com linhas nas dimensões de 80 μm e de 10 à 1 μm, com variação de 1 μm, como mencionada na seção 3.3.4.

Após o processo de litografia, as lâminas foram submetidas a diferentes processos de corrosão, seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 4.5, pois a dificuldade em obter as guias nos levou a produzir diversas amostras, como será visto adiante.

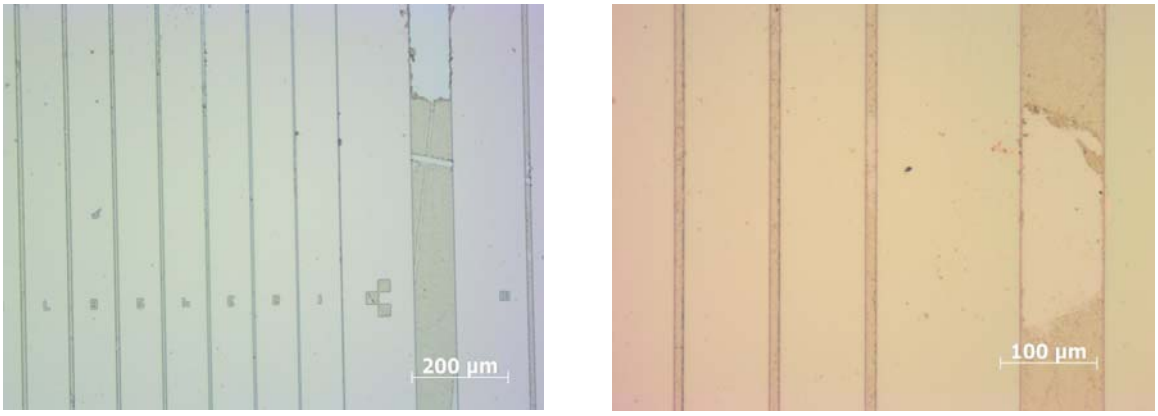
Tabela 4.5 – Parâmetros de processo utilizados na corrosão por plasma de filmes GP-T8Y para produção de guias RIB.

Amostra	Potencia (W)	Pressão de Trabalho (mTorr)	Gases	Fluxo dos Respectivos Gases (sccm)	Tempo de Corrosão (min)
GP–R1 (73)	100	100	Ar + SF_6	27,8 e 25	10
GP–R2 (73)	100	100	SF_6	25	10
GP–R3 (93)	150	50	Ar + SF_6	42 e 25	10
GP–R4 (93)	200	30	Ar + H_2	42 e 33	10
GP-R5 (119)	100	50	Ar + H_2	42 e 33	10
GP–R6 (134)	150	50	Ar + H_2	42 e 33	5

Fonte: Autor.

Realizado o processo de corrosão por plasma, a amostra é mantida no reator, e submetida ao plasma de O_2 para a remoção do fotorresiste. Várias tentativas foram feitas, onde foram utilizadas potências de 100 e 150 W, por tempos de 5 a 10 minutos, obtendo V_{BIAS} em torno de 600 à 700 V. Entretanto, após observação da lâmina em microscópio óptico, verificou-se a necessidade de realizar a remoção do fotorresiste utilizando a solução Microstrip®, pois observamos ainda a presença do mesmo, como mostrado na Figura 4.7. Mesmo após o uso do Microstrip®, ainda foi possível observar resquícios de fotorresiste na superfície dos guias, nos levando a utilizar outro reagente que realmente fosse capaz de remover o resiste. Com base nos resultados obtidos em trabalho já realizado pelo grupo [45], foi utilizado o reagente DMSO, como mencionado na Seção 3.3.6.

Figura 4.7 – Imagens de Microscópio Óptico das amostra (a) GP-R1 (tentativa de remoção usando plasma de O_2) e (b) GP-R2 (tentativa de remoção usando solução Microstrip®), com fotorresiste presente na superfície.



(a) (b)

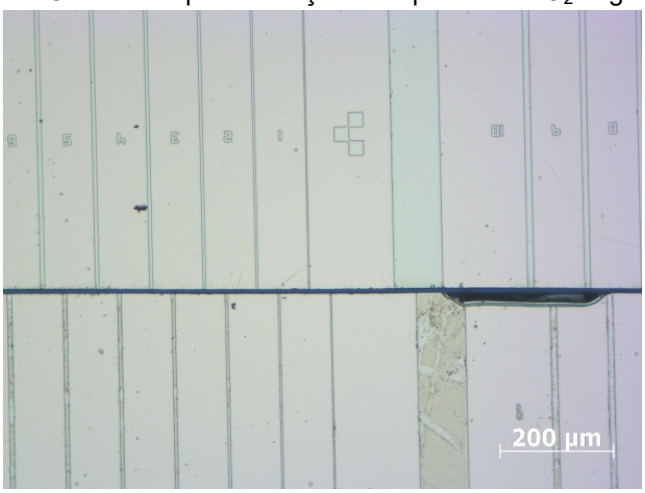
Fonte: Autor.

Na Figura 4.8 é possível observar a diferença entre duas partes da mesma amostra, onde na parte superior foi realizada a remoção do fotorresiste utilizando o reagente DMSO e na parte inferior foram usadas a remoção por plasma de O_2 seguida da solução com Microstrip®. A diferença entre a remoção por plasma e a solução Microstrip® é evidenciada pela formação de pequenas regiões descobertas, apresentada na parte inferior. Durante o processo de remoção com o Microstrip®, foi notado o descolamento do resiste e não a sua dissolução. Acredita-se que a diferença nos procedimentos realizados na litografia (entre LSI e LME), pode interferir nas características do resiste obtido após a cura. Muito provavelmente o resiste fica muito endurecido com o procedimento realizado no LSI, que é diferente do sugerido pelo fabricante, dificultando sua remoção pelos processos convencionais. Nas especificações do fabricante fica claro que a utilização do fotorresiste AZ® 1518 é mais indicada para processos de corrosão úmida e não seca, como no caso da corrosão por plasma.

Ainda, tratando-se das especificações do fabricante, é recomendado um procedimento onde a temperatura de pré-cura mais adequada está entre 90 e 100 °C, por um tempo de 30 a 60 segundos. O mesmo acrescenta ainda que a cura é um procedimento opcional. No procedimento realizado no LSI, a temperatura e tempo de pré-cura foram, respectivamente, 105 °C e 90 segundos, portanto, superiores ao sugerido. Além disso, foi realizada cura de 5 minutos a 130 °C (seção 3.3.4). Testes mostraram que ao realizarmos o que é sugerido pelo fabricante, não

se consegue obter estruturas de 1 µm, além do resiste não suportar a corrosão por plasma.

Figura 4.8 – Imagem de Microscópio Óptico da amostra GP-R4. Parte superior representada pela remoção usando DMSO e inferior pela remoção com plasma de O_2 seguida de Microstrip®.



Fonte: Autor.

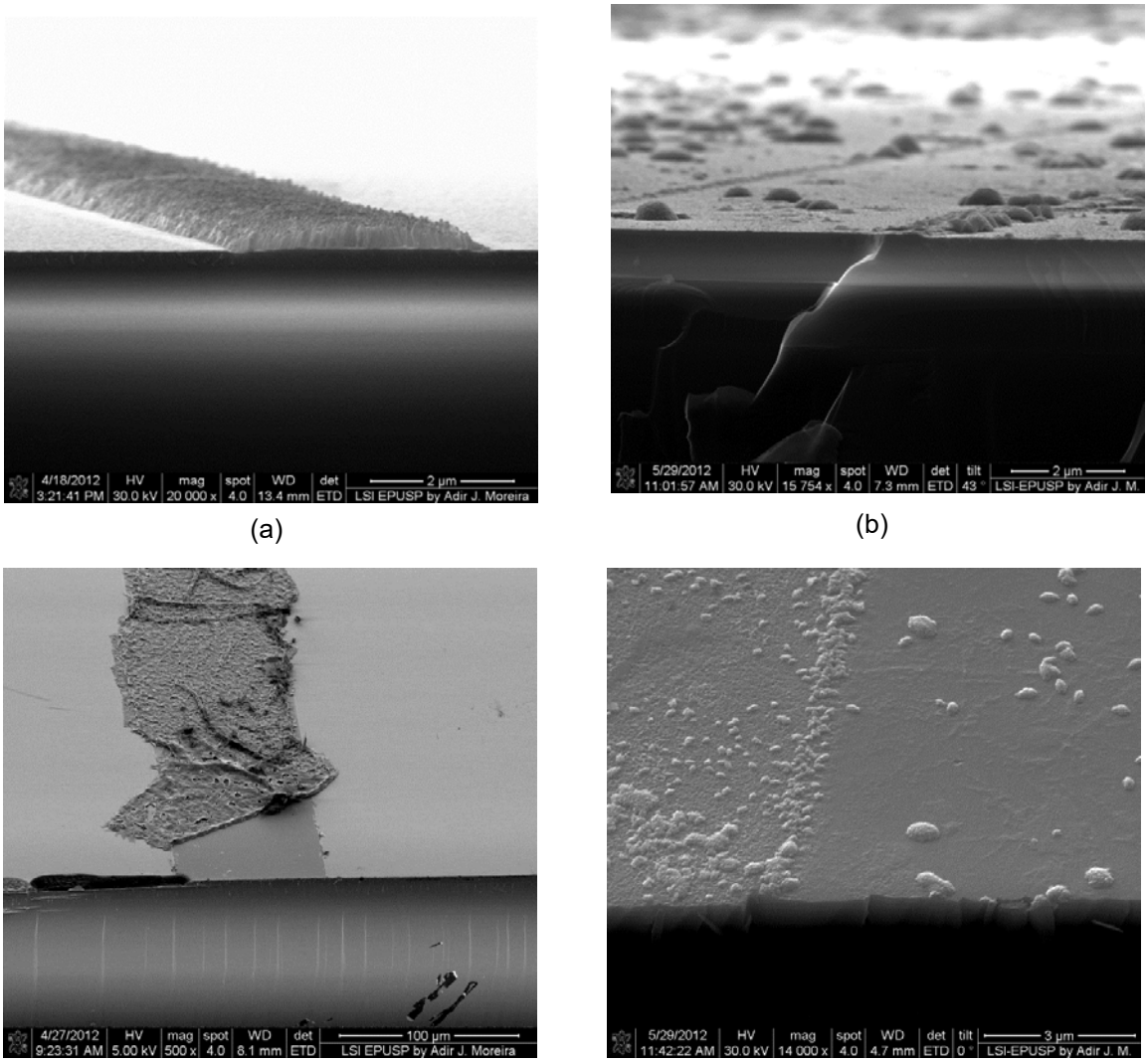
4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Baseando-se na nomenclatura adotada para as amostras apresentadas na Tabela 4.5, serão mostradas a seguir as micrografias das amostras produzidas com diferentes parâmetros e os perfis dos guias RIB obtidos.

No início, houve interesse na produção de guias de onda utilizando processos já conhecidos e realizados habitualmente no LSI, usando-se os mesmos gases de processo. As amostras produzidas com essas características foram as GP-R1 à GP-R3, onde foram variados apenas o fluxo de gás, a potência de RF e a pressão de trabalho. Na Figura 4.9a é apresentada a amostra GP-R1 ainda com fotorresiste após tentativa de remoção com plasmas de O_2. Nota-se também que aparentemente nenhuma corrosão do filme é evidenciada. Como podemos observar, o fotorresiste se apresenta “poroso” e fixado à superfície. Após remoção do resiste utilizando o DMSO, apesar dos materiais serem diferentes dos usualmente corroídos por plasma no laboratório citado, a amostra GP-R1 apresentou um pequeno degrau de aproximadamente 65 nm, após corrosão usando plasma de Ar + SF_6, como mostrado na Figura 4.9b. Já a amostra corroída utilizando apenas plasma de SF_6

não apresentou corrosão considerável, pois não foi possível observar qualquer variação na espessura do filme nas imagens de MEV mesmo para observações de perfil (ângulo de 90º). Notou-se apenas o acúmulo de material não identificado fora da região onde deveria ser observado o guia de onda (Figura 4.9d). Nestas amostras não foram observados guiamentos, inviabilizando medidas de perda por propagação e perfis de campo. A provável explicação para que não tenha ocorrido guiamento na amostra GP-R1 é a pequena dimensão do RIB, não produzindo variação suficiente no índice de refração efetivo, impedindo assim um confinamento lateral eficiente, além da grande rugosidade na superfície que proporciona altas perdas por espalhamento.

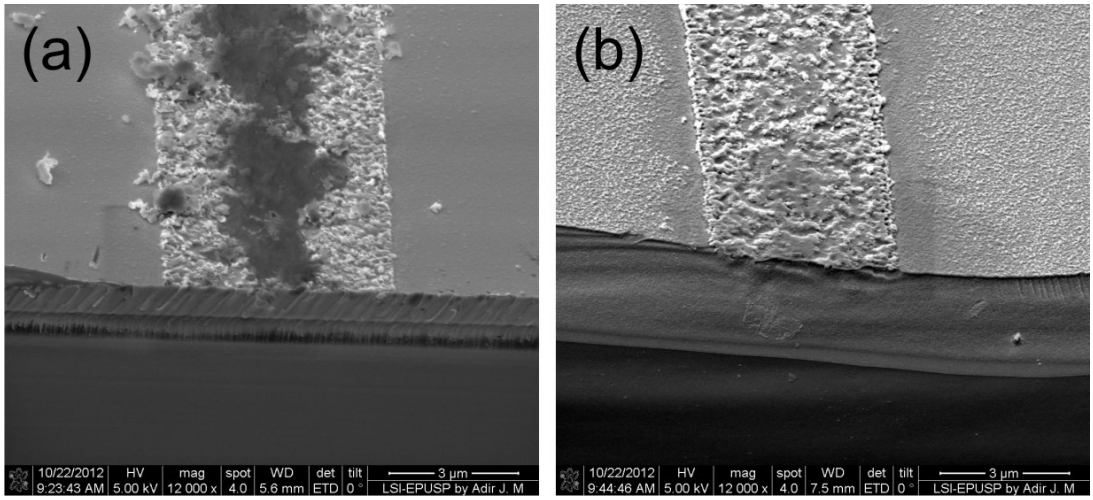
Figura 4.9 – Imagens de MEV das amostras GP-R1 (a) após remoção do resiste com O_2 e (b) após remoção com DMSO, e da amostra GP-R2 (c) após remoção com Microstrip® e (d) após remoção com DMSO.



Fonte: Autor.

Na continuidade do processo de obtenção das guias do tipo RIB, foi escolhido o procedimento utilizado para a amostra GP-R1, alterando a potência de 100 W para 150 W, a pressão de trabalho de 100 mTorr para 50 mTorr e o fluxo de gás de 27,8 para 42 sccm, a fim de aumentar o ataque à superfície do material e manter o livre caminho médio das cargas do gás ionizado (plasma). O resultado obtido é mostrado na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Imagens de MEV das amostras GP-R3 (a) antes da remoção do resiste e (b) após utilização do removedor de resiste DMSO.



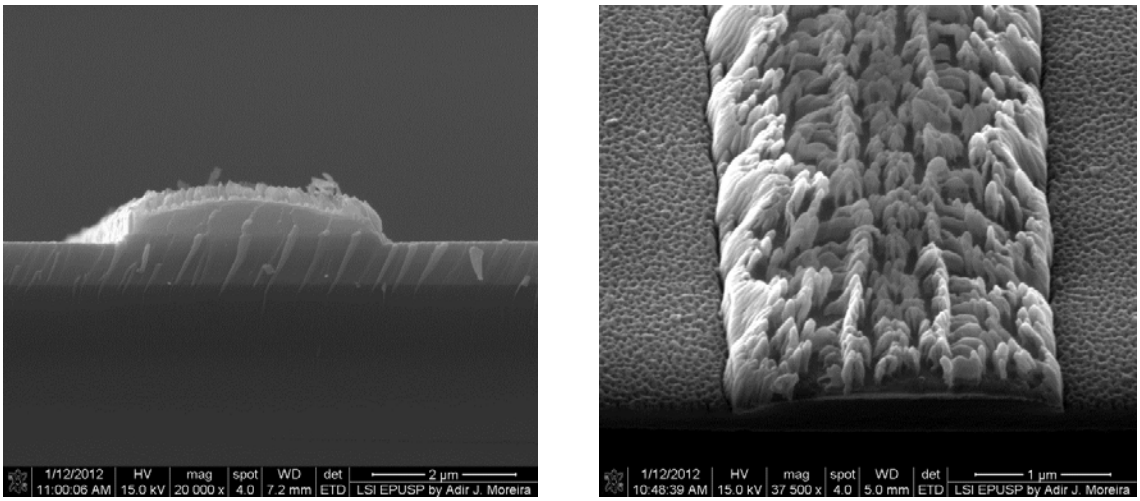
Fonte: Autor.

Nota-se que o aumento da potência resultou no ataque do resiste (Figura 4.10a), e após removê-lo (Figura 4.10b) verificamos que a região do guia foi também atacada, muito provavelmente por conta do resiste ter sido “perfurado” durante o processo de corrosão. Este guia também foi descartado, pois guias que possuem uma superfície rugosa a esse nível, não apresentam guiamento devido à grande quantidade de imperfeições na sua superfície, não possibilitando o acoplamento de luz. Desta forma, chegou-se à conclusão de que o problema era decorrente do uso do SF_6, já que o processo de corrosão utilizando este gás não é seletivo, ocorre majoritariamente por meios físicos e pode apresentar corrosão isotrópica, dependendo do material a ser corroído [100]. Devido à isto, o gás SF_6 foi substituído pelo H_2, por ter apresentado eficiência no processo de corrosão juntamente com o gás Ar, em trabalho anterior do grupo [45]. Estes gases são normalmente utilizados para aumentar a seletividade nos processos de corrosão por plasma [100–102].

A amostra subsequente, GP-R4, foi submetida aos parâmetros mencionados na Tabela 4.5 (200 W, 30 mTorr, Ar (42 sccm) + H_2 (33 sccm), 10 min), produzindo

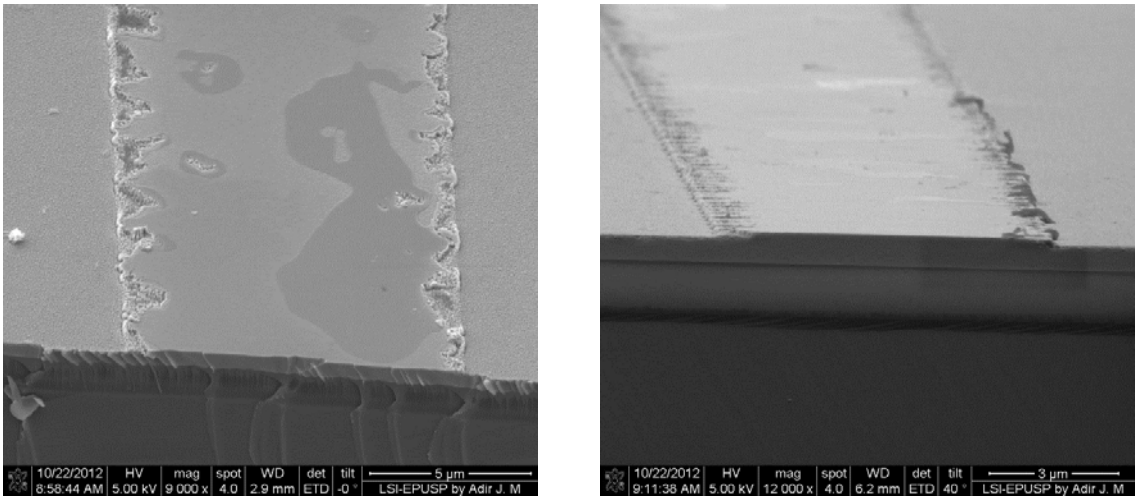
um resultado que nos levou a acreditar que o material havia sido totalmente corroído, formando-se uma guia canal (Figura 4.11) ao invés de guia RIB, com alta rugosidade em sua superfície. Entretanto, a ineficiência da remoção do resiste por plasma de O_2 nos levou a acreditar na possibilidade de o material da superfície ser o resiste. Após a lâmina ser submetida à solução de DMSO, imagens de MEV mostraram que na verdade havia se formado um guia RIB com um degrau relativamente grande (Figura 4.12), quando comparado à amostra GP-R1, neste caso de aproximadamente 130 nm.

Figura 4.11 – Imagens de MEV da amostra GP-R4 após o processo de corrosão e tentativa de remoção do resiste usando plasma de O_2.



Fonte: Autor.

Figura 4.12 – Imagens de MEV da amostra GP-R4 após remoção do resiste usando a solução DMSO.



Fonte: Autor.

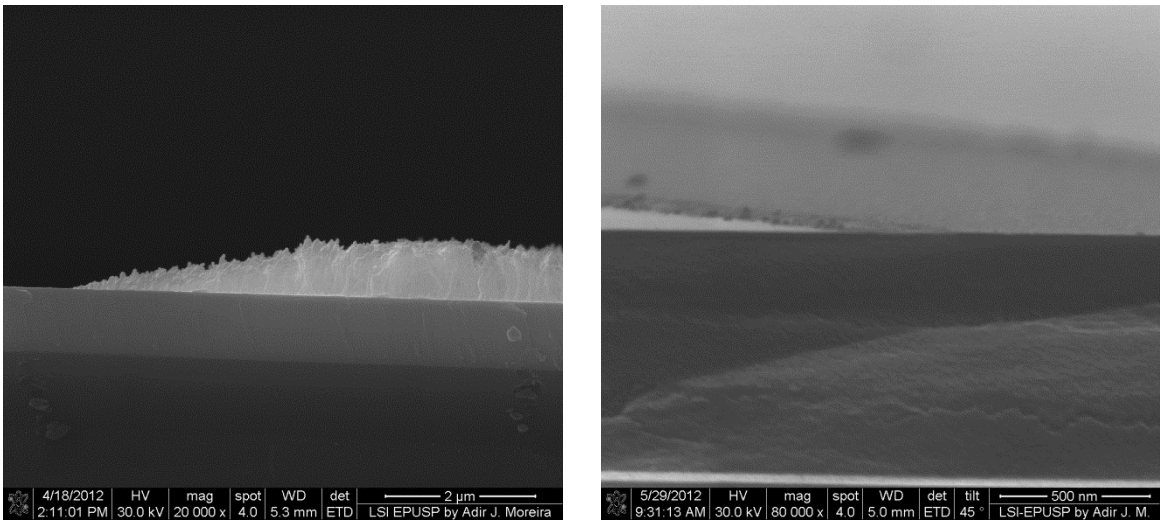
A partir das imagens de MEV apresentadas na Figura 4.11 e Figura 4.12, verificamos que, mesmo para a potência de 200 W utilizada no processo de corrosão, a superfície da guia se mostrou menos rugosa, e a taxa de corrosão aparentemente se mostrou maior para o filme GP do que para o resiste. Entretanto, em algumas partes do resiste, pode ter ocorrido a "perfuração" do mesmo, levando a corrosões indesejadas na região do guia, como mostrado na Figura 4.12.

Como visto anteriormente, muito provavelmente a alta potência gerou uma corrosão majoritariamente física, evidenciada pela alta rugosidade do material nas laterais do guia RIB (Figura 4.12) e na superfície do fotorresiste (Figura 4.11). Para evitarmos que esse efeito ocorresse, novas tentativas foram feitas diminuindo-se a potência. Diferentemente do que aconteceu nas tentativas de corrosão utilizando Ar + SF_6, acreditou-se que não havia necessidade de alterar o fluxo de gás, mas apenas a pressão de trabalho e a potência, a fim de minimizar o processo de corrosão física. Apesar da existência de rugosidade lateral nestes guias, medidas de perda por propagação foram realizadas. Dentre as várias guias produzidas muitas não apresentaram guiamento. Entretanto, naquelas em que foi possível medir a perda, obtivemos valores em torno de 30 dB/cm, para guias com largura superior a 8 μm, e 70 dB/cm, para guias com largura inferior a 5 μm. Medidas de perfil de campo próximo não foram realizadas devido ao pequeno guiamento e à pouca quantidade de guias capazes de acoplar luz.

Neste contexto, a amostra GP-R5 foi submetida à potência de 100 W e pressão de 50 mTorr e tempo de corrosão de 10 min. Num segundo momento, realizou-se um novo processo de corrosão, mantendo todos os parâmetros, exceto potência e tempo de processo, que neste caso foram 150 W e 5 min. Em ambos os casos, o que obtivemos foi apenas a corrosão e diminuição da densidade do resiste. Berry III [103] afirma que processos envolvendo plasma de H_2 podem quebrar as longas cadeias carbônicas do fotorresiste em pequenas cadeias, o que nos leva a acreditar que as regiões corroídas indesejavelmente se devem, muito provavelmente, à quebra do polímero. As imagens de MEV mostradas na Figura 4.13 mostram claramente que não houve corrosão do filme, portanto, não se formaram guias RIB. Se compararmos estes resultados com os obtidos na Ref. [45], veremos que podem estar ocorrendo problemas de reprodutibilidade do processo,

ou até mesmo que a mudança do tipo de dopante (íons de TRs) interfere na taxa de corrosão de filmes de mesma natureza e composição, no caso o GeO_2-PbO (GP).

Figura 4.13 – Imagens de MEV das amostra (a) GP-R5 (com resiste) e (b) GP-R6 (sem resiste) produzidas utilizando plasma de Ar + H_2, variando-se a potência do plasma e o tempo de processo.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Para que seja possível continuar o desenvolvimento deste tipo de guia em materiais que não se tem conhecimento suficiente quanto às taxas de corrosão e as condições adequadas para uma corrosão por plasma controlada e reprodutível, um estudo mais minucioso voltado estritamente para a área de processos de fabricação deverá ser realizado, investigando as diversas variáveis possíveis e as influencias geradas por elas. Pelos motivos expostos, a continuidade deste estudo foi interrompida a fim de não comprometer a conclusão do presente trabalho que tem como objetivo não somente desenvolver processos de produção adequados, mas caracterizar e produzir dispositivo final para amplificação óptica.

4.3 Produção e Caracterização de Guias Amplificadoras do tipo PEDESTAL

No processo de fabricação dos guias de onda do tipo PEDESTAL, foram utilizados dois processos diferentes. Inicialmente foram utilizadas lâminas com estruturas pré-produzidas (isolamento dos guias por SiO_xN_y), pois este tipo de guia já vinha sendo estudado há algum tempo no LME [46,75]. Posteriormente, devido às características observadas nestas lâminas, tais como alta rugosidade proveniente do processo de corrosão e a espessura de 0,5 mm da lâmina que dificultou a clivagem, além dos resultados obtidos, decidiu-se alterar o procedimento de fabricação dessa estrutura. Utilizando-se lâminas de Si do LSI (menor espessura – 0,28 mm) com óxido de silício crescido por oxidação térmica úmida e depositando-se um filme de cromo mais fino (~200 nm), foi possível obter menores rugosidades provenientes do processo de corrosão por plasma (cf. seção 3.3.5).

4.3.1 Estrutura PEDESTAL usando SiO_xN_y

Nas lâminas pré-produzidas do LME, o óxido utilizado para isolamento dos guias foi o Oxínitreto de Silício (SiO_xN_y). Estas apresentavam a estrutura do PEDESTAL produzidas segundo os procedimentos descritos na seção 3.3.5, que além de servir como camada de *buffer* (isolação), possui índice de refração menor que o GeO_2-PbO (GP), material utilizado como núcleo dos guias deste trabalho.

O SiO_xN_y destas amostras foi produzido por PECVD, tendo sido cedidas, em colaboração com docente do LME, que sugeriu esta geometria como solução para os problemas enfrentados na fabricação dos guias RIB, pelo fato de suas propriedades já serem conhecidas e bem definidas em trabalhos anteriores realizados pelo seu grupo [46,75], como por exemplo o índice de refração que é de aproximadamente 1,55.

Partindo da lâmina já com a estrutura PEDESTAL, foi realizada a deposição por RF Sputtering do filme GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} utilizando os parâmetros descritos na Tabela 4.6, a fim de verificar a possibilidade de utilização desta configuração.

Tabela 4.6 – Parâmetros de processo utilizados na deposição do filme GP e obtenção dos guias tipo PEDESTAL (lâmina com SiO_xN_y).

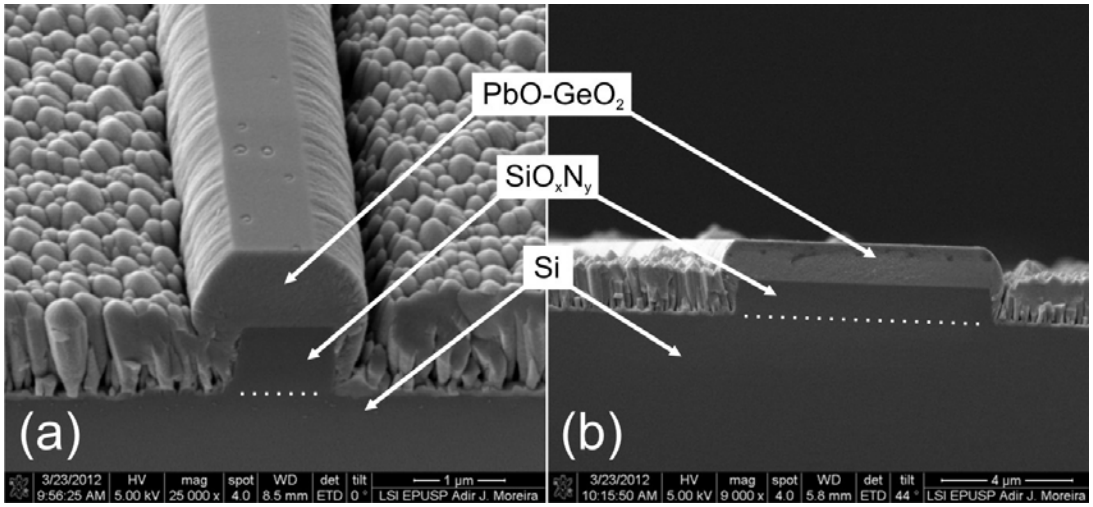
Parâmetros	Condições
Potência (W) – Alvo GeO_2-PbO	50
Potência (W) – Alvo Yb_2O_3/Tm_2O_3	30
Pressão de Base (Torr)	5×10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de Deposição (h)	9

Fonte: Autor.

Para este tipo de guia, foi produzida apenas uma amostra, pois além de conter muitos conjuntos de guias, cada conjunto apresenta guias com larguras variando de 1 a 100 µm (cf. Seção 3.3.4), permitindo uma análise mais ampla dos resultados.

Após a deposição do filme GP, assim como nos guias RIB, foi realizado o tratamento térmico à 400 ºC por 3 h a fim de aliviar tensões presentes no filme, aumentar a transparência do mesmo e ativar os íons de TRs. As imagens de MEV, apresentadas na Figura 4.14, mostram o perfil do guia obtido após processo de deposição e tratamento térmico.

Figura 4.14 – Imagens de MEV de guias tipo PEDESTAL com largura de (a) ~2,0 µm e (b) ~8,2 µm.



Fonte: Autor.

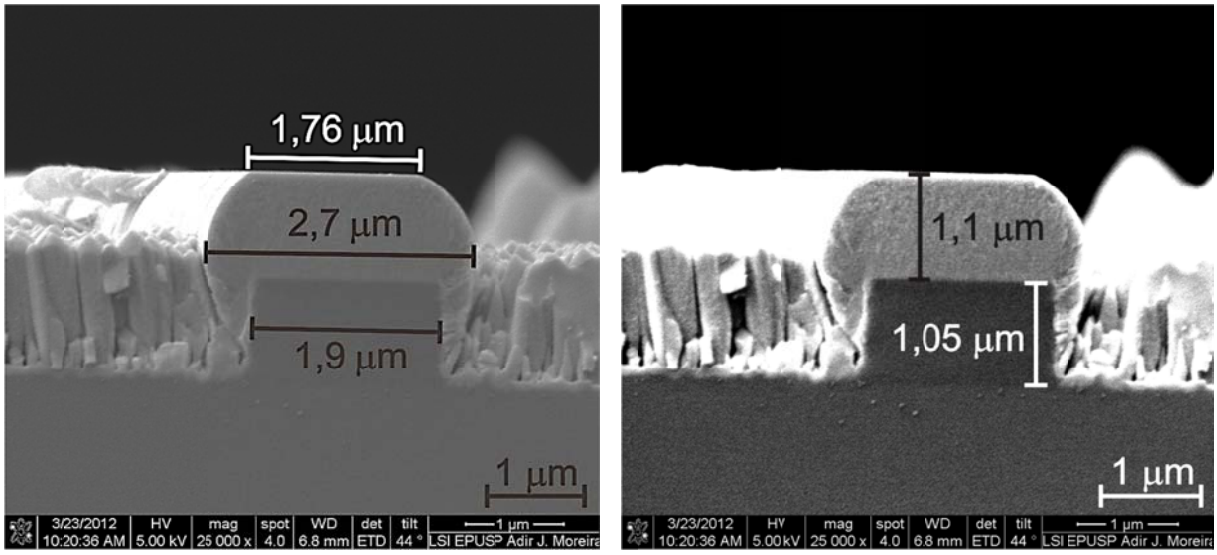
Como podemos ver na Figura 4.14, o perfil dos guias obtidos apresenta a geometria esperada, semelhante aos trabalhos anteriores, onde as laterais dos guias possuem geometria circular e o topo do guia apresenta uma região plana [45,46,75]. Nota-se a presença de rugosidades nas vizinhanças e nas paredes dos guias, que ocorreram devido ao processo de corrosão do SiO_xN_y, em etapa anterior à deposição. Como o topo da estrutura PEDESTAL era protegido pelo filme de cromo e sua remoção é realizada por corrosão úmida, após a deposição do filme GP, o que se obteve foi uma guia também com a superfície do topo com baixa rugosidade. O ideal seria um guia com rugosidades laterais menores que a apresentada, pois guias com alta rugosidade podem sofrer maiores perdas por espalhamento, principalmente para menores comprimentos de onda, devido ao espalhamento Rayleigh.

Baseando-se nas imagens de MEV, foram determinadas as dimensões das estruturas por meio do programa do microscópio que leva em consideração o ângulo que a amostra tem em relação ao feixe de elétrons. As larguras dos guias, como pode ser visto na Figura 4.14, são maiores que a largura da estrutura PEDESTAL, ou seja, a largura aproximada das linhas da máscara. Medidas de MEV mostraram que, para larguras de linha de 1 μm, foram obtidas guias de ~2 μm de largura, e para a linha de 100 μm, largura de ~101 μm. Este fato se deve ao processo de deposição que apresenta uma pequena deposição também nas laterais da estrutura PEDESTAL.

A espessura da estrutura PEDESTAL obtida foi em torno de 1,05 μm, o que nos levou à crer que muito provavelmente o SiO_xN_y pode ter sido totalmente corroído. Na imagem de MEV não foi possível determinar a região de interface entre o filme de SiO_xN_y e a lâmina de Si. Entretanto, após processamento de imagem utilizando o software Corel PhotoPaint (Figura 4.15), notou-se a existência de uma interface que nos levou a demarcá-la com a linha tracejada apresentada nas imagens da Figura 4.14. Para o filme GP foi obtida uma espessura de aproximadamente 1,10 μm. Se levarmos em consideração a taxa de deposição de 2,7 nm/min, para um tempo de 9h (540 min), deveríamos obter aproximadamente 1,46 μm de espessura. Entretanto, dois fatores devem ser levados em conta: o lado do guia que foi analisado por MEV, pois no sistema de deposição por Sputtering,

uma pequena desuniformidade no filme é observada após o processo, além da densificação do filme após o tratamento térmico, já que alterações estruturais ocorrem, tornado o filme mais transparente.

Figura 4.15 – Imagem de MEV da guia PEDESTAL com largura de ~2,7 μm, (a) com identificação das medidas das estruturas e (b) processamento da imagem.



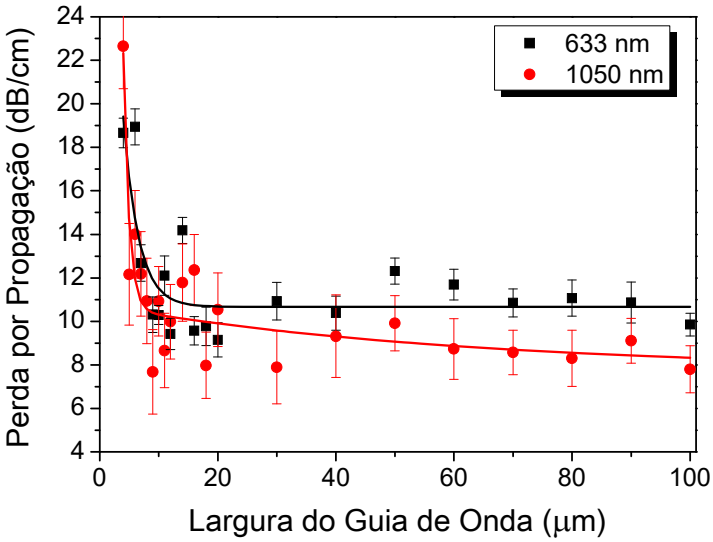
(a) (b)

Fonte: Autor.

Medidas de perda por propagação, pela técnica da vista superior, foram realizadas utilizando lasers de 633 nm e 1050 nm, sendo os resultados apresentados na Figura 4.16. Foram observadas perdas superiores às encontradas em trabalhos anteriores [44–46]. Provavelmente, a rugosidade do filme na vizinhança dos guias, assim como a rugosidade em suas paredes laterais podem ter afetado o guiamento, como mostrado nas imagens de MEV apresentadas anteriormente.

Uma das hipóteses para as altas perdas observadas nesta amostra, para ambos os comprimentos de onda, estão relacionadas às rugosidades observadas que podem provocar maiores perdas por espalhamento. Sendo assim, quanto menor for o comprimento de onda, maiores serão as perdas por espalhamento Rayleigh, o que pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Figura 4.16, já que perdas maiores foram encontradas para o guiamento em 633 nm.

Figura 4.16 – Medidas de perda por propagação para os guias PEDESTAL, realizadas nos comprimentos de onda de 633 e 1050 nm.



Fonte: Autor.

Perdas em torno de ~ 11 dB/cm foram observadas para o comprimento de onda de 633 nm e de ~ 9 dB/cm para o comprimento de onda de 1050 nm, em guias com 2 cm de comprimento. Além disso, perdas maiores foram observadas para guias com menores larguras devido às flutuações na inserção da luz e às rugosidades na entrada dos guias, provocadas pelo processo de clivagem, já que estas lâminas apresentam maior espessura (0,5 mm).

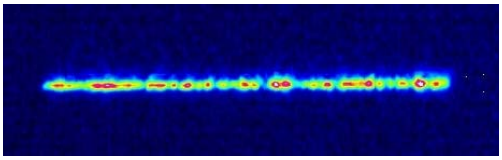
Outra suposição seria o fato de que o SiO_xN_y foi totalmente corroído nas regiões desprotegidas pelo cromo, fazendo com que o material do núcleo fosse depositado diretamente sobre o Si nas regiões vizinhas à estrutura PEDESTAL (SiO_xN_y), como mostrado na Figura 4.14 e na Figura 4.15. Sendo assim, o índice de refração efetivo nas regiões vizinhas ao guia PEDESTAL pode ser superior ao do próprio guia, interferindo assim no campo evanescente da onda guiada e aumentando as perdas por propagação de ambos os comprimentos de onda.

Cabe acrescentar que a elevada concentração de íons Tm^{3+} pode também influenciar na propagação de determinados comprimentos de onda, desde que a absorção pelos íons Tm^{3+} não seja desprezível para um dado comprimento de onda. Trabalhos anteriores, realizados pelo grupo [38,43], mostraram que é possível excitar íons de Tm^{3+} utilizando laser de 1050 nm. Portanto, a conversão deste comprimento de onda em outros, por meio da conversão ascendente, ocorre através

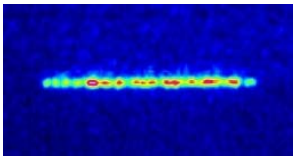
de perdas por processos não radiativos que podem influenciar diretamente no valor das perdas por propagação. Se a luz propagada for convertida em comprimentos de onda menores, o efeito do espalhamento Rayleigh, devido à rugosidade das paredes do guia de onda, será pronunciado.

Medidas de perfil de campo próximo foram realizadas utilizando os mesmos comprimentos de onda usados nas medidas de perda por propagação. Através deste método é possível observar os modos propagados e ter uma ideia da dependência da dimensão dos guias em relação aos modos propagados, definindo assim o modo guiado. São apresentados os perfis de campo próximo para alguns dos guias do tipo PEDESTAL na Figura 4.17 para o comprimento de onda de 633 nm e na Figura 4.18 para 1050 nm.

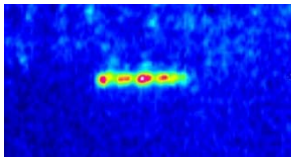
Figura 4.17 – Perfis de campo próximo obtidos para o comprimento de onda de 633 nm, em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 7 μm.



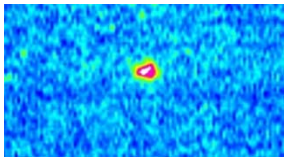
(a)



(b)



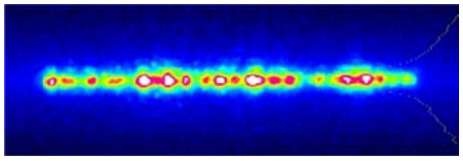
(c)



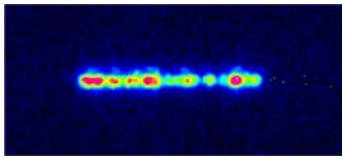
(d)

Fonte: Autor.

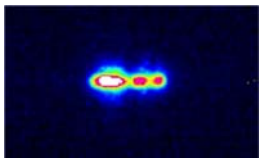
Figura 4.18 – Perfis de campo próximo obtidos para o comprimento de onda de 1050 nm, em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (c) 12 μm.



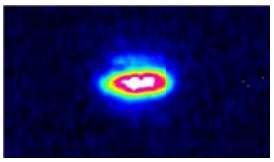
(a)



(b)



(c)

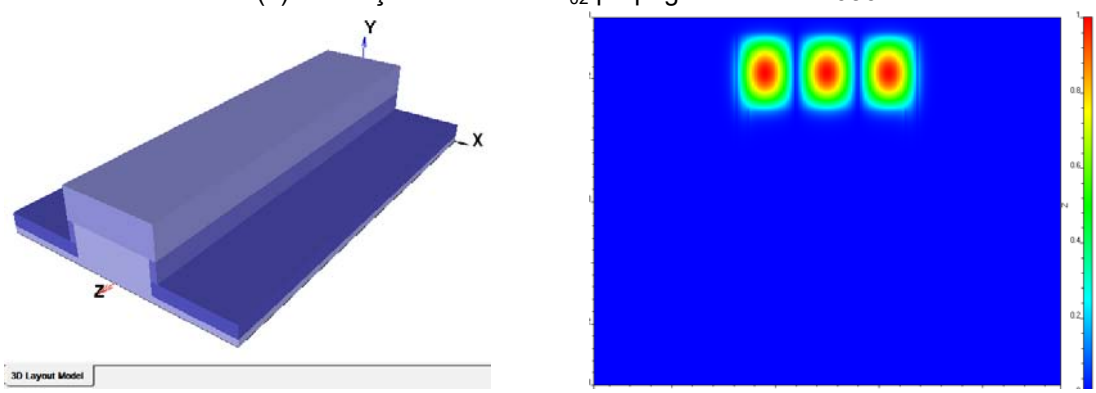


(d)

Fonte: Autor.

Podemos notar, pelas imagens obtidas, que as guias tipo PEDESTAL apresentaram acoplamento de luz em diversos modos de programação. Para guias superiores a 7 µm foi possível observar acoplamento multimodo para o comprimento de onda de 633 nm. Já para o comprimento de onda de 1050 nm, o acoplamento multimodo só foi observado para guias superiores a 12 µm. Isto não significa que, para guias menores que 7 ou 12 µm, o comportamento multímodo não possa ser observado nos comprimentos de onda estudados. Para confirmarmos tal afirmação, foi realizada uma simulação dos modos propagados em um guia de 3,0 µm de largura e 1,1 µm de altura – estrutura superior na Figura 4.19a – com características ópticas semelhantes ao da amostra medida. Na Figura 4.19b é apresentada a simulação dos possíveis modos propagados, onde podemos observar um comportamento multímodo, confirmado pela imagem do modo transversal elétrico TE_{02}, obtido para o comprimento de onda de 1050 nm, o mesmo utilizado na amostra apresentada anteriormente. Esta simulação foi realizada no programa OptiFDTD da empresa OptiWave®, que permite projetar guias com diversas características tanto de construção quanto dos materiais envolvidos. Porém, em nenhuma das simulações de modo realizadas neste trabalho, foi considerado o índice de refração da lâmina de Si, pois este impedia que o programa conseguisse realizar a simulação dos modos propagados, muito provavelmente por falta de conhecimento mais detalhado do software ou por limitação da versão gratuita utilizada.

Figura 4.19 – (a) Perfil estrutural de um guia PEDESTAL de 3,0 µm de largura e 1,1 µm de altura e (b) simulação do modo TE_{02} propagado em λ = 1050 nm.



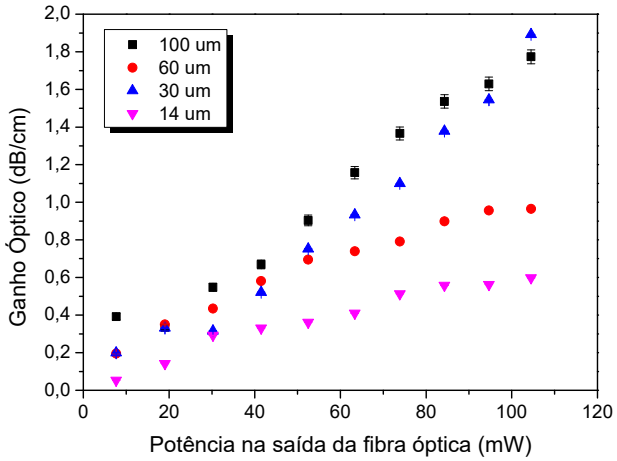
(a) (b)

Fonte: Autor.

Sabemos que para um guia com alto índice de refração (~ 2,0), que é o caso dos filmes GP [44,45], quando combinado a um material com baixo índice de refração (~1,55 para o SiO_xN_y usado neste guia PEDESTAL), o confinamento de luz é bastante eficiente e deveríamos observar acoplamento multimodo mesmo para as guias de 2 µm (menor tamanho de guia obtido, como mencionado anteriormente). Entretanto, observar outros modos de propagação implica em variar o ângulo de inserção de luz. Para o arranjo óptico empregado neste trabalho o ângulo máximo de inserção possível foi de 3º, e muito provavelmente, não foi possível excitar outros modos.

Medidas de ganho óptico na região de 1530 nm foram realizadas e são mostradas na Figura 4.20. Nota-se que o ganho máximo obtido foi ~1,8 dB/cm para as guias de 30 e 100 µm. Apesar do íon Tm^{3+} não apresentar banda de emissão em torno de 1530 nm, as bandas de emissão centradas em ~1450 nm e 1600 nm, como foi visto nos espectros de emissão na região do infravermelho (Figura 4.6, na seção 4.1), apresentam região de sobreposição, o que compreende o comprimento de onda de 1530 nm, podendo assim contribuir para que ocorra o ganho óptico, mesmo que de forma ineficiente. Foram encontrados na literatura muitos estudos que mostram a possibilidade de ganho óptico nessa região espectral [3–5,15–17,25,26,104,105], porém estes comprimentos de ondas apresentaram baixa intensidade de luminescência neste trabalho, impossibilitando um estudo mais detalhado, principalmente devido à dificuldade em medir os tempos de vida das transições $^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$ (1450 nm) e $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1600 nm).

Figura 4.20 – Ganho óptico dos guias tipo PEDESTAL (SiO_xN_y) em função da potência de bombeio. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 1530 nm, P_{sinal} ~98 µW.



Fonte: Autor.

Para essa mesma amostra, não foi possível observar ganho óptico no comprimento de onda de 805 nm, muito provavelmente devido às altas perdas associadas à rugosidade das paredes laterais dos guias, além da possibilidade de excitar os íons de Tm^{3+} por conta da presença de uma banda de absorção nesta região espectral, associada à transição $^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$ [2,17,38]. Cabe acrescentar ainda que medidas de perda por propagação e de perfil de campo próximo não foram realizadas nos comprimentos de 805 e 1530 nm, pois tratam-se de lasers de baixa potência e, portanto, de difícil detecção pela técnica da vista superior e também na saída do guia. Essas mesmas medidas também não foram realizadas em 980 nm por conta da alta seção de choque de absorção dos íons Yb^{3+}, associada à transição $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ [38].

Com base nos resultados obtidos e na necessidade de diminuir as perdas por propagação, que podem estar relacionadas as rugosidades observadas para estes guias, novo procedimento foi desenvolvido em trabalho conjunto [97], a fim de minimizar os efeitos de redeposição do cromo, diminuindo assim as rugosidades laterais e nas vizinhanças dos guias (cf. seção 3.3.3 e 3.3.5). Outra mudança realizada foi o tipo de lâmina de Si utilizada, por conta da espessura de 0,5 mm que constantemente dificultava clivá-las, gerando a perda de muitas amostras por quebrar incorretamente. Também foi substituída a camada de isolamento (*buffer*), onde passou-se a utilizar o óxido de silício crescido termicamente, por facilitar o processo de fabricação e apresentar menor índice de refração (1,45) em comparação ao oxinitreto de silício (~1,55).

4.3.2 Estrutura PEDESTAL usando SiO_2

Durante o processo de fabricação dos guias do tipo PEDESTAL, inicialmente realizamos a corrosão do óxido de silício (SiO_2) diretamente até a espessura desejada, pois a taxa de corrosão é bastante conhecida na literatura. Porém, a máscara utilizada no processo de corrosão é o filme de cromo, que geralmente, durante o processo, forma pequenas ilhas nas vizinhanças [46,75,97], atrapalhando

a corrosão do óxido e gerando rugosidade nas vizinhanças e nas paredes do guia, como visto na Figura 4.14 (Guia PEDESTAL construído sobre SiO_xN_y – seção 4.3.1).

Adotando algumas mudanças na metodologia de fabricação da estrutura PEDESTAL, foi melhorada a qualidade da superfície do óxido corroído. A corrosão por plasma passou a ser realizada de forma intercalada, a cada 30 minutos, com uma corrosão úmida em solução aquosa de acido nítrico (1:10) em intervalos de tempo de 10 segundos (cf. seção 3.3.5).

Após este procedimento, foram observadas menores rugosidades tanto nas paredes laterais do PEDESTAL quanto em sua vizinhança. Para evitar que a rugosidade remanescente pudesse ainda interferir no guiamento de luz, foi depositado um filme GP (núcleo dos guias) com espessura menor, já que trabalho anterior mostrou que mesmo para guias com menor espessura (~500 nm), o acoplamento de luz ainda era possível, sem grandes alterações [97]. Os novos parâmetros de processo para a deposição do filme GP utilizados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Parâmetros de processo utilizados na deposição do filme GP e obtenção dos guias tipo PEDESTAL (lâmina com SiO_2).

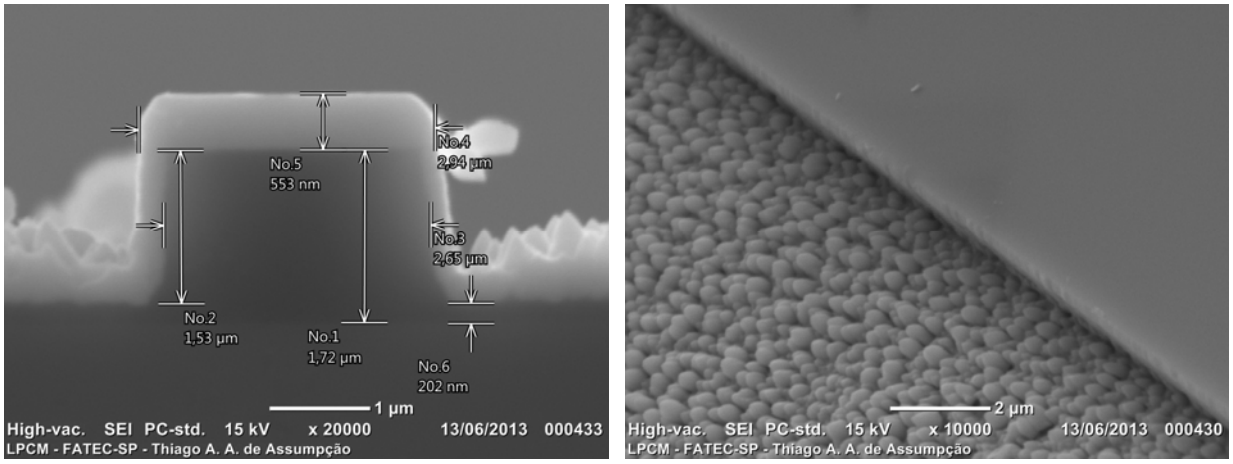
Parâmetros	Condições
Potência (W) – Alvo GeO_2-PbO	50
Potência (W) – Alvo Yb_2O_3/Tm_2O_3	30
Pressão de Base (Torr)	5×10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de Deposição (h)	4,5

Fonte: Autor.

Na Figura 4.21 são mostradas imagens de MEV dos guias do tipo PEDESTAL, após mudanças realizadas no processo. Dentre as mudanças citadas, a mais importante foi a diminuição da espessura do filme de cromo, que permitiu a definição das linhas dos guias através da corrosão úmida em menor tempo, já que a solução de nitrato cérico amoniacal ataca superficialmente o SiO_2 exposto após a remoção do cromo. Cabe acrescentar que após a corrosão do SiO_2 e definida a estrutura PEDESTAL, faz-se necessária a remoção do restante do cromo, usado como máscara do processo de corrosão. A diminuição da espessura do filme GP também contribuiu, pois a região de guiamento não possui mais contato direto com a

região que ainda apresenta rugosidade. Podemos observar, pelas imagens de MEV, que existem outras diferenças entre os guias produzidos sobre o SiO_xN_Y e o SiO_2. No caso do filme de SiO_2 que foi obtido por oxidação térmica, a espessura obtida foi em torno de 1,7 µm e o degrau gerado foi de aproximadamente 1,5 µm, garantindo assim uma pequena camada de isolação nas vizinhanças da estrutura PEDESTAL (~200 nm). Essa isolação é suficiente para evitar que as regiões vizinhas ao guia possuam índice de refração efetivo superior ao do próprio guia. A altura do núcleo do guia (aproximadamente 553 nm) foi suficiente não só para guiar a luz, mas também para mantê-lo suficientemente distante das rugosidades das vizinhanças. Em vista da mudança da espessura do filme de cromo, o ataque à lateral dos guias aumentou, já que as bordas das linhas tendem a ficar mais finas ao longo do processo de corrosão. Portanto, foram obtidas estruturas de PEDESTAL com larguras ligeiramente menores que as determinadas pela máscara. Por exemplo, para a linha de 3 µm, observou-se um PEDESTAL de 2,65 µm de largura. Desta forma, o guia obtido, após a deposição do GP, apresentou uma largura de 2,94 µm, fazendo com que, ao final, se aproximasse da dimensão nominal das linhas.

Figura 4.21 – Imagens (a) frontal e (b) lateral de MEV dos guias de onda do tipo PEDESTAL com menores rugosidades nas laterais e nas paredes dos guias.



(a) (b)

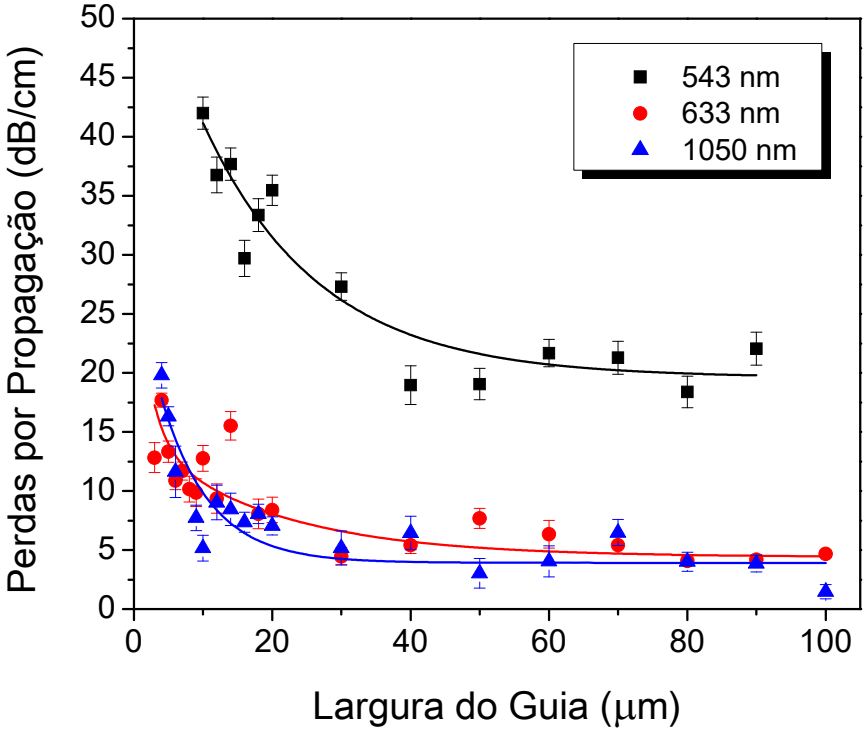
Fonte: Autor.

Em vista das mudanças realizadas, menores perdas por propagação foram observadas, como pode ser visto na Figura 4.22. Perdas em torno de 4,0 dB/cm foram observadas para o comprimento de onda de 1050 nm e ~5,0 dB/cm para 633 nm. As otimizações introduzidas permitiram inclusive medir perdas por propagação para um comprimento de onda ainda menor, neste caso em 543 nm.

O valor de perda obtido em 543 nm ficou em torno de 20 dB/cm muito provavelmente pelo alto coeficiente de absorção mostrado na Figura 4.5 (seção 4.1), portanto, tornando inviável a utilização destes guias para aplicações na região azul do espectro visível.

Na amostra PEDESTAL preparada a partir do SiO_xN_y, apresentada na seção 4.3.1, não foi possível medir perdas em comprimentos de ondas menores que 633 nm. Portanto, fica evidente que houve uma melhoria na qualidade do guia não só pela mudança da camada de isolamento, formada por SiO_2 (proporcionando confinamento ainda maior), mas também pela baixa rugosidade observada decorrente das alterações nos processos de fabricação da estrutura pedestal, que permitiu o guiamento de comprimentos de onda ainda menores.

Figura 4.22 – Resultados de perdas por propagação dos guias do tipo PEDESTAL produzidos a partir do SiO_2.

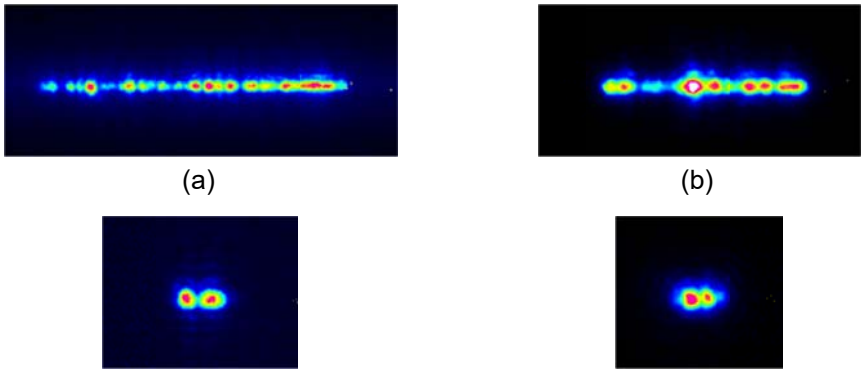


Fonte: Autor.

A Figura 4.23, a Figura 4.24 e a Figura 4.25 apresentam imagens das medidas de perfil de campo próximo para os guias do tipo PEDESTAL construídos usando SiO_2. Foram obtidas as imagens nos comprimentos de onda de 1050, 633 e 543 nm, para os guias de largura de 100, 50, 20 e 6 µm. Diferentemente dos guias produzidos sobre SiO_xN_y, estes guias apresentaram guiamento multímodo até a

largura de 6 µm e para guias menores não foi possível obter os perfis de campo próximo por limitações do arranjo experimental.

Figura 4.23 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 1050 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 µm.

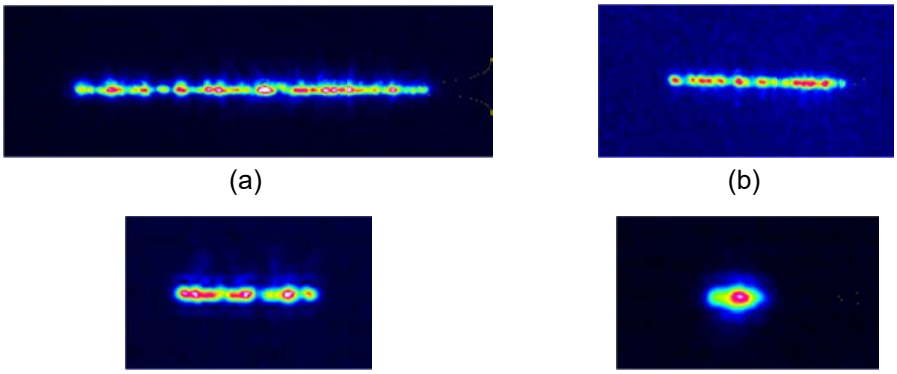


(a) (b)

(c) (d)

Fonte: Autor.

Figura 4.24 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 633 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 µm.

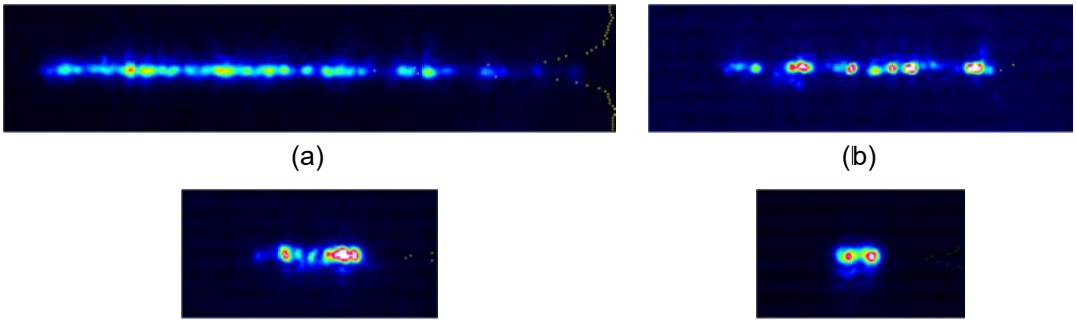


(a) (b)

(c) (d)

Fonte: Autor.

Figura 4.25 – Perfis de campo próximo em guias PEDESTAL produzidos sobre SiO_2 para o comprimento de onda de 543 nm em guias com largura de (a) 100, (b) 50, (c) 20 e (d) 6 µm.



(a) (b)

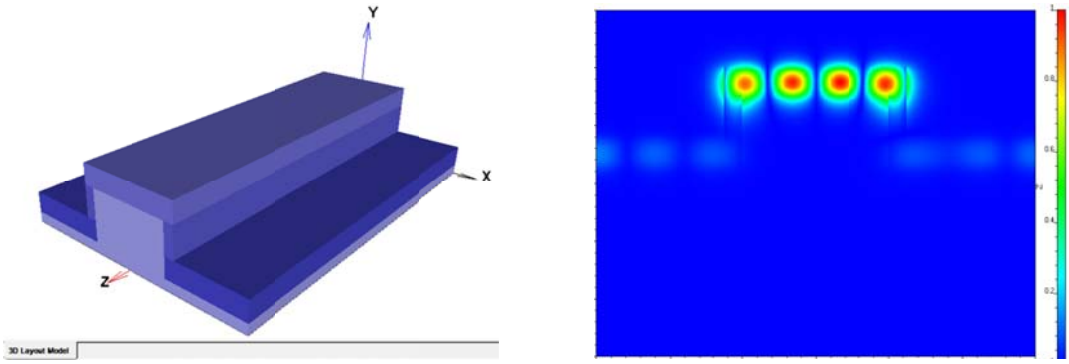
(c) (d)

Fonte: Autor.

Assim como para os guias do tipo PEDESTAL construídos sobre SiO_xN_y, a simulação dos modos propagados também foi realizada para os guias do tipo PEDESTAL apresentados nesta seção (construídos sobre SiO_2), a partir da definição da estrutura no programa OptiFDTD, utilizando as mesmas características e propriedades observadas nos resultados. Com base nas dimensões e nas propriedades ópticas do GP e do SiO_2, foram simulados os modos propagados para os guias de 2 a 10 µm (intervalos de 1 µm), 20, 50 e 100 µm (segundo a máscara utilizada). A finalidade da simulação para este caso é o fato desses guias terem apresentado ganho óptico e, portanto, há a necessidade de se calcular os fatores de sobreposição para efetuar os cálculos teóricos para a simulação do ganho óptico. Os resultados relativos ao ganho serão apresentados na seção 4.4.

A Figura 4.26 apresenta o desenho esquemático do guia de onda simulado, além dos modos propagados, comprovando que mesmo o guia de 2 µm ainda apresenta comportamento multímodo, e portanto, a dificuldade de medir os modos em guias de onda menores se deve à limitação do arranjo óptico, como explicado anteriormente. É possível notar também que para o caso simulado, vazamento de energia acontece não somente nas regiões do guia, mas também no filme GP (estrutura azul escuro) nas laterais da estrutura PEDESTAL. Na simulação, este efeito ocorre devido à suposição de que as vizinhanças dos guias são ideais, ou seja, sem rugosidade, viabilizando o guiamento nessas regiões também. Isto não ocorre em guias reais, por conta da rugosidade existente, que pode contribuir para as perdas por espalhamento. Desta forma, apenas o guia PEDESTAL apresenta guiamento.

Figura 4.26 – (a) Perfil estrutural de um guia PEDESTAL de 2,0 µm de largura e 0,55 µm de altura do núcleo e (b) simulação do modo TE_{03} propagado em λ = 1050 nm.

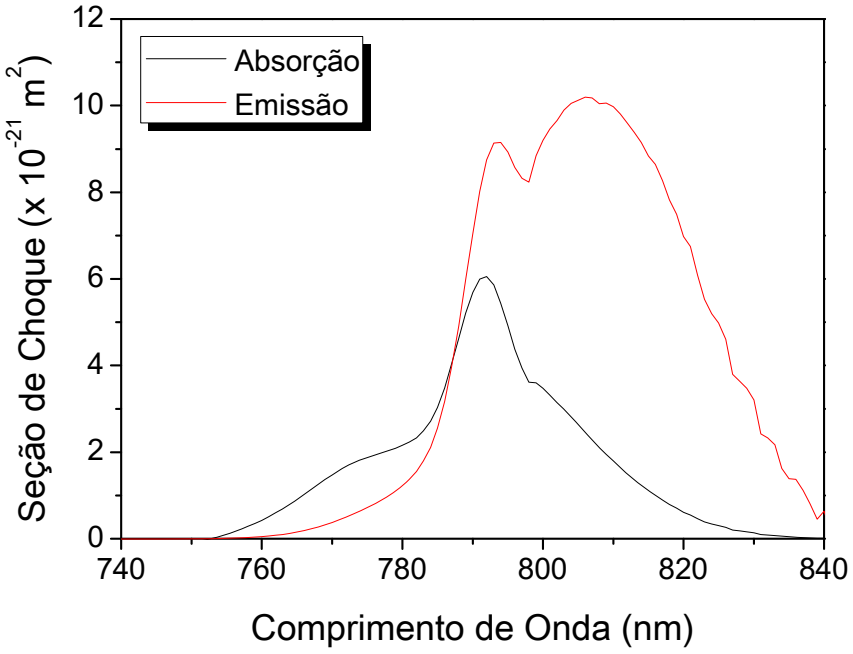


(a) (b)

Fonte: Autor.

Em vista das melhorias observadas e dos resultados obtidos, medidas de ganho óptico em 805 nm (sinal) foram realizadas. O mecanismo de amplificação, neste comprimento de onda, depende do processo de conversão ascendente a partir da absorção de dois fótons. Portanto, a partir da excitação dos íons de Yb^{3+} (transição $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) com laser de 980 nm (bombeio), e da transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Tm^{3+}, após a absorção de dois fótons (transições $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ e na sequência $^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$), os íons de Tm^{3+} atingem o nível $^3H_4$, que é responsável pela emissão centrada em 800 nm (transição $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$). Apesar da diferença entre os comprimentos de onda de emissão e de sinal, após estudo da seção de choque de emissão e de absorção (Figura 4.27), verificou-se que havia a possibilidade de amplificar o sinal de 805 nm, como já reportado na literatura para o intervalo da região espectral de 800–840 nm [12,18,20–24]. Cabe acrescentar que os resultados apresentados na Figura 4.27 não foram realizados em trabalho anterior, onde foi dado foco apenas na determinação dos parâmetros de Judd-Ofelt [40], portanto, os espectros foram calculados no presente trabalho, usando a teoria apresentada na seção 2.5.3. Nota-se que para o comprimento de onda de 805 nm, a seção de choque de emissão é maior que a de absorção, o que viabiliza maior probabilidade de amplificação de sinal óptico.

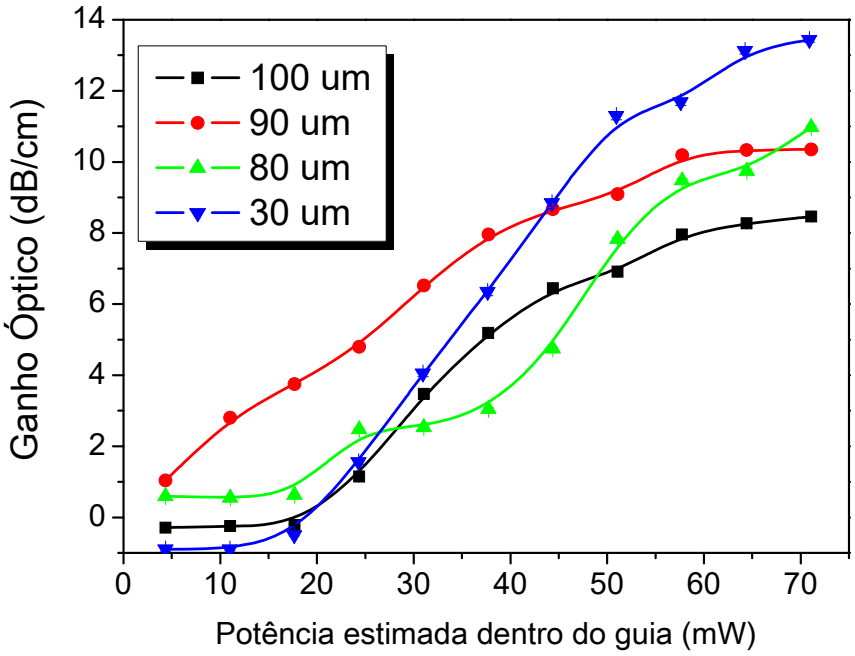
Figura 4.27 – Espectros calculados de seção de choque de absorção e de emissão dos íons Tm^{3+}, na região de 800 nm, a partir de amostra *bulk* confeccionada e estudada em trabalho anterior [40].



Fonte: Autor.

Na Figura 4.28 podemos observar os ganhos ópticos em guias com larguras de 100, 90, 80 e 30 μm. Como o processo de litografia possui variações e nem todos os guias ficam com as linhas bem definidas e sem defeitos, alguns guias apresentaram amplificações muito baixas ou praticamente nulas. Desta forma, foram apresentados os resultados apenas dos guias mencionados, onde o guia de 30 μm de largura foi o que resultou no maior valor de amplificação, chegando a aproximadamente 13,5 dB/cm. No gráfico, a potência estimada dentro do guia levou em consideração as perdas por acoplamento e as perdas associadas ao dispositivo WDM utilizado para inserir os comprimentos de onda de sinal (805 nm) e de bombeio (980 nm) nos guias. Segundo o fabricante, a perda gerada no WDM é de aproximadamente 13% (–0,6 dB) para o comprimento de onda de 980 nm. Já a perda associada ao acoplamento [106] apresentou valores muito semelhantes ao do fator de sobreposição. Na seção 4.4 os valores desse último serão expressos para ambos os comprimentos de onda. Para os resultados apresentados de amplificação, este valor variou de 0,7736 à 0,7757, o que significa que aproximadamente 77% da potência que sai da fibra é inserida no guia, sem considerar a energia refletida na face devido às irregularidades decorrentes do processo de clivagem da lâmina.

Figura 4.28 – Ganho óptico dos guias do tipo PEDESTAL (SiO_2) em função da potência de bombeio. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} ~1 μW.



Fonte: Autor.

Devido à alta absorção do comprimento de onda de bombeio, neste caso em 980 nm e, portanto, o baixo guiamento, na amostra que resultou em amplificação, os guias possuíam apenas 0,5 cm de comprimento. Veremos na seção dos resultados de simulação de ganho teórico que o comprimento do guia, assim como as potências dos lasers de sinal e de bombeio interferem bastante nesses resultados. Portanto, guias muito longos não são necessariamente ideais, diferentemente das fibras ópticas que normalmente não suportam altas concentrações de TRs, logo, necessitam de maiores comprimentos para obter maiores ganhos [25,107]. Até mesmo para fibras baseadas em vidros de baixa energia de fônon, como por exemplo, as fibras de telureto (TeO_2), o comprimento necessário para se obter uma amplificação de 5 dB, na região de 1450 nm, foi de aproximadamente 24 cm [26].

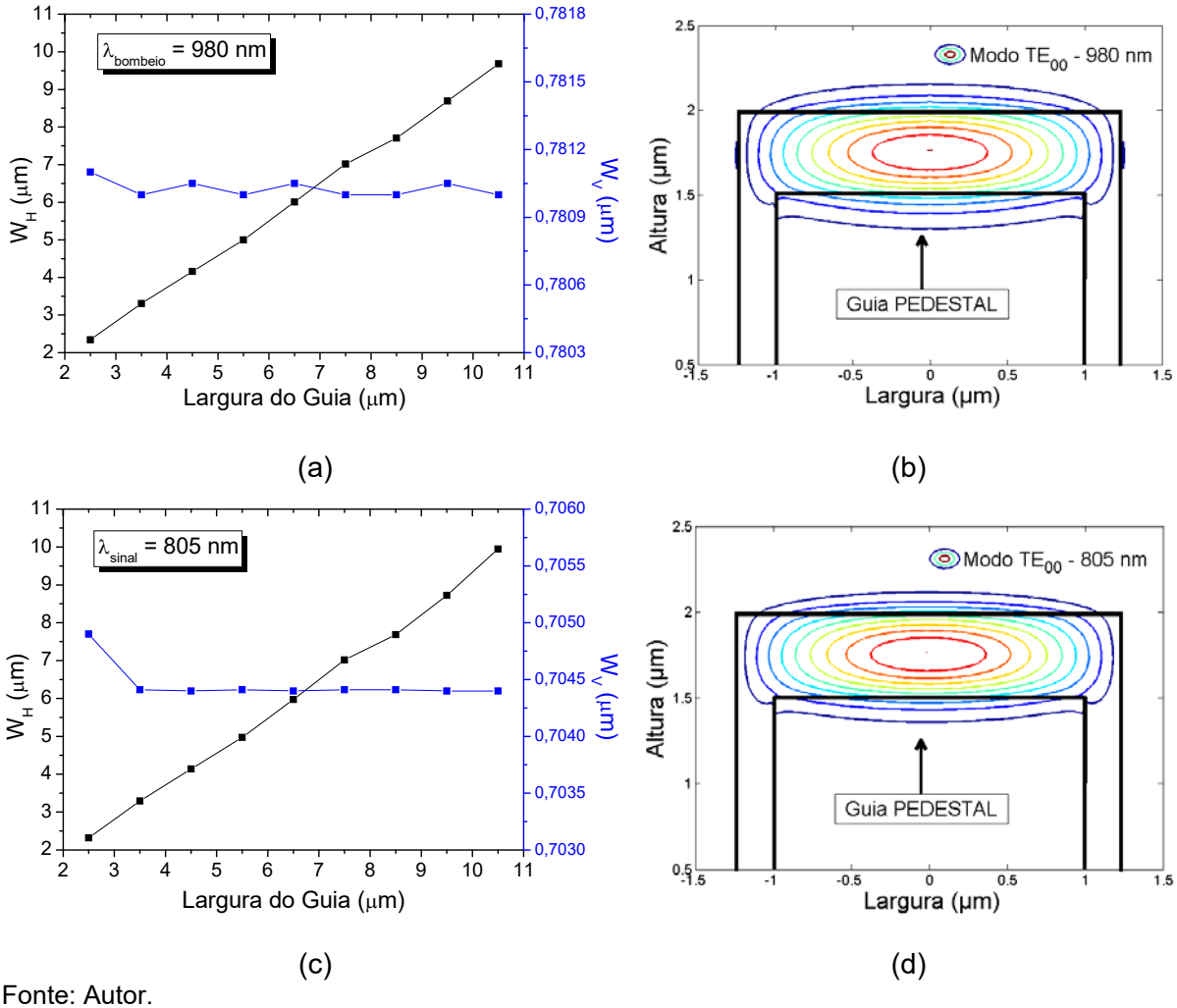
4.4 Resultados de Simulação de Ganho Óptico

Para a simulação do ganho óptico, vários dados importantes devem ser obtidos a fim de que a simulação teórica possa representar de forma razoável os dados experimentais observados. Porém, em todo modelamento de um sistema, algumas condições de contorno são assumidas. Como o foco do trabalho não consiste na criação de um modelo que represente os dados experimentais com um alto nível de confiabilidade, mas em apresentar os comportamentos esperados para um sistema de amplificação em ~800 nm em guias de ondas dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, veremos que a amplificação observada na simulação teórica foi inferior à obtida experimentalmente. Dentre os dados essenciais para a simulação, podemos citar o fator de sobreposição, a seções de choque de absorção e de emissão dos íons de TRs e suas concentrações efetivas, além dos tempos de vida e taxas radiativas dos níveis e transições energéticas responsáveis pelo mecanismo de amplificação do sinal óptico. Para a realização dos cálculos e simulações do ganho óptico foi utilizada a teoria abordada na Seção 2.5.4. Alguns dos dados de seção de choque de absorção e de emissão, os tempos de vida e as taxas radiativas foram calculados utilizando a teoria exposta na Seção 2.5.3.

Com base nas simulações dos modos propagados, foram realizadas análises do perfil de intensidade do modo TE_{00} (modo fundamental) para que fosse possível calcular o fator de sobreposição. Este fator quantifica a energia do modo que se sobrepõe à região do guia de onda dopado com Yb^{3+}/Tm^{3+}, e portanto, contribui para o processo de amplificação num caso ideal. Para tanto, as larguras do modo fundamental foram determinadas na intensidade de $1/e^2$ (~13,5%) do valor da máxima intensidade. A Figura 4.29 apresenta o resultado das larguras do perfil gaussiano medidos na intensidade de 13,5% para várias larguras de guia. Nota-se que há uma tendência em a energia do modo ocupar quase toda a largura do guia, quando comparamos a largura da gaussiana (W_H) com a largura do guia. Porém, devido à pequena espessura do núcleo (~500 nm), observa-se a formação de campo evanescente, que pode ser evidenciado pela distribuição de energia fora do guia, portanto os valores de W_V são maiores de 0,5 μm,. Essas interpretações podem ser vistas com maior clareza na Figura 4.29b e na Figura 4.29d, onde pode

ser observado o campo evanescente para os comprimentos de onda de 980 nm e 805 nm, respectivamente. Cabe acrescentar que o confinamento de luz em 980 nm é ligeiramente menor que em 805 nm, portanto, espera-se um valor menor no fator de sobreposição para o comprimento de onda de 980 nm.

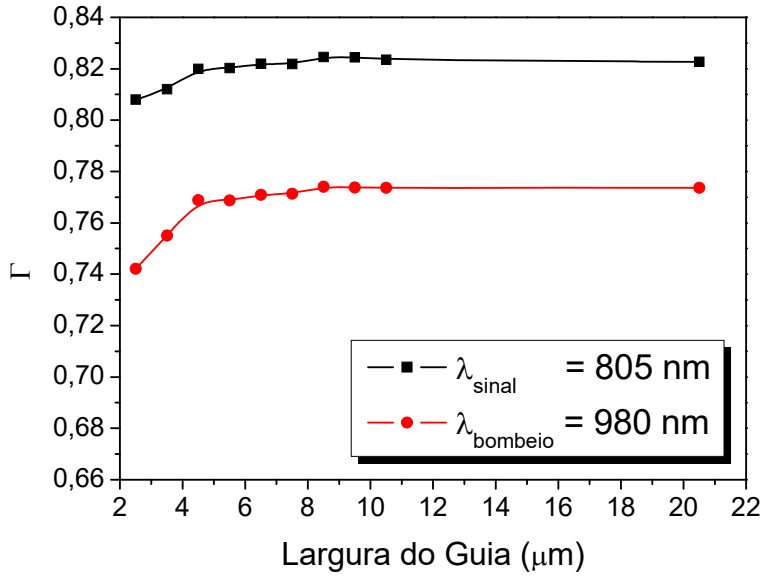
Figura 4.29 – (a) e (c) Relações entre a geometria do guia e a distribuição gaussiana da intensidade do modo TE_{00} (transversal elétrica) a partir do valor de ~13,5% da intensidade (W_V – seção vertical, W_H – seção horizontal). (b) e (d) Representação geométrica de um guia PEDESTAL de 2,5 μm de largura e seu respectivo perfil de energia (≥13,5%) do modo TE_{00} guiado.



Fonte: Autor.

A partir dos perfis de energia do modo fundamental, das dimensões dos guias simulados e considerando que a distribuição de íons de TRs é homogênea dentro do guia ($f(x,y) = 1$), podemos determinar o fator de sobreposição por meio da Equação (2.38), conforme Seção 2.5.4. Para a determinação das integrais, foram utilizados como limites a largura e a espessura do núcleo do guia de onda. Na Figura 4.30 são apresentados os resultados do fator de sobreposição.

Figura 4.30 – Fator de sobreposição (Γ) dos modos guiados em função da largura do guia, para os comprimentos de onda de sinal e de bombeio.



Fonte: Autor.

Como pode ser observado, o fator de sobreposição diminui para guias menores, e também para comprimentos de onda maiores por comprometerem o confinamento de luz. Para larguras maiores que 20 μm, não foram observadas variações significativas no fator de sobreposição, onde o máximo valor observado foi de 0,825 e 0,7755 para 805 e 980 nm, respectivamente.

Obtidos esses valores, foi utilizado um algoritmo desenvolvido em MATLAB para a realização da simulação do ganho óptico, onde ajustes e adequações foram feitos para que pudessem ser aplicadas ao sistema estudado no trabalho em questão. A teoria utilizada para essa simulação foi apresentada na Seção 2.5.4.

Inicialmente, foram obtidos de forma experimental ou, em alguns casos, extraídos da literatura, todos os parâmetros necessários para a realização da simulação. Para saber quais valores deveriam ser empregados na simulação, foi utilizado como base o diagrama de níveis apresentado na Figura 2.11, através do qual foi feito o modelamento para a determinação das equações de taxa e das equações de propagação da onda, para amplificação em 805 nm (cf. Seção 2.5.4). Foram utilizados dados experimentais obtidos para amostras *bulk* produzidas em trabalhos anteriores [38,40]; a determinação das seções de choque de absorção e emissão, assim como as taxas radiativas e os tempos de vida dos níveis consideraram os estudos deste trabalho (cf. Seção 2.5.3).

A Tabela 4.8 apresenta todos os parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores.

Tabela 4.8 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias amplificadores dopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref.
Comprimento de Onda de Sinal	λ_s	805 nm	--
Comprimento de Onda de Bombeio	λ_b	980 nm	--
Seção de Choque de Absorção do Yb^{3+} em 980 nm	σ_{a67}^{Yb}	1,2 x 10^{-24} m^2	[108]
Seção de Choque de Emissão do Yb^{3+} em 980 nm	σ_{e76}^{Yb}	0,6 x 10^{-24} m^2	[108]
Seção de Choque de Absorção do Tm^{3+} em 805 nm	σ_{a03}^{Tm}	2,63 x 10^{-25} m^2	*
Seção de Choque de Emissão do Tm^{3+} em 805 nm	σ_{e30}^{Tm}	1,01 x 10^{-24} m^2	*
Seção de Choque de Absorção do Tm^{3+} em 1200 nm	σ_{a02}^{Tm}	7,6 x 10^{-25} m^2	*
Seção de Choque de Absorção do Tm^{3+} em 1070 nm	σ_{a14}^{Tm}	1,55 x 10^{-25} m^2	[26]
Seção de Choque de Absorção do Tm^{3+} em 1140 nm	σ_{a35}^{Tm}	2,34 x 10^{-27} m^2	[26]
Seção de Choque de Emissão do Tm^{3+} em 1800 nm	σ_{e10}^{Tm}	2,71 x 10^{-24} m^2	*
Seção de Choque de Emissão do Tm^{3+} em 477 nm	σ_{e50}^{Tm}	1,56 x 10^{-24} m^2	*
Coeficiente de Transferência de Energia $Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}$ (transição $^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$)	C_{tr1}	de 1 a 3 x 10^{-24} m^2	[19]
Coeficiente de Transferência de Energia $Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}$ (transição $^3F_4 \rightarrow {}^3F_{2,3}$)	C_{tr2}	de 4 a 9 x 10^{-23} m^2	[19]
Coeficiente de Transferência de Energia $Yb^{3+}\rightarrow Tm^{3+}$ (transição $^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$)	C_{tr3}	de 5 a 10 x 10^{-23} m^2	[19]
Taxa Radiativa (transição $^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$)	A_{10}	304,93	*
Taxa Radiativa (transição $^3H_4 \rightarrow {}^3H_4$)	A_{30}	1853,2	*
Taxa Radiativa (transição $^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$)	A_{31}	50000	[19]
Taxa Radiativa (transição $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$)	A_{50}	1425	*
Taxa Radiativa (transição $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$)	A_{52}	2000	[26]
Fator de Sobreposição em 980 nm	Γ_b	0,77	*
Fator de Sobreposição em 805 nm	Γ_s	0,82	*
Perda por Propagação em 980 nm	β	~5 dB/cm	*
Perda por Propagação em 805 nm	α	~5 dB/cm	*
Concentração dos íons Tm^{3+}	N_{Tm}	1,16 x 10^{26} ions/cm^3	*
Concentração dos íons Yb^{3+}	N_{Yb}	9,03 x 10^{26} ions/cm^3	*

*Fonte: Autor

Após análise dos dados retirados da literatura e dos parâmetros calculados neste trabalho, foram realizadas diversas simulações, variando-se comprimento e

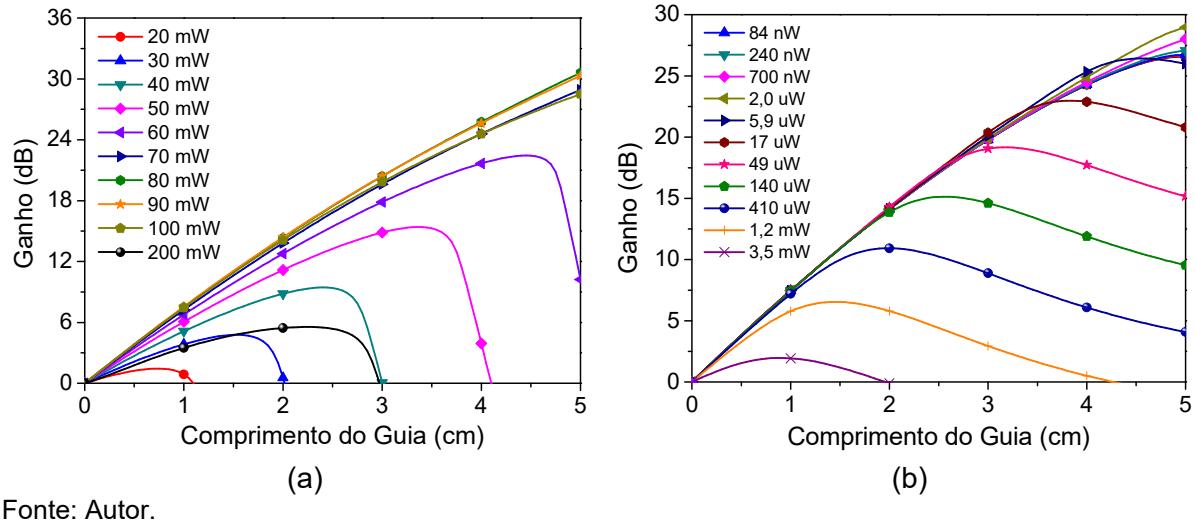
largura dos guias onda e as potências de bombeio e de sinal, podendo assim observar os comportamentos de um guia amplificador dopado com Tm^{3+}/Yb^{3+}.

Para a realização dessas simulações, as equações de taxa (cf. Seção 2.5.4) são resolvidas, baseando-se nas informações iniciais, dentre elas, a potência de bombeio e de sinal na entrada do guia. A solução dessas equações, formada por um sistema não-linear de 6 equações, é realizada em regime estacionário, ou seja, para cada pequeno passo Δz ao longo do comprimento do guia, as equações são recalculadas e novos valores são obtidos para a potência de bombeio, de sinal, e de ASE (amplificação de emissão espontânea), além da populações dos níveis energéticos. Esse procedimento é repetido com os novos valores cada vez que é dado um passo Δz até o final do guia.

A Figura 4.31 apresenta o ganho óptico observado em função do comprimento do guia variando-se as potências de bombeio e de sinal. Observa-se na Figura 4.31a que, ao aumentarmos o comprimento do guia, podemos obter maiores ganhos, porém, deve-se aumentar também a potência de bombeio estimado dentro do guia. Portanto, para cada comprimento de guia existirá uma condição ideal para que o ganho óptico seja maximizado.

Entretanto, devemos salientar que existe um limite quanto à potência de bombeio, pois para altas potências, por exemplo 200 mW, observamos ganho óptico menor, com valores próximos ao obtido em 30mW. Isso se deve ao fato de que para altas intensidades de laser, a emissão em 477 nm, proveniente dos íons Tm^{3+} (transição $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) é favorecida, por ser diretamente proporcional ao cubo da intensidade de excitação ($I_{477\,nm} \propto I_{bombeio}^3$), como estudado em trabalho anterior [38] que mostrou maiores intensidades de luminescência neste comprimento de onda.

Figura 4.31 – Ganho Óptico simulado em função do comprimento do guia, para um guia de 30μm de largura (a) variando a potência de bombeio (P_{sinal} = 1μW), e (b) variando a potencia de sinal ($P_{bombeio}$ = 100 mW).



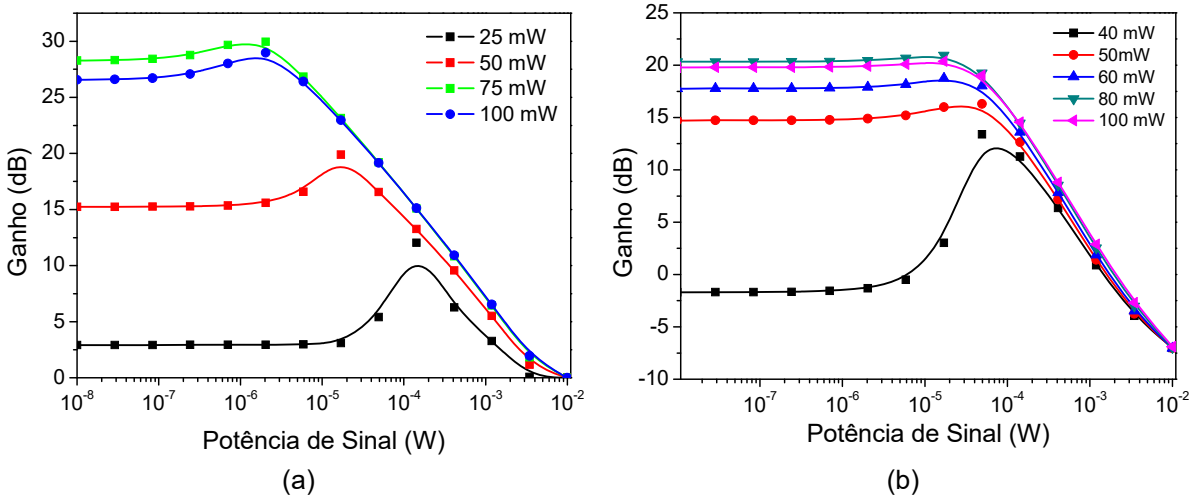
Fonte: Autor.

Outro fato interessante que pode ser visto na Figura 4.31b é que a alteração na potência sinal, mantendo-se constante a potência de bombeio (100 mW), também proporciona mudanças no mecanismo de amplificação, apresentando menores valores de ganho para maiores potências, portanto, havendo também uma condição ideal. De forma geral, deve-se ter baixa intensidade de sinal para que haja ganho óptico. Na Figura 4.32 a dependência do ganho óptico com a potência do sinal é mais evidente. Nesta simulação foi escolhida a largura de guia de 30 μm, que corresponde ao melhor resultado observado neste trabalho. Na Figura 4.32a são apresentados resultados onde, para cada potência de sinal, procurou-se o comprimento ideal que gera o máximo ganho, mantendo-se constante a potência de bombeio. Podemos notar que, em alguns casos, o ganho óptico pode ser maximizado quando se tem uma potência especifica de sinal, não sendo necessariamente a menor possível.

Já na Figura 4.32b manteve-se constante o comprimento do guia em 3 cm e observou-se o ganho obtido para cada potência de sinal, novamente mantendo constante a potência de bombeio. Neste caso, apenas quando se tem baixas potência de bombeio é que se observa uma grande variação do ganho óptico, como podemos ver para o caso da potência de bombeio de 40 mW, onde existe um pico de ganho para um sinal de ~10^{-4} W. Em todos os casos, fica evidente que o aumento da potência de sinal pode gerar diminuição no ganho óptico, pois é atingida a

saturação do ganho óptico, prejudicando a inversão de população, pois aumenta a taxa de absorção estimulada, ficando comparável a taxa de emissão estimulada.

Figura 4.32 – Ganho Óptico simulado em função da potência de sinal para um guia de 30 μm de largura, variando as potências de bombeio, (a) no comprimento de guia ideal para máximo ganho, e (b) no comprimento de guia de 3 cm.

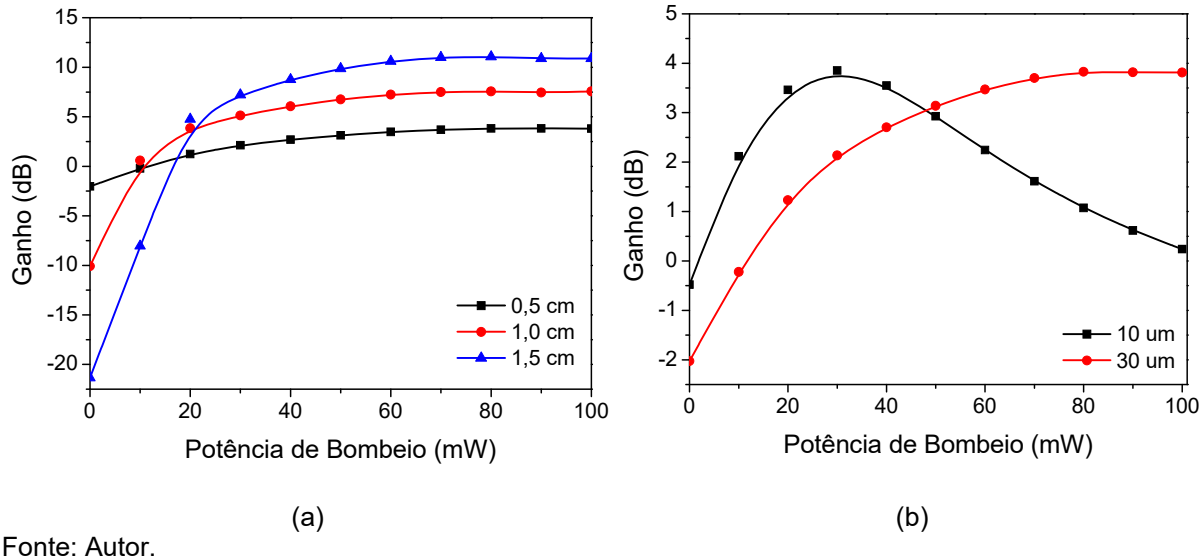


Fonte: Autor.

Abordando a questão da geometria do guia, pode-se ver na Figura 4.33 que outro fator importante está relacionado com as perdas por propagação. É possível notar que para maiores comprimentos de guia, ou menores larguras, o limiar a partir do qual começa a existir ganho acontece para potências de bombeio diferentes. No caso da Figura 4.33a, a justificativa é que para maiores comprimentos, maior potência de bombeio será necessária para superar as perdas por propagação e ainda assim conseguir gerar a inversão de população para beneficiar o mecanismo de amplificação. Já no caso da Figura 4.33b, a razão para existirem diferenças na amplificação se deve a distribuição de energia dentro do guia que está associado ao fator de sobreposição. Guias mais estreitos irão acomodar menos modos, realizando menor aproveitamento da energia, ou ainda, terão maior campo evanescente, que também não contribuirá para o ganho. Além disso, à medida que aumentamos a potência, para menores guias, maiores serão as probabilidades de se ter realizado a excitação de todos os íons ativos, de forma que outras emissões podem ser beneficiadas, quando houver a possibilidade de acontecer o processo de conversão ascendente, como é o caso da interação $Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$. Como mencionado anteriormente, a emissão em 477 nm é favorecida em sistema contendo

$Yb^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$, principalmente para menores concentrações de Tm^{3+} (aceitador) e maiores de Yb^{3+} (doador) [38,40].

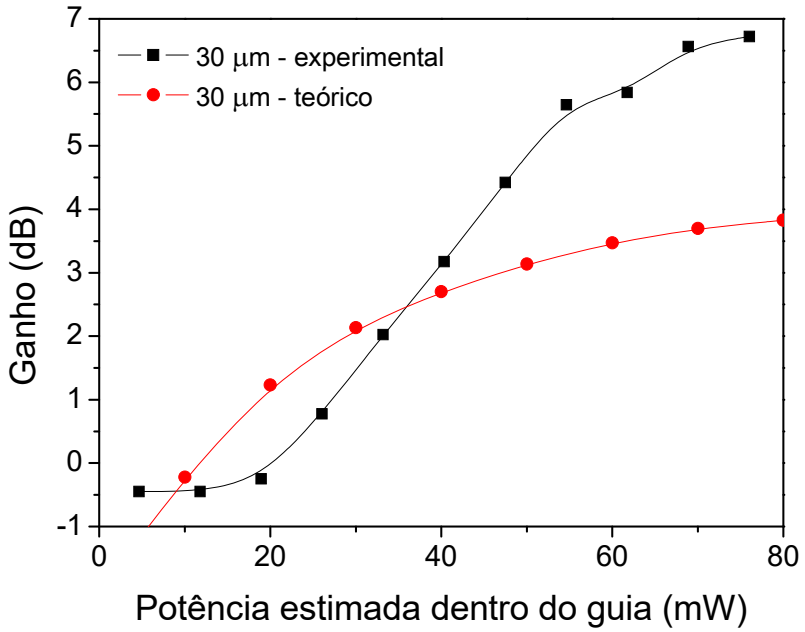
Figura 4.33 – Ganho Óptico simulado em função da potência de bombeio (a) para um guia de 30μm de largura, variando o comprimento do guia, e (b) para um guia de 0,5 cm de comprimento, variando a largura do guia (P_{sinal} = 1 μW).



Fonte: Autor.

A Figura 4.34 apresenta uma comparação entre o resultado experimental e o simulado, por meio da teoria retratada na Seção 2.5.4. Nesta simulação, levou-se em consideração as dimensões do guia submetido a medidas experimentais de forma que fosse possível manter a relação. Observa-se que o máximo ganho obtido na teoria foi de aproximadamente 4 dB e no caso experimental, ~6,75 dB (equivalente a 13,5 dB/cm, para um guia de 0,5 cm, como mostrado na seção anterior). Quando realizamos um modelo, algumas condições de contorno são assumidas, fazendo com que os resultados esperados sejam aproximados, não representando necessariamente a condição real. Dentre as condições assumidas, uma delas foi a de considerar o sistema em regime estacionário, ou seja, as equações de taxa foram resolvidas para cada passo Δz, porém não foram consideradas as ondas contrapropagantes, que também contribuem para o mecanismo de amplificação. Geralmente, em guias de onda, não podemos considerar a reflexão de Fresnel como sendo nula, ou seja, parte da energia é refletida pela interface de saída do guia de onda, constituindo então o principal motivo para a diferença entre os resultados teóricos e experimentais.

Figura 4.34 – Ganho Óptico em função da potência de bombeio para um guia de 30μm de largura e 0,5 cm de comprimento, comparando resultado experimental (P_{sinal} = 1 μW) e teórico (P_{sinal} = 1 μW).



Fonte: Autor.

4.5 Produção e Caracterização dos Filmes Metálicos e dos Guias de Onda contendo Nanopartículas Metálicas

No procedimento experimental realizado para obtenção de filmes nanoestruturados, inicialmente os vidros ópticos foram submetidos ao processo de deposição de filmes finos de prata e de ouro pela técnica de deposição física RF Magnetron Sputtering, para que pudesse ser verificada a possibilidade de obtenção de nanopartículas (NPs) metálicas. A partir dos filmes produzidos e da formação das NPs, o próximo passo seria verificar a interação da luz com essas NPs, além de observar o tamanho e a forma das mesmas. Posteriormente, com base nesses resultados, determinar quais os parâmetros ideais para a fabricação de guias nanoestruturados, a fim de que pudéssemos controlar as propriedades dos guias de onda, como por exemplo, aumentar o confinamento de luz ou ainda promover melhorias nos processos de amplificação óptica, proporcionando maiores ganhos.

Uma característica importante é a relação existente entre a taxa de deposição e o tamanho das NPs geradas, assim como a alteração destas NPs após a realização de tratamento térmico. Cabe lembrar que há a necessidade de tratarmos termicamente os filmes para aumentarmos a transparência dos guias e para ativarmos as TRs, portanto, NPs que forem geradas durante o processo de construção desses guias, sofrerão alteração com o tratamento térmico. Portanto, os parâmetros devem ser analisados em diversas condições para que possamos obter um guia dentro das propriedades de interesse.

As amostras de vidro produzidas e os parâmetros de deposição testados estão descritos na Tabela 4.9. Os parâmetros escolhidos se basearam em trabalho anterior realizado pelo grupo [45].

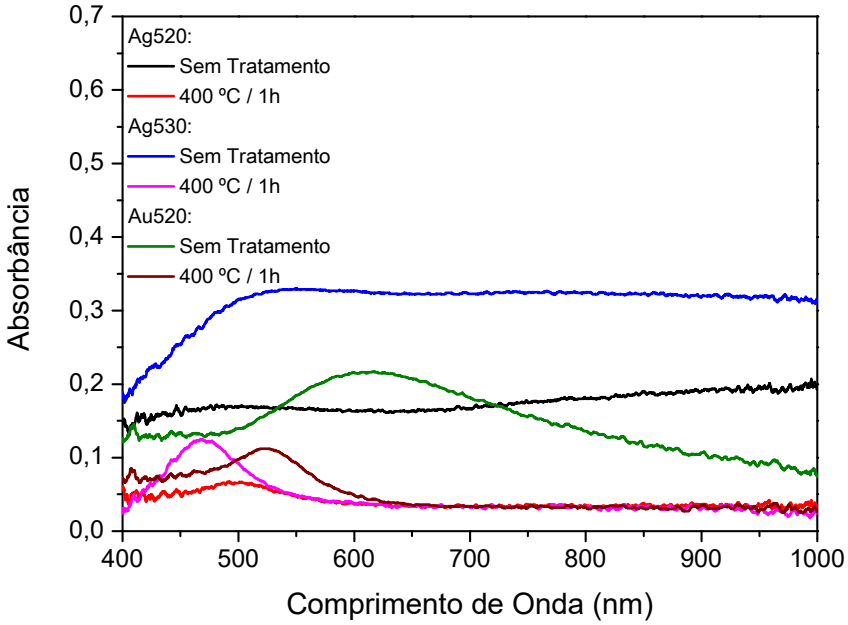
Tabela 4.9 – Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes finos de prata e de ouro.

Amostra	Potência (W)	Pressão de Trabalho (mTorr)	Gás	Fluxo do Gás (sccm)	Tempo de Deposição (min)
Ag520	5	5	Ar	18	20
Ag530	5	5	Ar	18	30
Au520	5	5	Ar	18	20

Fonte: Autor.

Na Figura 4.35 são mostrados os espectros de absorção óptica dos filmes finos de prata e de ouro depositados sobre os substratos de vidro. Os filmes finos que não foram submetidos a tratamento térmico apresentam comportamento similar aos filmes obtidos em trabalho anterior [45]. Após o tratamento, são formadas bandas de absorção que estão associadas à RPS das NPs metálicas. Dentre os resultados obtidos, foi escolhido o da amostra com ouro tratada termicamente, baseando-se em resultados de aumento de luminescências devido à presença das NPs de ouro em guias de onda [45].

Figura 4.35 – Espectro de Absorção dos Filmes Finos Metálicos depositados sobre substrado de vidro.



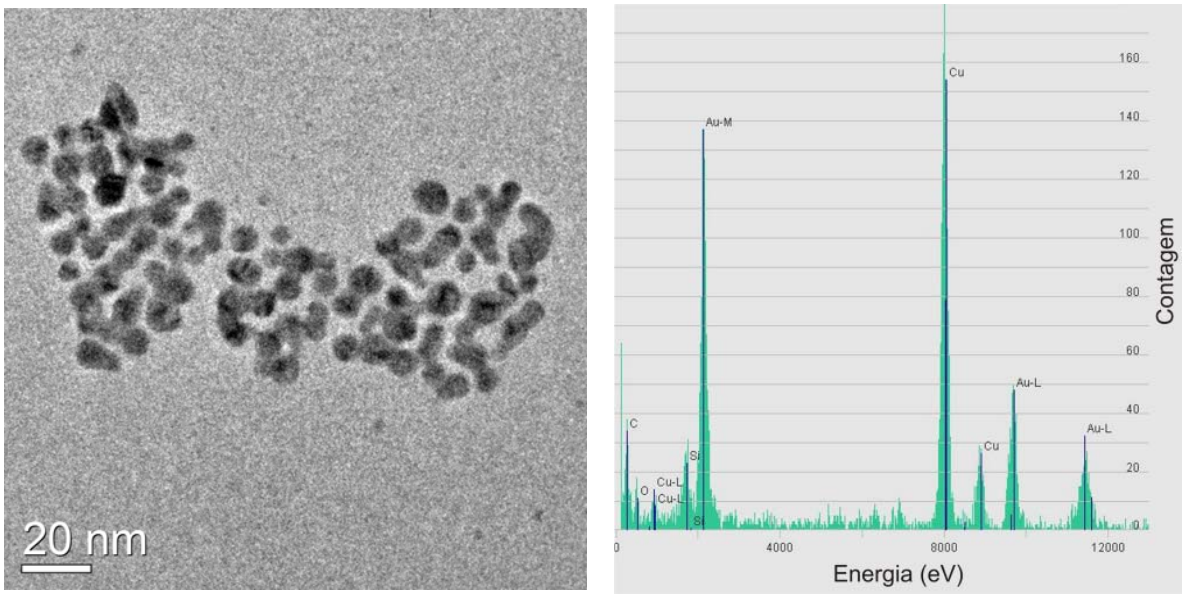
Fonte: Autor.

Infelizmente, as amostras produzidas com prata sofreram alteração ao longo do tempo (cerca de 2 a 3 semanas), tornando-se filmes opacos, muito provavelmente por processo de oxidação, já que a Prata é um metal que reage com o ambiente, formando óxido em sua superfície.

Após a análise óptica de absorção, para melhor compreender a formação das bandas de RPS, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) com análise química por espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para estudo da forma e da composição das NPs. Na Figura 4.36 são mostradas as

NPs de ouro (Au) obtidas através do processo mencionado anteriormente, comprovando a possibilidade de obtenção das NPs metálicas de ouro a partir da deposição pela técnica Sputtering. Desta forma, verificou-se a possibilidade de fabricar filmes contendo NPs por meio de sputtering seguido de tratamento térmico adequado. Na Figura 4.36a é possível observar NPs de tamanho médio de 10 nm, e na Figura 4.36b, os elementos presentes no filme que neste caso é somente o ouro. Os picos do cobre (Cu) e do carbono (C) são provenientes do porta amostra e o pico do silício (Si) e do oxigênio (O) do substrato onde o ouro foi depositado. Estes dois últimos picos aparecem, pois no processo de remoção do ouro da superfície do substrato (SiO_2), parte do SiO_2 é removido juntamente com o ouro e encontra-se em grande quantidade no porta amostra.

Figura 4.36 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro. (b) Resultado de espectroscopia de energia dispersiva das nanopartículas metálicas de ouro.



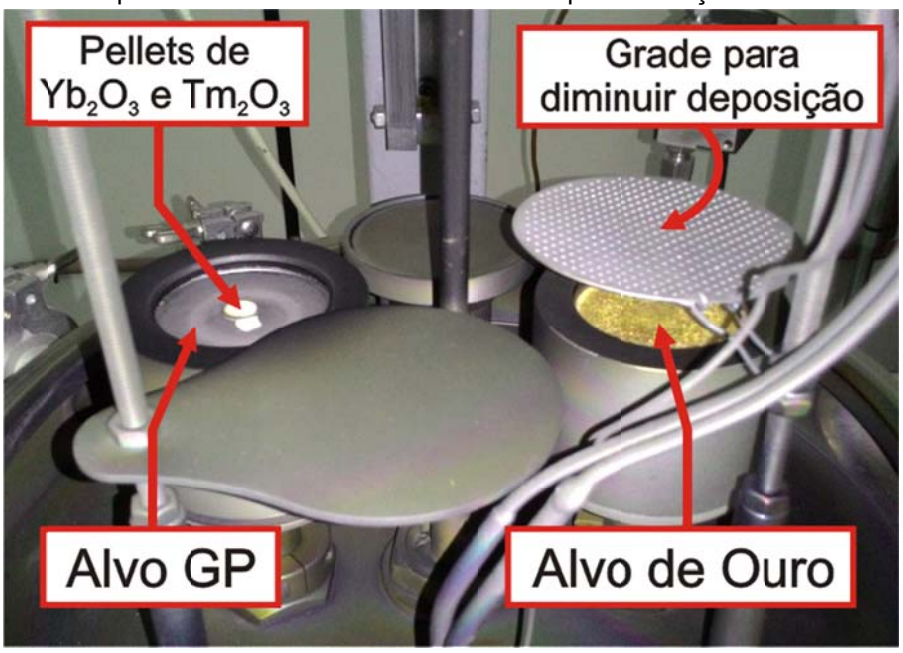
(a) (b)

Fonte: Autor.

Com base nesses resultados e na grande quantidade de NPs produzidas por esta técnica, foi desenvolvida uma metodologia adequada para a obtenção de filmes dopados com TRs e contendo NPs de ouro. Portanto, a deposição dos filmes GP contendo Tm^{3+}/Yb^{3+} foi realizada de forma diferenciada, já que o sistema empregado permite a deposição simultânea de apenas 2 alvos (*co-sputtering*).

A Figura 4.37 apresenta o procedimento adotado para a deposição simultânea de todos os materiais necessários para a obtenção de um filme codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} e contendo NPs. Nota-se a presença da grade para tentar, de forma controlada, realizar a deposição do ouro. Tal procedimento foi desenvolvido para evitar deposição de grandes concentrações de ouro que podem, após o tratamento, acarretar nucleação excessiva de nanopartículas de ouro e inviabilizar o guiamento de luz.

Figura 4.37 – Arranjo experimental para deposição simultânea do filme fino GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} e contendo ouro para formação de NPs.



Fonte: Autor.

Após este procedimento, utilizando os parâmetros de processo descritos na Tabela 4.10, foi obtido um filme com aparência semelhante aos obtidos apenas na presença dos íons de TRs, porém com tonalidade mais escura. Como mencionado anteriormente, faz-se necessária a realização do tratamento térmico para aumentar a transparência do filme e incorporar os íons de TRs, tornando-os ativos opticamente. Porém, como pode ser visto na Figura 4.38, o filme se tornou mais escuro, evidenciado pela diminuição da transmitância óptica e também, muito provavelmente, pela formação de uma banda de RPS na região do visível, devido à nucleação de NPs de ouro. Cabe acrescentar que o tratamento térmico desta amostra foi realizado a 400 °C por apenas 1 h. Normalmente, faz-se necessário o tratamento por um período de pelo menos 3 h. Como neste caso temos a tendência

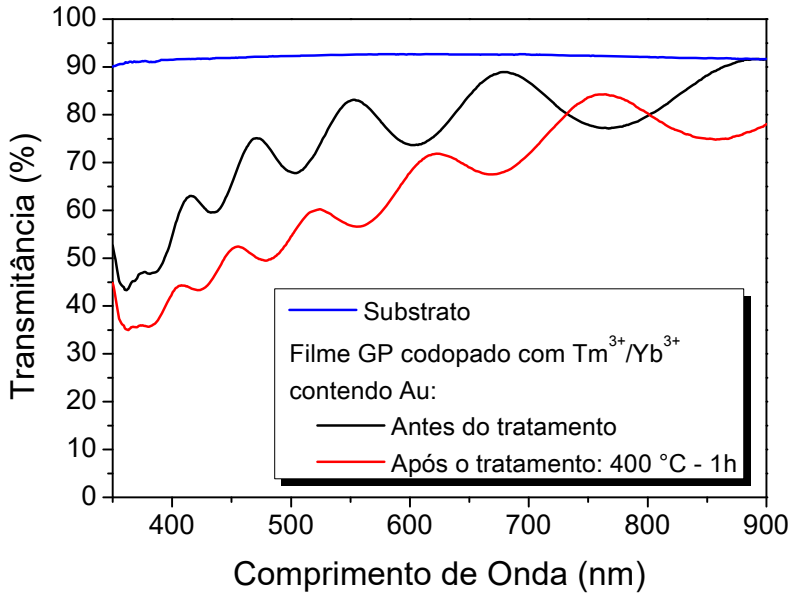
de formação de NPs devido à presença do ouro, decidimos realizar este tratamento num período menor, para tentar evitar o crescimento excessivo das NPs, que poderia causar a diminuição da luminescência pela aproximação com os íons de TRs favorecendo assim as interações multipolares.

Tabela 4.10 – Parâmetros de processo utilizados na fabricação do filme GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} e contendo ouro para formação de NPs.

Parâmetro	Condições
Potencia (W) - Alvo GeO_2-PbO / Tm_2O_3 / Yb_2O_3	60
Potência (W) - Alvo de Ouro	5
Pressão de Base (Torr)	5×10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de Deposição (h)	4,5

Fonte: Autor.

Figura 4.38 – Espectro de transmitância óptica dos filmes GP codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} contendo ouro para formação de NPs..

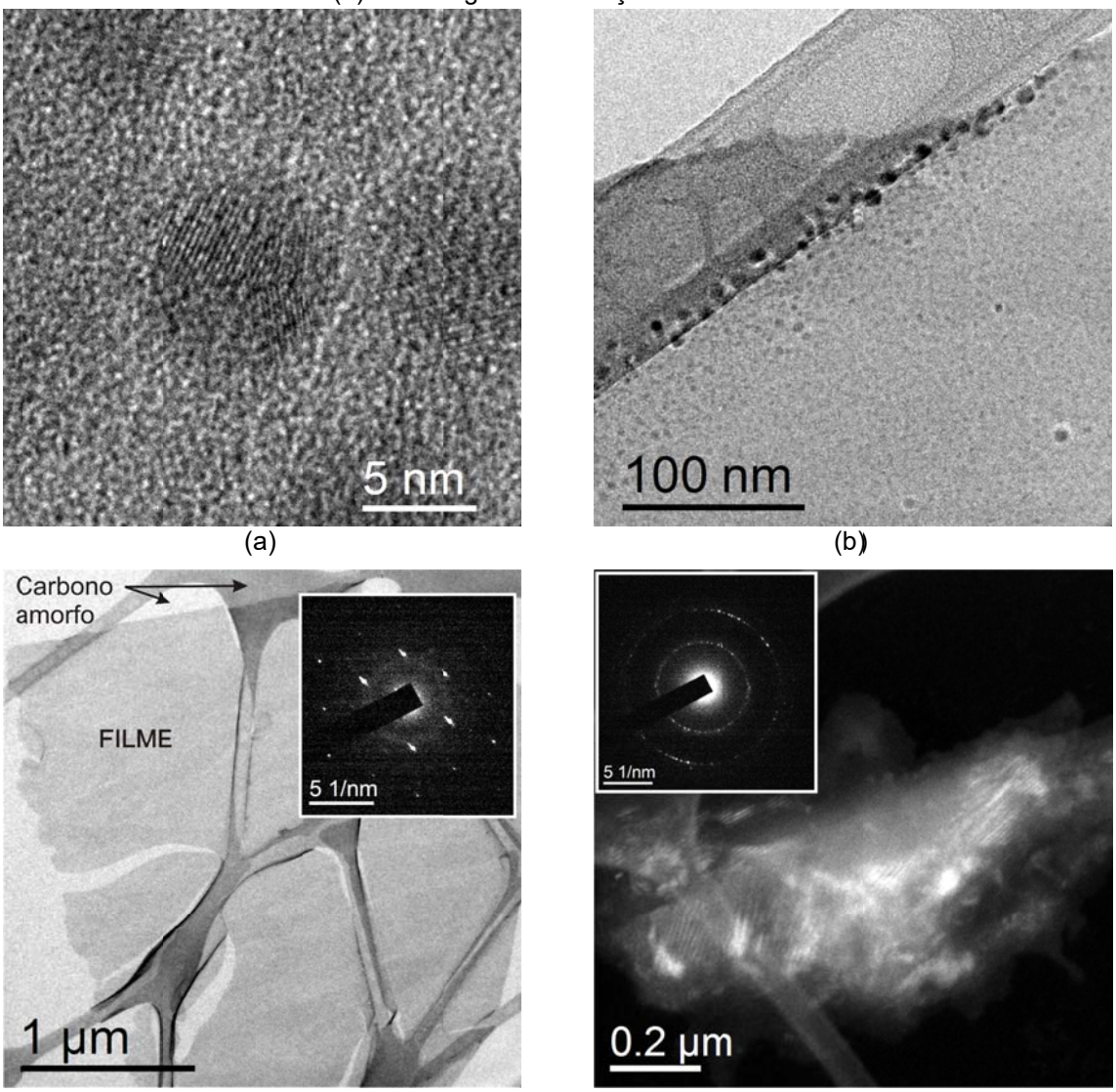


Fonte: Autor.

Com estes mesmos parâmetros, foram produzidos guias de onda do tipo PEDESTAL, entretanto foi não possível evidenciar o guiamento de luz, logo, muito provavelmente foi obtida uma grande quantidade de NPs, mesmo utilizando um procedimento diferenciado a fim de minimizar a deposição de ouro. Para confirmar essa afirmação, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram

realizadas com o intuito de verificar a quantidade, o tamanho e a forma das NPs. Na Figura 4.39 podemos observar que foram obtidas não somente NPs (Figura 4.39a e Figura 4.39b), mas também um filme contínuo e monocristalino (Figura 4.39c). Foram observados também grãos policristalinos (Figura 4.39d). Apesar da baixa potência empregada no processo de deposição do ouro e da baixa taxa de deposição conferida pela grade utilizada como anteparo (indicado na Figura 4.37), muito provavelmente, ainda se obteve uma alta taxa de deposição de ouro. Mais melhorias no processo de deposição destes filmes devem ser realizadas para que se possa obter uma menor concentração de ouro no filme, logo, melhores condições para obtenção de NPs em concentração adequada.

Figura 4.39 – Micrografias do filme GP codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+} contendo NPs de ouro. *Insets* em (c) e (d) são imagens de difração de elétrons.



Fonte: Autor.

A explicação para o não guiamento dos guias produzidos utilizando este procedimento se deve ao fato de que o excesso de NPs pode funcionar como centros espalhadores, prejudicando a qualidade óptica dos guias e, portanto, aumentando as perdas por espalhamento, além das perdas por absorção. Num caso ideal, seria interessante a obtenção de um filme na escala nano que se estendesse ao longo de todo o guia, como visto na Seção 2.6. Estudos dessa natureza devem estar pautados no desenvolvimento de fios ou placas nanométricas de largura controlada, conforme realizado em estudo anterior do grupo, com guias de germanato codopados com Yb^{3+}/Er^{3+} e NPs de ouro [62].

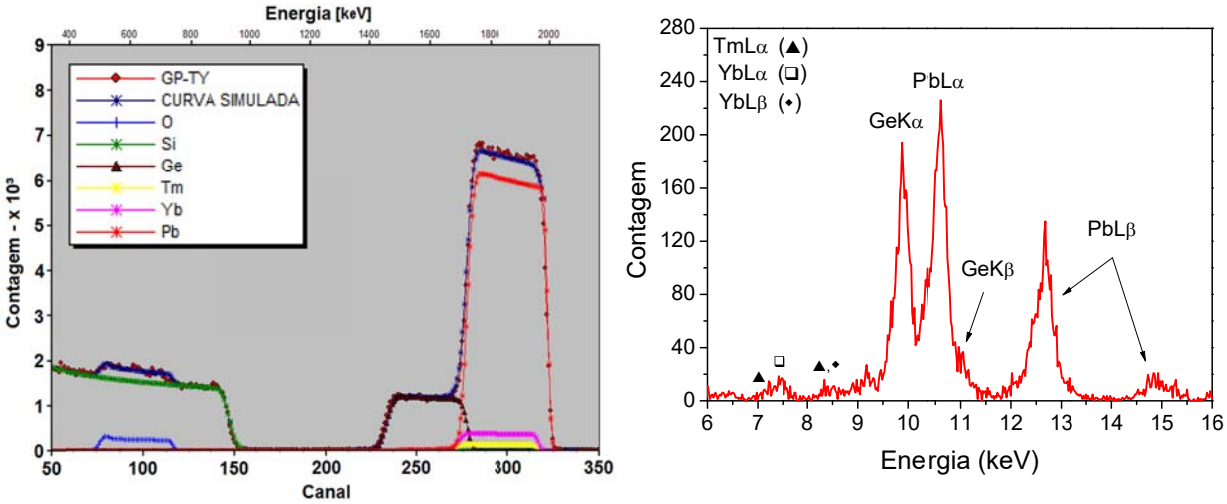
Em vista da dificuldade observada para a obtenção de guias contendo NPs no interior do filme, ou seja, na região interna do núcleo dos guias, fazendo uso da deposição simultânea de todos os materiais, adotou-se procedimento similar a estudo anterior do grupo para guias RIB, com deposição do filme metálico sobre a superfície dos guias [62], utilizando os parâmetros empregados na produção do filme Au520 (Tabela 4.9). Entretanto, a utilização do mesmo procedimento, adotado em estudo anterior, realizado nos guias produzidos a partir do filme GP-T8Y, não foi bem sucedido, pois não foi observado guiamento de luz. O mesmo aconteceu em trabalho anterior para guias do tipo PEDESTAL [62]. De forma a otimizar esse resultado usamos para o GP-T8Y uma nova configuração para a deposição do ouro, mostrada no lado direito da Figura 4.37. O presente procedimento teve como objetivo reduzir a quantidade de ouro a ser depositada e ainda estabelecer um critério que garanta a reprodutibilidade. Entretanto, também não foi possível observar guiamento.

De forma investigar se menores concentrações de íons de TRs permitiriam obter êxito no guiamento, resolveu-se estabelecer novo procedimento. Assim, passou-se a depositar os filmes da matriz codopada e o filme de ouro utilizando a configuração apresentada na Figura 4.37, mas em duas etapas como será explicado. Na primeira delas foi usada a disposição dos alvos apresentada no eletrodo da esquerda, usando potência de 60 W (Figura 4.37), a fim de produzir filmes com menores concentrações de TRs. Para tanto, colocou-se os *pellets* de Tm_2O_3 e Yb_2O_3 no centro do alvo de GeO_2-PbO, região de menor ataque do plasma.

Posteriormente, o filme foi tratado (período de 3 h a 400 °C) para ativar os íons de TRs e tornar o filme mais transparente, possibilitando o guiamento.

A fim de verificar se houve de fato a redução da concentração dos íons de TRs, em comparação a amostra GP-T8Y, procedeu-se às análises de RBS e PIXE. Os resultados demonstram que menores concentrações dos íons Tm^{3+} e Yb^{3+}, em torno de 3,9 ± 1,3 x 10^{25} átomos/m^3 e 1,4 ± 0,3 x 10^{26} átomos/m^3, respectivamente, foram obtidas em comparação à amostra produzida com os parâmetros do filme GP-T8Y, apresentada na seção 4.1 (Tabela 4.3).

Figura 4.40 – Resultados de RBS e PIXE para a amostra GP-TY.



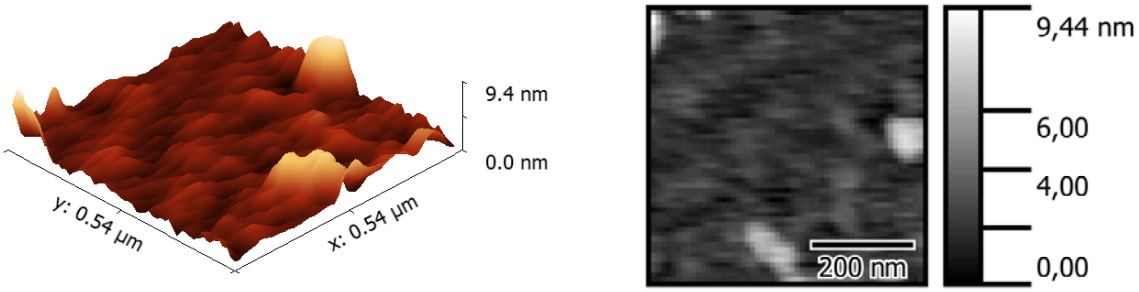
Fonte: Autor.

Na sequência partiu-se o referido filme em 3 partes a fim de que duas delas fossem usadas para deposição do ouro, por diferentes intervalos de tempo, 10 e 20 min, deixando uma delas como referência denominada GP-TY. Assim, a nova deposição foi realizada, utilizando-se a configuração do eletrodo da direita, com potência de 5W (Figura 4.37), mantendo-se o da esquerda desligado, de forma a garantir que houvesse somente deposição do ouro oriundo do alvo metálico, por diferentes períodos. Com isto foram obtidas duas amostras denominadas GP-TY10A (deposição do ouro por 10 min) e GP-TY20A (deposição do ouro por 20 min). Em seguida, foi realizado tratamento térmico para nucleação das NPs de ouro, num período de 1 h a 400 °C.

Medidas de transmitância óptica não mostraram a presença de banda de RPS. Portanto, foram realizadas medidas de AFM para verificar a rugosidade da

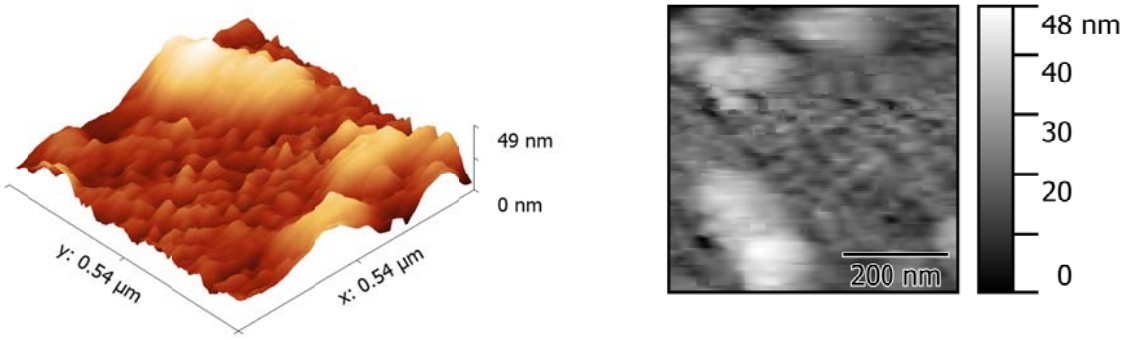
superfície dos guias e a presença de NPs, como pode ser visto na Figura 4.41, na Figura 4.42 e na Figura 4.43. Na amostra GP-TY (sem NPs), foi observada uma rugosidade média de superfície (Rms) em torno de 1,4 nm. Com base nisso, foi realizada a medida de tamanho das NPs nas amostras GP-TY10A e GP-TY20A, como mostrado nos histogramas a seguir (Figura 4.44).

Figura 4.41 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY.



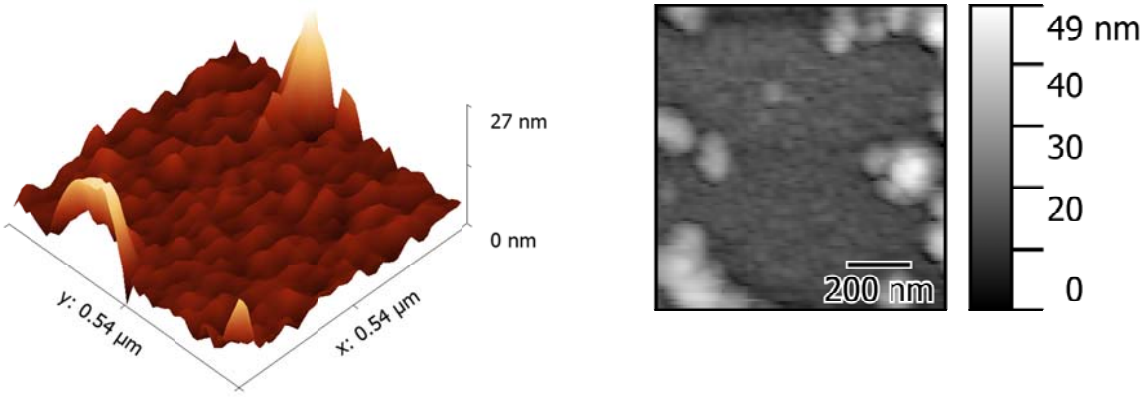
Fonte: Autor.

Figura 4.42 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY10A.



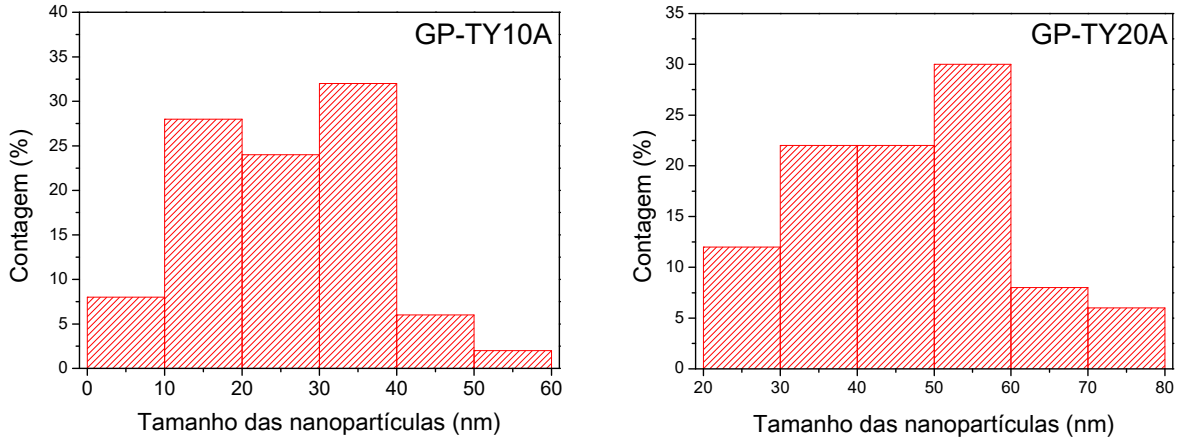
Fonte: Autor.

Figura 4.43 – Imagens de AFM para a amostra GP-TY20A.



Fonte: Autor.

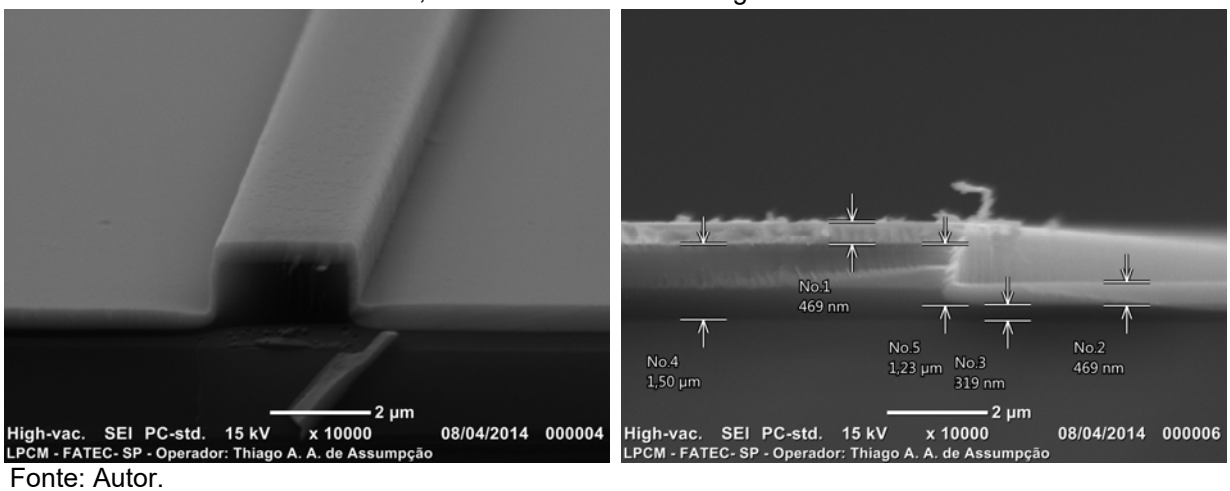
Figura 4.44 – Histogramas das amostras GP-TY10A e GP-TY20A contendo NPs de ouro.



Fonte: Autor.

Estes guias foram produzidos por meio da alteração nos processos de produção, referente ao processo de corrosão e diminuição da espessura do cromo, (seção 3.3.5.1) e otimizaram a estrutura PEDESTAL. Imagens de MEV mostram que as aludidas mudanças produziram menores rugosidades nas vizinhanças dos guias, como pode ser visto na Figura 4.45.

Figura 4.45 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra GP-TY sem NPs, evidenciando menores rugosidades.



Fonte: Autor.

Perdas relativamente baixas também foram observadas nas amostras contendo NPs de ouro, como pode ser visto na Figura 4.46, o que indica que o presente procedimento para deposição do ouro utilizando um anteparo, em etapa subsequente àquela que realiza deposição da matriz juntamente com os íons de TRs, é mais adequado do que o anterior, que fez uso da deposição simultânea de todos os materiais ou ainda para aquele em que o ouro é depositado sobre a superfície sem nenhum anteparo. Nestes dois últimos casos não foi observado

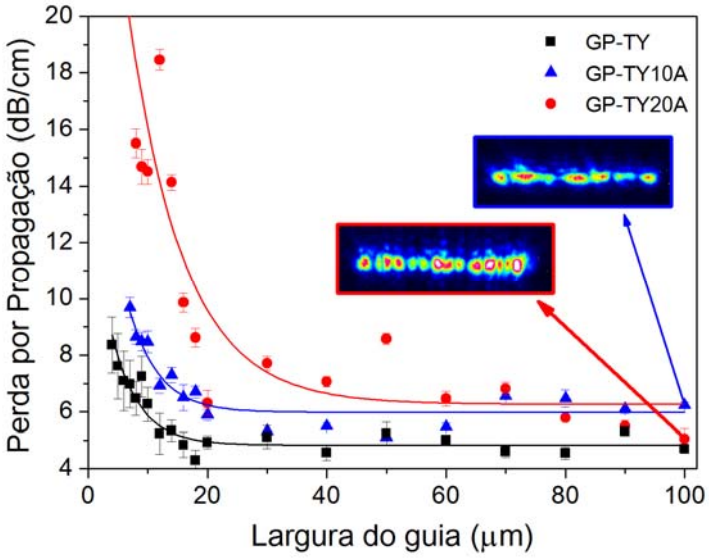
guiamento da luz, não tendo sido possível, portanto, medir as perdas em nenhum comprimento de onda, conforme mencionado.

A Figura 4.46 mostra que as maiores perdas foram observadas para os guias contendo maiores NPs de ouro (amostra GP-TY20A), com perdas em torno de 6,5 dB/cm para guias com largura superior a 40 μm. Ressalta-se que o guia GP-TY, sem NPs de ouro, tem perdas em torno de 4,8 dB/cm, para larguras superiores a 20 μm, portanto, muito similar aos resultados mostrados na Figura 4.22, onde observou-se perdas em torno de 5 dB/cm, só que em 1050 nm. Cabe acrescentar que no presente caso foi usado laser de 980 nm ao invés de 1050 nm, pois se observou guiamento ao longo de todo guia. O guiamento no comprimento de onda de excitação muito provavelmente ocorreu devido à diminuição da concentração dos íons de TRs, principalmente do Yb^{3+}, neste caso, devido às mudanças no processo de deposição. Medidas de RBS e PIXE serão mostradas mais adiante, para confirmar o exposto.

Entretanto, nas amostras contendo ouro não foi possível realizar medidas de perda nos comprimentos de onda do visível (543 e 633 nm), como ocorreu para a amostra apresentada na seção 4.3.2 (Figura 4.22) que apresentou alta perda em 543 nm (~20 dB/cm).

Acrescenta-se que não foram observadas mudanças no perfil de campo próximo nos guias contendo NPs metálicas, quando comparados com aqueles sem NPs de ouro. Foram destacados na Figura 4.46 resultados do perfil de campo próximo obtidos para guias com largura de 100 μm, de ambas as amostras (GP-TY10A e GP-TY20A), somente como ilustração.

Figura 4.46 – Resultados das perdas por propagação em 980 nm para os guias das amostras GP-TY, GP-TY10A e GP-TY20A.

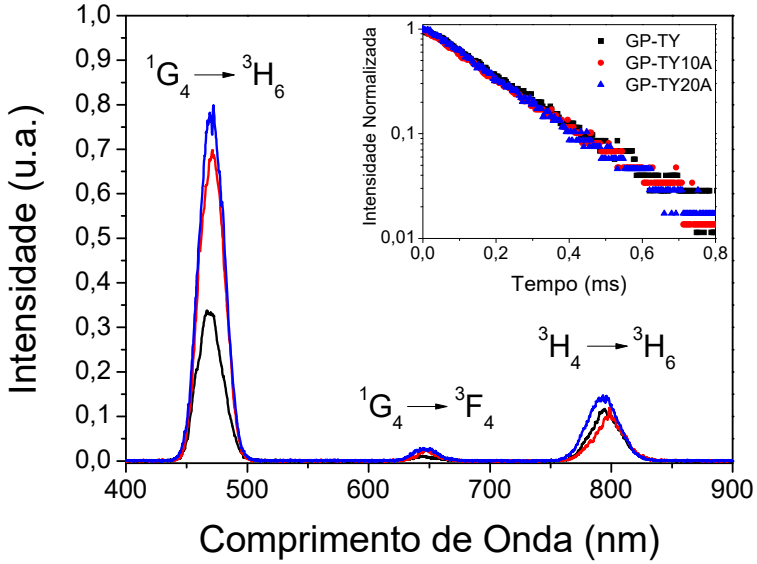


Fonte: Autor.

Contudo, medidas de emissão dos guias mostram que as NPs interferiram na luminescência dos íons Tm^{3+}, muito provavelmente pelo efeito do aumento do campo local, explicado na seção 2.6, pois foi observado um aumento na emissão em 480 nm (Figura 4.47) e nenhuma alteração no tempo de vida, portanto nenhuma alteração nas taxas radiativas (*inset* da Figura 4.47) do nível correspondente a esta emissão (transição $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$). Tal fato é decorrente, muito provavelmente, das interações entre íons de Tm^{3+} em função da alta concentração para o referido fim.

O aumento da emissão dos íons de Tm^{3+} nestes guias, na presença de NPs de ouro (superior a 100%), indica novamente que o presente procedimento para nucleação é adequado, além de ter permitido a obtenção de amplificação de sinal, como será visto adiante.

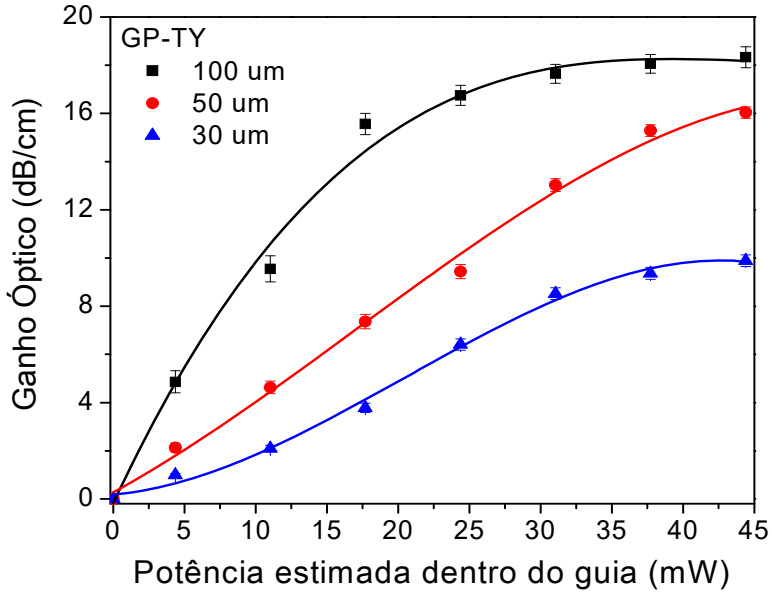
Figura 4.47 – Medidas de luminescência das amostras GP-TY, GP-TY10A e GP-TY20A.



Fonte: Autor.

Medidas de ganho óptico também foram realizadas para as amostras GP-TY (Figura 4.48), GP-TY10A e GP-TY20A (Figura 4.49). Observa-se que nos guias da amostra GP-TY de 100 e 50 μm, foram obtidas amplificações maiores que as apresentadas para os guias produzidos a partir do filme GP-T8Y (Figura 4.28), porém atinge-se saturação da amplificação em potências inferiores, próximas a 45 mW (para GP-T8Y, esse valor é de 70 mW). O regime de saturação nessas amostras é atingido em menores potências devido à menor concentração dos íons de TRs. Como no caso da GP-TY há uma menor concentração de íons Tm^{3+}, menores potências são necessárias para que todos os íons sejam excitados. Além disso, nos guias baseados no filme GP-T8Y, medidas de perda por propagação não foram realizadas no comprimento de onda de 980 nm devido à alta absorção associada aos íons Yb^{3+}, que se encontravam em concentração cerca de 6 vezes maior que a amostra GP-TY.

Figura 4.48 – Ganho óptico dos guias GP-TY em função da potência de bombeio para diferentes larguras de guia. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} = 1 μW.



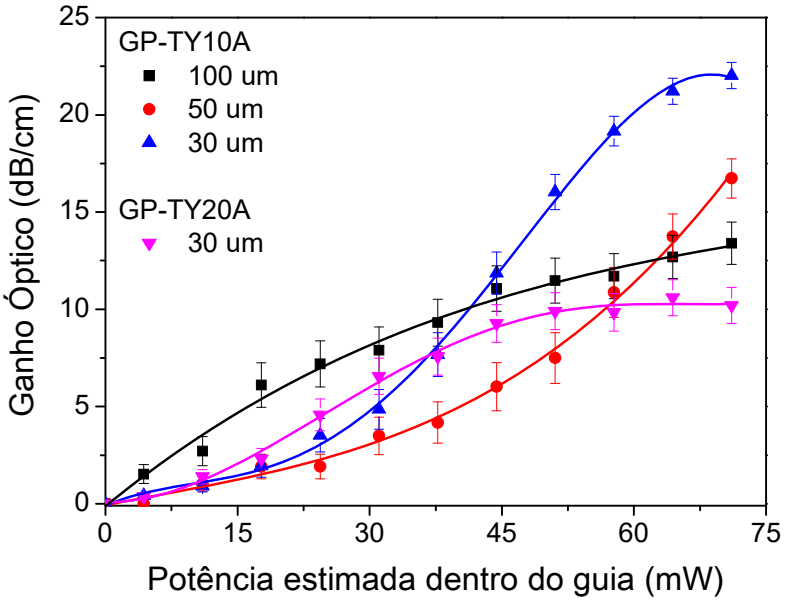
Fonte: Autor.

No caso da amostra GP-TY10A contendo NPs de ouro, observa-se um ganho ainda maior para o guia de 30 μm, atingindo cerca de 21 dB/cm (Figura 4.49), duplicando seu valor, porém para uma potência de ~70 mW. Cabe acrescentar que nas amostras com NPs de ouro, a saturação só acontece para maiores potências devido às perdas associadas à presença das NPs, tornando-se necessário maiores potências para eficientemente excitar os íons de TRs presentes nos guias.

O motivo para que os guias mais largos não tenham atingido ganhos maiores se deve não somente às perdas associadas à absorção proporcionada pelas NPs, mas também às irregularidades que podem existir na superfície do guia e na interface de entrada da luz nos guias.

A Figura 4.49 também apresenta o resultado de um guia GP-TY20A de 30 μm. Podemos notar que não houve aumento do ganho quando comparado ao GP-TY (~10 dB/cm) e ao GP-TY10A (~21 dB/cm), atingindo saturação do ganho em torno de 10 dB/cm para 75 mW.

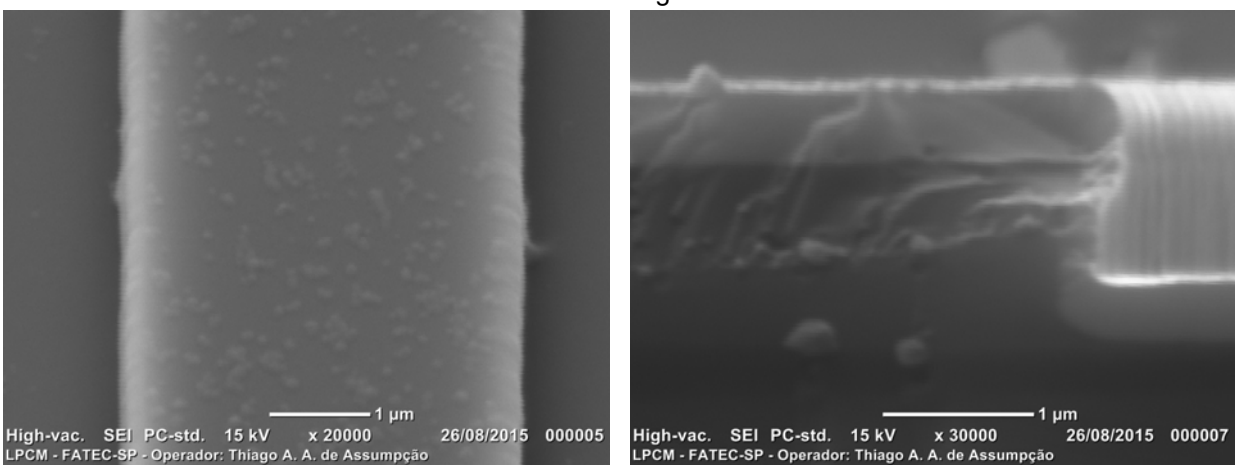
Figura 4.49 – Ganho óptico dos guias GP-TY10A e GP-TY20A em função da potência de bombeio para diferentes larguras de guia. $\lambda_{bombeio}$ = 980 nm, λ_{sinal} = 805 nm, P_{sinal} = 1 μW.



Fonte: Autor.

Imagens de MEV (Figura 4.50) mostram com maior detalhamento as rugosidades presentes nos núcleos dos guias. Na Figura 4.50a são observadas rugosidades na superfície do guia, muito provavelmente proveniente de uma remoção não satisfatória do cromo na etapa subsequente à corrosão do SiO_2. Tal fato, somado à presença das NPs de ouro pode ter causado aumento das perdas por propagação, mostrado na Figura 4.46. Isto explica o fato de termos observado ganhos que apresentam diferentes comportamentos em função da largura, como no caso dos guias baseados no filme GP-TY10A onde foram observados menores ganhos para os guias de 100 e 50 μm. Além disso, outro motivo que pode ter interferido é o menor acoplamento de energia devido às rugosidades provenientes do processo de clivagem da lâmina (Figura 4.50b), que podem causar espalhamento na luz diferenciado em cada largura.

Figura 4.50 – Imagens de MEV dos guias GP-TY com detalhamento das superfícies do núcleo dos guias.



(a) (b)

Fonte: Autor.

A Tabela 4.11 apresenta dados comparativos retirados da literatura. Dentre os pesquisados, apenas um deles apresenta resultado obtido em guia de onda do tipo CANAL, produzido em vidro *bulk* de germanato de matriz Na_2CO_3-MgO-Al_2O_3-GeO_2 (NMAG) [24]. Neste trabalho, o autor não informa as dimensões do guia, apenas o seu comprimento, neste caso de 2,2 cm.

Cabe acrescentar que nenhuma publicação baseada em guias de onda de germanato, codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+}, em estrutura PEDESTAL construídos sobre lâmina de silício, com amplificação em 805 nm, foi encontrada até o momento.

Ao observamos as perdas por propagação, geralmente os valores obtidos para fibras ópticas são bastante baixos, principalmente nas pesquisas mais recentes, onde têm sido empregados processos de fabricação bem controlados, como o MCVD (*Modified Chemical Vapour Deposition*) [11,12,20–22].

Apesar das perdas serem relativamente altas quando comparadas com as fibras ópticas, vários fatores devem ser levados em consideração. O primeiro deles está relacionado com a qualidade das superfícies geradas nos processos de fabricação utilizados em fibras ópticas e com as geometrias envolvidas. Fibras ópticas apresentam perfil cilíndrico, permitindo uma distribuição homogênea da energia dos modos propagados, já os guias retangulares podem apresentar interferências devido não somente às interfaces, mas também à geometria. Outro fator está relacionado ao comprimento da fibra em relação ao do guia de onda

produzido em *bulk* ou substrato. As perdas observadas neste trabalho são altas se comparadas às fibras ópticas, principalmente devido às rugosidades observadas, mesmo após a melhoria dos processos de fabricação. Considerando a proposta do trabalho que é fabricar dispositivos pequenos, podemos considerar que as perdas são razoáveis, pois permitiram valores satisfatórios para o ganho.

Os resultados da Tabela 4.11 mostram que comparados os ganhos do presente trabalho, com o único resultado da literatura [24] para guia canal *bulk* codopado com Tm^{3+}/Yb^{3+}, foi possível obter resultados superiores por meio da geometria PEDESTAL, para concentrações similares ou inferiores de Tm^{3+}.

Tabela 4.11 – Dados comparativos de amplificação óptica em 800 nm, baseados em fibras ópticas e guia canal dopadas com Tm^{3+} e Tm^{3+}/Yb^{3+}.

Composição	Concentração do Dopante Túlio - Tm	Dimensões do guia		Ganho (dB)	Potência		Perda (dB/m)	Ref.
		Diâmetro ou Largura	Comprimento		Sinal (μW)	Bombeio (mW)		
Fibra ZBLAN-P (Fluorzirconato)	500 ppm	10 μm	6,5 m	~ 22 (806 nm)	<10	340 (790 nm)	0,2	[18]
Fibra de Sílica dopada (GeO_2-Al_2O_3)	40 ppm	1,7 μm	4,0 m	~ 37 (810 nm)	100	5×10^3 (1064 nm)	0,1	[11]
Fibra de Sílica dopada (GeO_2-Al_2O_3)	1000 ppm	5 μm	11,0 m	~ 11 (840 nm)	32×10^{-3}	300 (1064 nm)	0,4	[21]
Fibra de Sílica dopada (GeO_2-P_2O_5-Al_2O_3)	~$2x10^{25}$ at/cm^3 Yb (2:1)	19 μm	3,25 m	~ 6,5 (800 nm)	N/I	350 (980 nm)	1,0	[22]
Fibra de Sílica dopada (GeO_2-Al_2O_3)	400 ppm Yb (2:1)	13 μm	15 m	6,0 (806 nm)	N/I	350 (980 nm)	0,5	[20]
Guia canal em vidro NMAG	$1x10^{26}$ at/cm^3 Yb – N/I	N/I	2,2 cm	3,47 (810 nm)	N/I	457 (980 nm)	42	[24]
Fibra ZBLAN+PbF_2	800 ppm	3,5 μm	3 m	22 (806 nm)	<10	50 (780 nm)	< 0,1	[23]
PEDESTAL GP-T8Y	$1,2x10^{26}$ at/cm^3 Yb (~8:1)	30 μm	0,5 cm	~ 7 (805 nm)	1	~70 (980 nm)	500	Este trabalho
PEDESTAL GP-TY10A	$3,9x10^{25}$ at/m^3 Yb (~3,5:1)	30 μm	0,5 cm	~ 11 (805 nm)	1	~70 (980 nm)	500	Este trabalho

Fonte: Autor – N/I (Não informado)

5 Conclusões

O trabalho em questão mostrou a possibilidade de produção de guias de onda por meio de filmes finos de GeO_2-PbO codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} a partir da técnica de RF Magnetron Sputtering. Além disso, para a produção de guias sobre lâmina de silício, que atuassem como dispositivo integrado, verificou-se a necessidade de um bom conhecimento das etapas de processo envolvidas em microeletrônica, a fim de que problemas provenientes do processo possam ser controlados, ou até mesmo evitados. A rugosidade de superfície dos guias do tipo PEDESTAL, por exemplo, só pôde ser atenuada após a escolha de um novo procedimento, que se baseou na otimização do processo de corrosão. Isso nos permitiu obter menores perdas por propagação que conduziram a obtenção de bons resultados de ganho óptico.

A técnica de deposição física por Sputtering seguida do tratamento térmico dos filmes possibilitou a incorporação dos íons de TRs na forma iônica trivalente, o que pôde ser confirmado após a realização de medidas de emissão dos filmes finos produzidos. Medidas de ganho óptico mostraram que é possível obter amplificação de sinal comparável ao que foi observado na literatura, para fibras ópticas, podendo chegar a um ganho óptico de ~13,5 dB/cm para o comprimento de onda de 805 nm (Tm^{3+}: $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$), quando excitados em 980 nm (Yb^{3+}: $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$), em guia com largura de 30 µm e potência de bombeio estimada dentro do mesmo de ~75 mW. Essa amplificação só foi possível devido à interação eficiente entre os íons Tm^{3+} e Yb^{3+}, a partir da transferência de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+}, já que o íons de Yb^{3+} apresentam uma alta seção de choque de absorção em 980 nm e são ótimos doares de energia. Resultados na literatura dessa natureza são normalmente encontrados para fibras ópticas; referente a materiais com aplicações como dispositivos amplificadores integrados para operação na 1° janela de telecomunicações foi reportado somente um estudo em vidros à base de germanato com ganho inferior (~1,6 dB/cm) ao obtido neste trabalho, para potência de bombeio maior.

Através da técnica de co-sputtering foi possível também produzir filmes metálicos que, após a realização de tratamento térmico adequado, geraram NPs metálicas de ouro e prata. Após observações da morfologia das NPs de ouro, por

meio de técnica de microscopia eletrônica, verificamos a possibilidade de construção de guias plasmônicos.

Guias contendo NPs de ouro foram produzidos por meio de metodologia adequada que permitiu a nucleação das NPs (tamanho médio de 20 nm) e um ganho 22 dB/cm em 805 nm, portanto, 2 vezes superior ao ganho do mesmo guia sem NPs (30 μm de largura). Tal aumento é decorrente do aumento do campo local das NPs situadas nas vizinhanças dos íons de TRs. Não há resultados similares

Simulações foram realizadas e contribuíram para melhor entendimento dos guias do tipo PEDESTAL. No caso das simulações dos modos propagados, pudemos concluir que, mesmo para os menores guias produzidos, o comportamento multímodo ainda era observado. Já no caso das simulações de ganho óptico, foi verificada a importância não somente da geometria dos guias, mas também de todos os parâmetros utilizados na simulação. A escolha correta das potências de sinal e de bombeio é essencial para que se observe o máximo ganho possível. As simulações demonstraram que existe um limiar de potência de bombeio para que seja observada a amplificação de sinal, pois essa potência deve ser capaz de promover a inversão de população entre o nível fundamental e o nível que irá gerar a emissão necessária para a amplificação. Tal fato foi observado nas amostras produzidas com NPs de ouro, onde foram necessárias maiores potências para atingir a saturação.

Por fim, concluímos que os guias de onda de GeO_2-PbO na estrutura PEDESTAL codopados com Tm^{3+}/Yb^{3+} com e sem NPs de ouro representam uma eficiente alternativa para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos e optoeletrônicos, na criação de dispositivos amplificadores integrados para operação na 1° janela de telecomunicações; mostrou-se também a possibilidade de aplicação na área da 3° janela de telecomunicações, operando nas bandas S (short) ou L (long). O presente trabalho é bastante promissor para novas pesquisas que tenham como objetivo o desenvolvimento de guias plasmônicos que façam uso do material e procedimentos empregados.

6 Referências Bibliográficas

[1] A. A. Souto, D. B. Cavalcanti, and R. P. Martins, **Um Plano Nacional Para Banda Larga - O BRASIL EM ALTA VELOCIDADE**, Ministério das Comunicações - Governo Federal, 2011.

[2] J. J. Penninkhof, **Erbium and Thulium doped planar amplifier materials**, Master Degree Report at AMOLF-FON, 2002.

[3] S. Aozasa, H. Masuda, M. Shimizu, and M. Yamada, **Highly Efficient S-Band Thulium-Doped Fiber Amplifier Employing High-Thulium-Concentration Doping Technique**, *J. Light. Technol.*, vol. 25, pp. 2108–2114, 2007.

[4] S. Aozasa, H. Masuda, and M. Shimizu, **S-Band Thulium-Doped Fiber Amplifier Employing High Thulium Concentration Doping Technique**, *J. Light. Technol.*, vol. 24, pp. 3842–3848, 2006.

[5] S. Y. Seo, J. H. Shin, B. S. Bae, N. Park, J. J. Penninkhof, and A. Polman, **Erbium-thulium interaction in broadband infrared luminescent silicon-rich silicon oxide**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 20, pp. 3445–3447, 2003.

[6] P. Urquhart, ***Advances in Optical Amplifiers*.** Rijeka, Croatia: InTech, 2011.

[7] Coherent®, **Thulium-Doped Fiber & Pulsed Thulium Fiber Laser Subsystems**, *Disponível em: http://www.coherent.com/products/?1727/ Thulium-Doped - Acessado em: 05-01-2013.*

[8] S. W. Harun, A. Halder, M. C. Paul, S. M. M. Ali, N. Saidin, S. S. A. Damanhuri, H. Ahmad, S. Das, M. Pal, and S. K. Bhadra, **Ytterbium-sensitized thulium-doped f iber laser with a single-mode output operating at 1 900-nm region**, *Chinese Opt. Lett.*, vol. 10, p. 101401, 2012.

[9] Y. Tang, Y. Yang, and J. Xu, **High Power Tm3+-Doped Fiber Lasers Tuned by a Variable Reflective Output Coupler**, *Res. Lett. Opt.*, vol. 2008, p. ID 919403, 2008.

[10] T. S. McComb, R. A. Sims, C. C. C. Willis, P. Kadwani, V. Sudesh, L. Shah, and M. Richardson, **High-power widely tunable thulium fiber lasers**, *Appl. Opt.*, vol. 49, pp. 6236–6242, 2010.

[11] P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, and W. Blanc, **Thulium-doped silica fibers with enhanced 3H4 level lifetime: modelling the devices for 800-820 nm band**, *Proceedings of SPIE*, vol. 64, no. 3, p. 78430A–78430A–9, 2010.

[12] P. Peterka, I. Kasik, A. Dhar, B. Dussardier, and W. Blanc, **Theoretical modeling of fiber laser at 810 nm based on thulium-doped silica fibers with enhanced 3H4 level lifetime**, *Opt. Express*, vol. 19, pp. 2773–2781, 2011.

[13] K. van Dalfsen, S. Aravazhi, C. Grivas, S. M. García-Blanco, and M. Pollnau, **Thulium channel waveguide laser in a monoclinic double tungstate with 70% slope efficiency**, *Opt. Lett.*, vol. 37, pp. 887–889, 2012.

[14] F. J. Duarte, ***Tunable Laser Applications***, 2nd ed. CRC Press, 2008.

[15] B. Bourliaguet, F. Émond, S. Mohrdiek, A.-C. Jacob-Poulin, P.-Y. Cortès, and J. Lauzon, **Thulium-doped fibre amplifier using 1055 nm laser diode pumping configuration**, *Electron. Lett.*, vol. 38, no. 10, p. 447, 2002.

[16] S. S.-H. Yam, Y. Akasaka, Y. Kubota, H. Inoue, and K. Parameswaran, **Novel pumping schemes for fluoride-based thulium-doped fiber amplifier at 690 and 1050 nm (or 1400 nm)**, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 17, no. 5, pp. 1001–1003, 2005.

[17] B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, and G. Monnom, **Improvement of the Tm3+:3H4 level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 353, no. 29, pp. 2767–2773, 2007.

[18] J. N. Carter, R. G. Smart, A. C. Tropper, D. C. Hanna, S. F. Carter, and D. Szebesta, **Theoretical and experimental investigation of a resonantly pumped thulium doped fluorozirconate fiber amplifier at around 810 nm**, *J. Light. Technol.*, vol. 9, no. 11, pp. 1548–1553, 1991.

[19] P. Peterka, W. Blanc, B. Dussardier, D. Simpson, G. Baxter, C. Republic, P. Valrose, and O. Technology, **Estimation of energy transfer parameters in thulium- and ytterbium-doped silica fibers**, *Proceedings of SPIE*, vol. 7138, pp. 1–6, 2008.

[20] P. R. Watekar, S. Ju, and W. T. Han, **800-nm upconversion emission in Yb-sensitized Tm-doped optical fiber**, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, no. 15, pp. 1609–1611, 2006.

[21] P. R. Watekar, S. Ju, and W. T. Han, **A Nd-YAG laser-pumped Tm-doped silica glass optical fiber amplifier at 840 nm**, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 18, no. 15, pp. 1651–1653, 2006.

[22] P. R. Watekar, S. Ju, and W.-T. Han, **A Novel 800 nm Double-Clad Optical Fiber Amplifier with 980 nm Pumping**, *Optical Amplifiers and Their Applications/Coherent Optical Technologies and Applications*, p. OMC5, 2006.

[23] R. D. T. Lauder, J. N. Carter, D. C. Hanna, A. C. Tropper, H. M. Pask, S. T. Davey, and D. Szebesta, **Efficient amplification in the first telecommunications window**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 161, pp. 274–276, 1993.

[24] D. Yang, J. Zhang, E. Y.-B. Pun, and H. Lin, **K[sup +]−Na[sup +] ion-exchanged sodium magnesium aluminum germanate glass waveguide amplifier operating in the first telecommunications window**, *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 11, p. 116101, 2010.

[25] P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karasek, and B. Dussardier, **Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers**, *Opt. Quantum Electron.*, vol. 36, no. 1–3, pp. 201–212, 2004.

[26] J. Chang, Q. Wang, G. Peng, X. Zhang, Z. Liu, S. Ding, Z. Liu, S. Zhang, and G. Wang, **Gain improvement by internal laser cavity in Tm(3+)Yb(3+)-co-doped tellurite fiber amplifier pumped by 980-nm laser**, *Opt. Express*, vol. 14, no. 19, pp. 8535–8539, 2006.

[27] C. Jiang and L. Jin, **Modeling erbium–thulium-co-doped fiber amplifier for 1400–1650 nm band**, *Appl. Phys. B*, vol. 94, no. 4, pp. 609–621, Feb. 2009.

[28] D. A. Simpson and G. Baxter, **Spectroscopy of Thulium Doped Silica Glass**, *Sch. Electr. Eng.*, vol. Doctor of , p. 181, 2007.

[29] K.-S. Lim, P. Babu, C. K. Jayasankar, S. Lee, V.-T. Pham, and H.-J. Seo, **Optical spectroscopy of thulium-doped oxyfluoroborate glass**, *J. Alloys Compd.*, vol. 385, no. 1–2, pp. 12–18, 2004.

[30] J. . Bonar, M. V. . Vermelho, A. . McLaughlin, P. V. . Marques, J. . Aitchison, J. . Martins-Filho, A. . Bezerra, A. S. . Gomes, and C. . de Araujo, **Blue light emission in thulium doped silica-on-silicon waveguides**, *Opt. Commun.*, vol. 141, no. 3–4, pp. 137–140, 1997.

[31] G. Burnham, **Tunable High Pulsed Energy Blue Fiber Laser**, *NAVAIR Public Release 2012-113 - Agiltron Inc. - Disponível em: http://www.virtualacquisition showcase.com/document/1637/briefing - Acessado em: 25-01-2013*.

[32] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, and E. Tondello, **Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look**, *Cordination Chem. Rev.*, vol. 250, pp. 1294–1314, 2006.

[33] L. Novotny and B. Hecht, ***Principles of Nano-Optics*.** United Kingdom: Cambridge University Press, 2006.

[34] P. N. Prasad, ***Nanophotonics*.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[35] K. E. Lipinska-Kalita, D. M. Krol, R. J. Hemley, G. Mariotto, P. E. Kalita, and Y. Ohki, **Synthesis and characterization of metal-dielectric composites with copper nanoparticles embedded in a glass matrix: A multitechnique approach**, *J. Appl. Physics2*, vol. 98, p. 054301, 2005.

[36] G. Fu, W. Cai, C. Kan, C. Li, and L. Zhang, **Controllable optical properties of Au/SiO2 nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 36, 2003.

[37] Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. D. Fatti, F. Vallée, and C. Flytzanis, **Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 1712, 1999.

[38] T. A. A. de Assumpção, **Desenvolvimento de técnica para nucleação de nanopartículas metálicas em vidros de germanato dopados com íons de túlio para aplicações em dispositivos fotônicos**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.

[39] U. Jumpei and T. Setsuhisa, **Surface plasmon excited fluorescence of Er3+-Doped Y2O3 thin film fabricated by Pulsed Laser Deposition**, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 1, p. 012005, 2009.

[40] T. A. A. de Assumpção, **Caracterização de amostras de germanato dopadas com túlio**, Monografia (Graduação), Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2007.

[41] M. E. Camilo, **Produção e caracterização de amostras vítreas de germanato dopadas com íons de túlio, érbio e itérbio para uso em displays coloridos**, Monografia (Gradução), Faculdade de Tecnologia de São Paulo, 2011.

[42] T. A. A. de Assumpção, D. M. Da Silva, L. R. P. Kassab, J. R. Martinelli, and C. B. De Araújo, **Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in Tm3+/Yb3+ codoped PbO-GeO2 glasses**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2465–2467, 2010.

[43] T. A. A. Assumpção, L. R. P. Kassab, A. S. L. Gomes, C. B. Araújo, and N. U. Wetter, **Influence of the heat treatment on the nucleation of silver nanoparticles in Tm3+ doped PbO-GeO2 glasses**, *Appl. Phys. B*, vol. 103, no. 1, pp. 165–169, 2010.

[44] V. D. del Cacho, **Produção e caracterização de guias de onda de Telureto e Germanato para aplicações em Optoeletrônica**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.

[45] D. M. da Silva, **Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em Filmes Finos e Vidros de Óxido de Metal Pesado dopados com Er3+ e Yb3+ e contendo Nanopartículas Metálicas para aplicações em dispositivos Fotônicos**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2013.

[46] D. O. de Carvalho, **Desenvolvimento de processos de fabricação de dispositivos óptico integrados em tecnologia de silício para aplicação em sensoriamento**, Tese (Doutorado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2012.

[47] G. Della Valle, R. Osellame, N. Chiodo, S. Taccheo, G. Cerullo, P. Laporta, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, and D. Kopf, **C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing**, *Opt. Express*, vol. 13, pp. 5976–5982, 2005.

[48] D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, M. Olivero, T. B. N. Lemos, D. V. da Silva, and A. S. L. Gomes, **Er3+ doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses**, *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 33, pp. 1902–1906, 2011.

[49] D. Munoz-Martin, J. Gonzalo, J. M. Fernández-Navarro, J. Siegel, and C. N. Afonso, **Influence of surface effects on the performance of lead–niobium–germanate optical waveguides**, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, pp. 1111–1114, 2007.

[50] V. D. del Cacho, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, A. L. Siarkowski, and N. I. Morimoto, **PbO–GeO2 rib waveguides for photonic applications**, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. S434–S437, 2011.

[51] L. P. Naranjo, C. B. de Araújo, O. L. Malta, P. A. S. Cruz, and L. R. P. Kassab, **Enhancement of Pr3+ luminescence in PbO–GeO2 glasses containing silver nanoparticles**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 241914, 2005.

[52] D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, S. R. Lüthi, C. B. de Araújo, A. S. L. Gomes, and M. J. V. Bell, **Frequency upconversion in Er[sup 3+] doped PbO–GeO[sub 2] glasses containing metallic nanoparticles**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 8, p. 081913, 2007.

[53] L. R. P. Kassab, D. S. da Silva, R. de Almeida, and C. B. de Araújo, **Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu[sup 3+] doped GeO[sub 2]–Bi[sub 2]O[sub 3] glasses**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 10, p. 101912, 2009.

[54] F. A. Bomfim, J. R. Martinelli, L. R. P. Kassab, T. A. A. Assumpção, and C. B. de Araújo, I**nfrared-to-visible upconversion in Yb3+/Er3+ co-doped PbO–GeO2 glass with silver nanoparticles**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 44–49, pp. 2598–2601, 2010.

[55] D. S. Da Silva, T. a a De Assumpção, L. R. P. Kassab, and C. B. De Araújo, **Frequency upconversion in Nd3+ doped PbO-GeO2 glasses containing silver nanoparticles**, *J. Alloys Compd.*, vol. 586, pp. 2012–2015, 2014.

[56] M. E. Camilo, T. a a Assumpção, D. M. Da Silva, D. S. Da Silva, L. R. P. Kassab, and C. B. De Araújo, **Influence of silver nanoparticles on the**

infrared-to-visible frequency upconversion in Tm3/Er3/Yb3 doped GeO 2-PbO glass, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, 2013.

[57] M. E. Camilo, E. D. O. Silva, T. A. A. de Assumpção, L. R. P. Kassab, and C. B. de Araújo, **White light generation in Tm3+/Ho3+/Yb3+ doped PbO-GeO2 glasses excited at 980 nm**, *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 163515, 2013.

[58] M. E. Camilo, E. de O. Silva, L. R. P. Kassab, J. A. M. Garcia, and C. B. de Araújo, **White light generation controlled by changing the concentration of silver nanoparticles hosted by Ho3+/Tm3+/Yb3+ doped GeO2–PbO glasses**, *J. Alloys Compd.*, vol. 644, pp. 155–158, 2015.

[59] L. A. Gómez, F. E. P. dos Santos, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, L. R. P. Kassab, and W. G. Hora, **Near-infrared third-order nonlinearity of PbO–GeO[sub 2] films containing Cu and Cu[sub 2]O nanoparticles**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 14, p. 141916, 2008.

[60] C. B. de Araújo, T. R. Oliveira, E. L. Falcão-Filho, D. M. Silva, and L. R. P. Kassab, **Nonlinear optical properties of PbO–GeO2 films containing gold nanoparticles**, *J. Lumin.*, vol. 133, pp. 180–183, 2013.

[61] L. De Boni, E. C. Barbano, T. A. A. de Assumpção, L. Misoguti, L. R. P. Kassab, and S. C. Zilio, **Femtosecond third-order nonlinear spectra of lead-germanium oxide glasses containing silver nanoparticles**,*Opt. Express*, vol. 20, no. 6, p. 6844, 2012.

[62] D. Mariano da Silva, L. R. P. Kassab, A. L. Siarkowski, and C. B. De Araújo, **Influence of gold nanoparticles on the 1 . 53 μm waveguides**, *Opt. Express*, vol. 22, no. 13, pp. 180–183, 2014.

[63] T. A. A. Assumpção, D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, and C. B. de Araújo, **Frequency upconversion luminescence from Yb[sup +3]–Tm[sup +3] codoped PbO–GeO[sub 2] glasses containing silver nanoparticles**, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 063522, 2009.

[64] J. Siegel, J. M. Fernández-Navarro, A. García-Navarro, V. Diez-Blanco, O. Sanz, J. Solis, F. Vega, and J. Armengol, **Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the**

critical self-focusing threshold, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 12, pp. 1–3, 2005.

[65] C. Gunn, **CMOS Photonics for High-Speed Interconnects**, *IEEE Micro*, vol. 26, no. 2, 2006.

[66] B. Analui, D. Guckenberger, D. Kucharski, and A. Narasimha, **A fully integrated 20-Gb/s optoelectronic transceiver implemented in a standard 0.13-um CMOS SOI technology**, in *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 2006, vol. 41, no. 12, pp. 2945–2955.

[67] S. Assefa, F. Xia, and Y. A. Vlasov, **Reinventing germanium avalanche photodetector for nanophotonic on-chip optical interconnects**, *Nature*, vol. 464, no. 7285, pp. 80–84, 2010.

[68] S. Assefa et. al. **A 90nm CMOS integrated Nano-Photonics technology for 25Gbps WDM optical communications applications**, in *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, 2012.

[69] B. Koch et. al. **A 4x12.5 Gb/s CWDM Si photonics link using integrated hybrid silicon lasers**, *CLEO 2011 - Laser Sci. to Photonic Appl.*, p. CThP5, 2011.

[70] A. Alduino et. al. **Demonstration of a High Speed 4-Channel Integrated Silicon Photonics WDM Link with Hybrid Silicon Lasers**, *Integrated Photonics Research, Silicon and Nanophotonics and Photonics in Switching*, p. PDIWI5, 2010.

[71] Y. A. Vlasov, **Silicon Integrated Nanophotonics**, *IBM Thomas J. Watson Research Centre* - 2012. *Disponível em: http://researcher.watson.ibm.com/ researcher/view_group.php?id=2757 - Acessado em: 19-04-2015*.

[72] Sheehan, **Questions and Answers with Mario Paniccia**, *SPIE Professional* - 2011. *Disponível em: http://spie.org/x48944.xml - Acessado em: 12-07-2014*.

[73] S. Koehl, A. Liu, and M. Paniccia, I**ntegrated Silicon Photonics: Harnessing the Data Explosion**, *OPN March 2011 - Disponível em: http://www.osa-opn.org/home/articles/volume_22/issue_3/features/integrated_silicon_photonics_harnessing_the_data/#.VTe01yFViko - Acessado em: 22-04-2015*.

[74] S. I. Najafi, ***Introduction to Glass Integrated Optics***. Artech House on Demand, 1992.

[75] D. O. de Carvalho, **Estudo e desenvolvimento de guias de onda arrow, com camadas anti-ressonantes de a-SiC:H e TiO**, Dissertação (Mestrdo), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2008.

[76] J. Cheng, W. Zhang, Q. Zhou, Y. Wang, Y. Huang, and J. Peng, **Single polarization transmission in pedestal-supported silicon waveguides**, *Opt. Lett.*, vol. 36, no. 10, p. 1797, 2011.

[77] K. Okamoto, ***Fundamentals of Optical Waveguides***, 2nd ed. London: Elsevier, 2006.

[78] L. R. P. Kassab, T. A. A. De Assumpção, P. Czaja, E. Gondek, and K. J. Plucinski, **PbO-GeO2 rare earth doped glasses with silver nanoparticles as materials for IR laser triggers**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 23, pp. 1122–1125, 2012.

[79] E. Lallier, **Rare-earth-doped glass and LiNbO_3 waveguide lasers and optical amplifiers**, *Appl. Opt.*, vol. 31, no. 25, p. 5276, 1992.

[80] R. J. Deri, E. Kapon, and L. M. Schiavone, **Scattering in Low-loss GaAs/GaAlAs rib waveguides**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 11, pp. 789–791, 1987.

[81] R. Swanepoel, **Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon**, *J. Phys. E.*, vol. 16, no. 12, pp. 1214–1222, 1983.

[82] W. G. Quirino, **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β-dicetonatos de Terras-Raras**, Tese (Doutorado),Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro - PUC-RIO, 2007.

[83] S. Dong, S. Zhao, L. Shi, S. Zhan, G. Zheng, and Y. Li, **Broadband Er:Tm co-doped silica fiber amplifier for DWDM application**, *Proceeding of SPIE*, vol. 5623, pp. 1037–1043, 2005.

[84] B. M. Walsh, N. P. Barnes, D. J. Reichle, and S. Jiang, **Optical properties of Tm3+ ions in alkali germanate glass**, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 50–51, pp. 5344–5352, 2006.

[85] B. M. Walsh, ***Judd-Ofelt theory: principles and practices***, *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing (Online Book)*, p. 403-433, Springer. 2006.

[86] R. Jacobs and M. Weber, **Dependence of the 4F3/2 - 4I11/2 induced-emission cross section for Nd3+ on glass composition**, *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 12, no. 2, p. 102, 1976.

[87] W. T. Carnall, P. R. Fields, and K. Rajnak, **Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II. Pm3+, Sm3+, Eu3+, Gd3+, Tb3+, Dy3+, and Ho3+**, *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 10, p. 4412, 1968.

[88] D. E. McCumber, **Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra**, *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. A954–A957, 1964.

[89] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, and M. L. Brongersma, **Plasmonics for extreme light concentration and manipulation**, *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 193–204, 2010.

[90] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, and A. A. G. Requicha, **Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides**, *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 229–232, 2003.

[91] M. L. Brongersma and V. M. Shalaev, **Applied physics. The case for plasmonics**, *Science*, vol. 328, no. 5977, pp. 440–1, 2010.

[92] P. Berini, **Long-range surface plasmon polaritons**, *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1, no. 3, p. 484, 2009.

[93] A. Degiron, P. Berini, and D. R. Smith, **Guiding Light with Long-Range Plasmons**, *Opt. Photonics News*, vol. 19, pp. 28–34, 2008.

[94] T. Hayakawa, S. T. Selvan, and M. Nogami, **Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu[sup 3+]-doped SiO[sub 2] glass**, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 11, p. 1513, 1999.

[95] C. Noguez, **Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, 2007.

[96] M. Meier and A. Wokaun, **Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization**, *Opt. Lett.*, vol. 8, no. 11, p. 581, 1983.

[97] M. E. Camilo, **Produção de Interferômetros de Mach-Zehnder utilizando guia de onda do tipo PEDESTAL e filmes finos de Bi2O3O-WO3-TeO2 para aplicações em sensores ópticos integrados**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2014.

[98] Y. Okamura, S. Yoshinaka, and S. Yamamoto, **Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method**, *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 23, p. 3892, 1983.

[99] N. Daldosso, M. Melchiorri, F. Riboli, M. Girardini, G. Pucker, M. Crivellari, P. Bellutti, A. Lui, and L. Pavesi, **Comparison among various Si3N4 waveguide geometries grown within a CMOS fabrication pilot line**, *J. Light. Technol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1734–1740, 2004.

[100] S. Franssila, ***Introduction to Microfabrication***, 1st ed. Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[101] R. P. H. Chang, **Hydrogen plasma etching of semiconductors and their oxides**, *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 1, p. 45, 1982.

[102] H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, and J. Fluitman, **A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology**, *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, no. 1, pp. 14–28, 1996.

[103] I. L. Berry III, C. Waldfried, D. Roh, S. Luo, D. Mattson, J. DeLuca, and O. Escorcia, **Photoresist strip challenges for advanced lithography at 20nm technology node and beyond**, *Proceedings of SPIE*, vol. 8328, p. 83280J–1, 2012.

[104] P. Peterka, I. Kašík, V. Matějec, W. Blanc, B. Faure, B. Dussardier, G. Monnom, and V. Kubeček, **Thulium-doped silica-based optical fibers for cladding-pumped fiber amplifiers**, *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 30, pp. 174–176, 2007.

[105] S. Dong, S. Zhao, L. Shi, S. Zhan, G. Zheng, and Y. Li, **Broadband Er:Tm co-doped silica fiber amplifier for DWDM application**, *Proceedings of SPIE*, vol. 5623, pp. 1037–1043, 2005.

[106] Y. Sun, X. Jiang, Y. Hao, J. Yang, and M. Wang, **Calculation of the coupling coefficients for spatial waveguides using the field matching method**, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 10, no. 9. p. 095305, 2008.

[107] C. Floridia, M. T. Carvalho, S. R. Lüthi, and A. S. L. Gomes, **Modeling the distributed gain of single--(1050 or 1410 nm) and dual-wavelength--(800 + 1050 nm or 800 + 1410 nm) pumped thulium-doped fiber amplifiers**, *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 17, pp. 1983–1985, 2004.

[108] V. D. del Cacho, **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2005.

APÊNDICE A - Publicações de trabalho no período do doutorado

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Alvarado, Maria Elisia Armas; Alayo, Marco Isaías; Kassab, Luciana Reyes Pires. Production and Characterization of Tm3+/Yb3+ codoped Pedestal-type PbO-GeO2 Waveguides. Canadian Journal of Physics (Print), v. 92, p. 597-601, 2014.

Alvarado, Maria Elisia Armas; Pelegrini, M. V.; Pereyra, I.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Kassab, L. R. P.; Alayo, M. I. . Fabrication and Characterization of Aluminum Nitride Pedestal-type Optical Waveguide. Canadian Journal of Physics (Print), v. 92, p. 951-954, 2014.

Assumpção, Thiago Alexandre Alves, D. M. da Silva, V. D. Del Cacho, L. R. P. Kassab, M. I. Alayo. Production and characterization of Tm^{3+}/Yb^{3+} codoped waveguides based on PbO–GeO_2 thin films. Journal of Alloys and Compounds, v. 586, p. S368-S372, 2014.

Camilo, M.E.; Kassab, L.R.P.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Cacho, V.D.D.; Alayo, M.I. Fabrication and characterization of Pedestal optical waveguides using TeO2-WO3-Bi2O3 thin film as core layer. Thin Solid Films, v. 571, p. 225-229, 2014.

D. S. da Silva; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; KASSAB, L. R. P.; Araújo, C. B. - Frequency upconversion in Nd^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 586, p. S516-S519, 2014.

Kassab, L. R. P.; Kassab, L. R. P.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Camilo M. E.; Myronchuk, G. L. Laser stimulated light reflection for TeO2-WO3-Bi2O3 thin films with incorporated Si nanoparticles. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 376, p. 90-93, 2013.

Kassab, L. R. P.; Camilo M. E.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Silva, E. O.; Kassab, L. R. P.; Araujo, C. B. White light generation in Tm3+/Ho3+/Yb3+ doped PbO-GeO2 glasses excited at 980-nm. Journal of Applied Physics, v. 114, p. 163515, 2013.

Camilo, Mauricio E.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Da Silva, Davinson M.; Da Silva, Diego S.; Kassab, Luciana R. P.; De Arau'jo, Cid B. Influence of silver nanoparticles on the infrared-to-visible frequency upconversion in Tm3+/Er3+/Yb3+ doped GeO2-PbO glass. Journal of Applied Physics, v. 113, p. 153507, 2013.

De Araujo, Cid Bartolomeu; Silvério Da Silva, Diego; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Kassab, Luciana Reyes Pires; Mariano Da Silva, Davinson. Enhanced Optical Properties of Germanate and Tellurite Glasses Containing Metal or Semiconductor Nanoparticles. The Scientific World Journal, v. 2013, p. 1-13, 2013.

KASSAB, L. R. P.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Czja, P.; Gondek, E.; Plucinski, K.J. - PbO-GeO_2 rare earth doped glasses with silver nanoparticles as materials for IR laser triggers. Journal of Materials Science. Materials in Electronics, v. 23, p. 1122-1125, 2012.

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Silva, D. M.; Camilo E. M.; KASSAB, L. R. P.; Gomes A. S. L.; Araujo, C. B.; Wetter, N. U. - Frequency upconversion properties of TeO2-ZnO glasses doped with Tm3+ containing silver nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 536, p. S504-S506, 2012.

De Boni, L.; Barbaro, E. C.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Misoguti, L.; KASSAB, L. R. P.; Zilio, S. C. - Femtosecond third-order nonlinear spectra of lead-germanium oxide glasses containing silver nanoparticles. Optics Express, v. 20, p. 6844-6850, 2012.

Campos, V. P. P.; KASSAB, L. R. P.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; da Silva, D. S.; Araújo. - Infrared-to-visible upconversion emission in Er3+doped TeO2-WO3-Bi2O3 glasses with silver nanoparticles. Journal of Applied Physics, v. 112, p. 063519, 2012.

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; KASSAB, L. R. P.; Gomes, A. S. L.; Araújo, C. B.; Wetter, N. U. - Influence of heat-treatment on the nucleation of silver nanoparticles in Tm3+ doped PbO-GeO2 glasses. Applied Physics B, Lasers and Optics (Print), v. 103, p. 165-169, 2011.

KASSAB, L. R. P.; Freitas L. F.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Silva, D. M.; Araújo, C. B. - Frequency upconversion luminescence properties of Ag:TeO2-ZnO nanocomposites codoped with Yb3+ and Tm3+ ions. Applied Physics. B, Lasers and Optics (Print), v. 104, p. 1029-1034, 2011.

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Silva, D. M.; KASSAB, L. R. P.; Martinelli, J. R.; Araújo, C. B. - Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in Tm3+/Yb3+ codoped PbO-GeO2 glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, p. 2465-2467, 2010.

Bonfim Junior, F. A.; Martinelli, J. R.; KASSAB, L. R. P.; Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Araújo, C. B. - Infrared to visible upconversion in Yb3+/Er3+ co-doped PbO-GeO2 glasses with silver nanoparticles. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 356, p. 2598-2601, 2010.

DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS EM CONGRESSOS

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Alvarado, Maria Elisia Armas; Alayo, Marco Isaías; Kassab, Luciana Reyes Pires. Production and Characterization of Tm3+/Yb3+ codoped Pedestal-type PbO-GeO2 Waveguides.In: 25th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors, 2013, Toronto – Canada. Annals of 25th International Conference on Amorphous and Nano-crystalline Semiconductors, 2013.

Assumpção, Thiago Alexandre Alves; Silva, D. M.; Cacho, V. D.; KASSAB, L. R. P. Production and characterization of Tm3+/Yb3+ codoped waveguides based on PbO-GeO2 films. In: 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2012, Moscou - Russia. Annals of 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2012.