FRANCISCO ARAÚJO BOMFIM JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS DE
GERMANATO CODOPADOS COM Er^{3+} E Yb^{3+} CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS NO
INFRAVERMELHO**

São Paulo

2016

FRANCISCO ARAÚJO BOMFIM JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS DE
GERMANATO CODOPADOS COM Er^{3+} E Yb^{3+} CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS NO
INFRAVERMELHO**

**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

FRANCISCO ARAÚJO BOMFIM JÚNIOR

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS DE
GERMANATO CODOPADOS COM Er^{3+} E Yb^{3+} CONTENDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS NO
INFRAVERMELHO**

**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

2016

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, 02 de Setembro de 2016

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catlogação-na-publicação

Bomfim Júnior, Francisco Araújo

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS DE GERMANATO CODOPADOS COM Er³⁺ E Yb³⁺ CONTENDO NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS NO INFRAVERMELHO / F. A. Bomfim Júnior -- versão corr. -- São Paulo, 2016. 174 p.

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

1.Fotônica 2.guias de onda 3.filmes finos 4.érbio 5.nanopartículas metálicas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

À toda a minha família, irmão, tios e
tias, em especial, a minha mãe.

“Qualquer árvore que queira tocar os céus precisa ter raízes tão profundas a ponto de tocar os infernos”

C. G. Jung

AGRADECIMENTOS

À toda a minha família e amigos, pela amizade, companheirismo, suporte e paciência.

À Prof^a. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab da FATEC-SP, pela orientação, confiança e apoio irrestrito em todos os momentos do doutorado.

Ao Prof. Prof. Dr. Sebastião Gomes do Santos Filho do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI), pela colaboração, permitindo o acesso aos laboratórios e equipamentos do LSI.

Ao técnico de laboratório (LSI), Me. Ricardo Rangel, pelas discussões, sugestões e execução na fabricação do novo guia de onda que elimina a necessidade de cromo.

Ao Prof. Dr. Marco Isaías Alayo pela colaboração, nos auxiliando na pesquisa e na utilização do Laboratório de Microeletrônica (LME).

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, Abrão e Silvano, do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da FATEC, pela ajuda na confecção dos alvos.

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.

Aos amigos e doutores Davinson Mariano, Thiago Assumpção, Diego Silvério e Vanessa Del Cacho, pela amizade e pelo auxílio nas etapas de processo e medições realizadas.

À FATEC-SP, pelo espaço cedido através do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) e Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM).

Ao INCT-Fotônica do CNPq pela compra de materiais de consumo e permanente usados na realização deste trabalho.

Não poderia deixar de agradecer também os amigos que fiz no LTMFO ao 2005. São eles: Augusto, Carlos, Cesar, Fabricio, Giordano, Leonardo, Renata, René, Ricardo, Windson e também aos alunos de IC do Curso de Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos e do curso de Materiais da FATEC-SP.

À memória e homenagem do prof. Dr. José Roberto Martinelli, pela orientação durante o mestrado, amizade e lição de vida.

RESUMO

O presente trabalho apresenta a produção e a investigação das propriedades ópticas de guias de onda vítreos baseados no sistema PbO-GeO_2 , codopados com íons de érbio e itérbio e contendo nanopartículas metálicas de ouro e prata, para aplicações como dispositivos fotônicos na terceira janela de telecomunicações (1530 nm). Os guias de onda foram obtidos por meio de processos convencionais utilizados em microeletrônica usando a técnica RF Magnetron Sputtering para deposição do material sobre uma estrutura do tipo PEDESTAL. Os primeiros guias produzidos apresentaram irregularidades laterais próximas ao núcleo que contribuíram para o aumento das perdas. Mudanças no processo de fabricação como a diminuição da espessura da máscara de cromo usada para a corrosão do SiO_2 , etapa adicional para a corrosão e a diminuição da espessura do guia de onda proporcionaram redução das perdas por propagação e aumento do ganho óptico em ~50% estimado em 6,0 dB/cm, em 1530 nm, para um guia de onda de 80 μm de largura. Entretanto, as dificuldades para medir guias com menores larguras levaram-nos a produzir guia de onda PEDESTAL utilizando SiO_2 como máscara de corrosão do silício que permitiram redução significativa das irregularidades lateral; neste caso foi possível medir a perda e o ganho em guias com largura de até 1 μm . Acrescenta-se que guias de 6 μm tiveram aumento do ganho em 50% na presença de nanopartículas de ouro, atingindo 7,5 dB/cm para potência de bombeamento de 60 mW, portanto inferior à utilizada para o caso do guia sem nanopartículas de ouro, cuja saturação do ganho ocorreu em 100 mW. Guias com nanopartículas de prata foram também produzidos, obtendo-se ganho máximo de 4,0 dB/cm para um guia de 80 μm . Os resultados obtidos nos guias de onda PbO-GeO_2 codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} são promissores e mostram possibilidade de aplicação dos guias de onda como amplificadores ópticos na terceira janela de telecomunicações.

Palavras-chave: Fotônica, guias de onda, filmes finos, érbio, nanopartículas metálicas.

ABSTRACT

This work presents the production and investigation of optical properties of erbium and ytterbium ions codoped PbO-GeO₂ waveguides, containing metallic nanoparticles (NPs), for applications as photonic devices in the third window Telecommunications (1530 nm). The waveguides were obtained by microelectronics conventional processes and by RF Magnetron Sputtering technique using a pedestal type structure. The first pedestal waveguides presented irregularities, in the lateral region, that contributed to the propagations losses enhancement. Changes in the fabrication process, as the decrease of the chromium used for SiO₂ corrosion, additional step for the etching and decrease of the waveguide thickness provided reduction of the propagation losses and enhancement of the optical gain of about 50%; so we obtained 6.0 dB/ cm, at 1530 nm, for 80 μ m waveguide width. The difficulty to measure waveguides with smaller width lead us to develop PEDESTAL waveguides using SiO₂ as silicon mask for corrosion enabled the decrease of the roughness nearby the core. In this case it was possible to measure propagation losses and gain for waveguides width of 1 μ m. It was obtained enhancement of 50 % for the waveguides with 6 μ m width in the presence of gold NPs and the result was 7.5 dB/cm at 60 mW pumping power; for the case of the waveguide without gold NPs gain saturation occurred at 100 mW. Waveguides with silver NPs were also produced and the maximum gain was of 4.0 dB/cm for 80 μ m. These results show the possibility of using Er³⁺ and Yb³⁺ codoped PbO-GeO₂ pedestal type waveguides as optical amplifiers in the third telecommunications window.

Keywords: Photonics, waveguides, thin films, erbium, metallic nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 – Guia de onda óptico fabricado sobre o substrato de Al_2O_3. A fluorescência verde está associada ao processo de conversão ascendente [57].</i>	30
<i>Figura 2.2 – Ilustração de um dispositivo fotônico integrado contendo um EDWA e lasers [69].</i>	32
<i>Figura 2.3 – Diagrama esquemático do funcionamento de um processador que combina dispositivos ópticos e eletrônicos no mesmo chip.</i>	33
<i>Figura 2.4 – Estrutura básica e perfil de índice de refração de um guia de onda [61].</i>	34
<i>Figura 2.5 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo degrau (a) e índice gradual (b), confinamento lateral: “raisedstrip” (c), canal (d), RIB (e) e PEDESTAL (f) [48].</i>	35
<i>Figura 2.6 – Guia de onda planar (slab).</i>	40
<i>Figura 2.7 – Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM).</i>	41
<i>Figura 2.8 – Diagrama do vetor de onda.</i>	43
<i>Figura 2.9 – Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência [71].</i>	44
<i>Figura 2.10 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. (a) Campo evanescente isolado e (b) buffer insuficiente, ocorrendo absorção pelo substrato.</i>	46
<i>Figura 2.11 – Níveis de energia para a fibra dopada com érbio quando o bombeio é de (a) 1480 nm (dois níveis) e (b) de 980 (três níveis).</i>	50
<i>Figura 2.12 – Diagrama de energia dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} e os mecanismos de CAF para vidros codopados com Er^{3+}/Yb^{3+}. As linhas sólidas indicam o comprimento de onda de bombeio, as transições de CAF, e as transições radiativas, respectivamente. As linhas pontilhadas e em azul estão relacionadas aos processos de transferência de energia e a relaxação não radiativa, respectivamente.</i>	55
<i>Figura 2.13 – Ganho óptico de um EDWA baseado em Al_2O_3 [80].</i>	57

<i>Figura 2.14 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado Er^{3+}-Yb^{3+}. As setas indicam as transições incluídas nas equações de taxas para os cálculos [82].</i>	60
<i>Figura 2.15 – 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.</i>	64
<i>Figura 2.16 – Condição de ressonância função da razão do parâmetro razão de aspecto a/b da partícula, onde a e b são o comprimento e o diâmetro da partícula, respectivamente.</i>	66
<i>Figura 2.17 – (a) Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo. (b) Imagem de microscopia de campo escuro de NPs de prata produzida pela Sigma-Aldrich [96].</i>	70
<i>Figura 2.18 – Espectro de Absorção de NPs de prata (a) e ouro (b) com diferentes tamanhos [98, 99]</i>	71
<i>Figura 2.19 – (a) Efeito de nanopartículas cúbica na posição das bandas de absorção dos plasmons de superfície. (b) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata [99].</i>	72
<i>Fonte: Nanocomposix, 2016.</i>	72
<i>Figura 2.20 – Dependência da RPS com o meio [93].</i>	72
<i>Figura 2.21 – (a) taxa de fluorescência de uma molécula orientada verticalmente próxima a uma NP metálica em função da distância partícula-molécula (z) normalizada pela taxa na ausência da NP (γ_{em0}). O aumento máximo de fluorescência ocorre a uma distância $z \approx 5nm$. Para distâncias menores a fluorescência é reduzida [83, 101]. (b) Aumento da emissão espontânea de uma fonte dipolar em uma MDM slab em função do comprimento de onda de emissão. A fonte dipolar está no centro do gap e sua oscilação é normal às interfaces. A medida que a distância entre gaps diminui, o fator de aumento F_p aumenta rapidamente [83].</i>	74

<i>Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de produção do alvo cerâmico.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 3.2 – 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) [52].</i>	<i>78</i>
<i>Figura 3.3 – Etapas de fabricação do guia de onda GP com cromo.</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.4 – Etapas de um processo de litografia óptica.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 3.5 – Layout das máscaras utilizadas para a definição dos guias de onda GP: (a) guia de onda com cromo e (b) guia de onda sem cromo [53].</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.6 – Aspecto do plasma e bainha em um reator de RIE.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3.7 – Reator de corrosão por plasma RIE do LME.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.8 – Etapas de fabricação do guia de onda GP- C sem cromo.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 3.9 – Reator de corrosão por plasma RIE do LSI.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 3.10 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 3.11 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC- SP.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 3.12 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 3.13 – Posicionamento dos "pellets" de érbio sobre o alvo de itérbio para a codopagem do filme fino. Os parâmetros utilizados na co-deposição são mostrados na tabela 4.4.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 3.14 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura [48].</i>	<i>98</i>
<i>Figura 3.15 – Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.16 – Espectro de reflectância do óxido de silício obtidos por meio do espectrômetro NanoCalc-XR, Ocean Optics.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 3.17 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato mais filme fino.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 3.18 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 μm de espessura.</i>	<i>103</i>
<i>Figura 3.19 – Arranjo experimental usado para o acoplamento do laser no guia de onda e realização das medidas de perdas por propagação e obtenção das imagens dos perfis de campo próximo.</i>	<i>107</i>

<i>Figura 3.20 – Fotografia do arranjo utilizado para determinação das características ópticas.</i>	108
<i>Figura 3.21 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.</i>	108
<i>Figura 3.22 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda.</i>	109
<i>Figura 3.23 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de ganho óptico.</i>	110
<i>Figura 4.1 – Espectro de RBS experimental e simulado, e análise de PIXE (Inserção) da amostra GPB.</i>	114
<i>Figura 4.2 – Espectro de RBS experimental e simulado, e análise de PIXE (Inserção) da amostra GPC-1P6.</i>	114
<i>Figura 4.3 – Demonstração da região de maior concentração de plasma do sistema de RF sputtering da Fatec.</i>	115
<i>Figura 4.4 – Espectro de transmissão óptica das amostras GPB (a) e GPC (b) sem nanopartículas.</i>	116
<i>Figura 4.5 – Medidas de índice de refração (a) e coeficiente de absorção óptica (b) do filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopado com Er^{3+} e Yb^{3+} nas regiões do visível e do infravermelho próximo.</i>	117
<i>Figura 4.6 – Imagem de MEV da estrutura pedestal antes da deposição do núcleo, evidenciando os resíduos de cromo da amostra GPB.</i>	118
<i>Figura 4.7 – Microscopia óptica dos Guias de onda GPA (a) e (b) detalhe do guia de onda.</i>	119
<i>Figura 4.8 – Microscopia óptica dos Guias de onda GPB (a) e (b) detalhe do guia de onda.</i>	119
<i>Figura 4.9 – Imagens de MEV dos Guias de onda GPA [79].</i>	120
<i>Figura 4.10 – (a) Imagens de MEV dos Guias de onda GPB (b) em vista frontal do guia de 5 μm e altura de núcleo de 390 nm.</i>	120
<i>Figura 4.11 – Imagens de MEV dos Guias de onda GPB de 5 μm.</i>	121
<i>Fig. 4.12 – Perdas por propagação dos guias GPB para guias de onda de 5 a 100 μm comparados com o guia GPA [79].</i>	122
<i>Figura 4.13 – Perfil de campo próximo dos guias de onda GPB em 1068 nm para guias de 80 μm.</i>	123

<i>Figura 4.14 – Perfil de campo próximo simulado para os guias pedestais GPA [79].....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.15 – Perfil de campo próximo simulado para os guias pedestais GPB [79].....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.16 – Ganho óptico do guia GPB, em 1530 nm (1 μW), em função da potência de bombeio, em 980 nm, para guia de onda de diversas larguras do núcleo com altura de 390 nm para um guia de 1,0 cm. ...</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.17 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência na saída da fibra (eixo inferior) e da estimada no guia de onda (eixo superior) do tipo pedestal GPB-3P6 para diferentes larguras e núcleo com altura de 390 nm.....</i>	<i>126</i>
<i>Figura. 4.18 – Ganho interno, em 1530nm, para os guias GPA e GPB [79]. .</i>	<i>128</i>
<i>Figura 4.19 – imagem de microscopia óptica do guia GPC com guias de 1 a 10 μm e também um guia de 80 μm.</i>	<i>129</i>
<i>Figura 4.20 – Vista superior da estrutura do pedestal após a oxidação, para produção do guia GPC obtida por MEV.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.21 – Vista superior da estrutura do pedestal após a oxidação, para um guia de 2,0μm para produção do guia GPC.</i>	<i>131</i>
<i>Figura 4.22 – Vista da estrutura do pedestal após a oxidação para produção do guia GPC.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.23 – Anisotropia: O parâmetro x representa a corrosão máxima superficial e h representa a profundidade da corrosão.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.24 – Vista superior do guia GPC-1P6 (esquerda) e GPC-2P6 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).</i>	<i>133</i>
<i>Figura 4.25 – Vista superior do guia GPC-3P6 (esquerda) e GPC-1P12 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).</i>	<i>134</i>
<i>Figura 4.26 – Vista frontal do guia GPC-1P6 (esquerda) e GPC-2P6 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).</i>	<i>134</i>
<i>Figura 4.27 – Vista frontal do guia GPC-3P6 (esquerda) e GPC-1P12 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).</i>	<i>135</i>
<i>Figura 4.28 – Perdas por propagação dos guias GPC para guias de onda de 1 a 80 μm.....</i>	<i>137</i>

<i>Tabela 4.29 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 de larguras de 1, 6 e 80 μm.</i>	138
<i>Figura 4.30 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-1P6.</i>	139
<i>Figura 4.31 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-2P6.</i>	139
<i>Figura 4.32 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-1P12.</i>	140
<i>Figura 4.33 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeamento para o guia GPC- 3P6.</i>	140
<i>Figura 4.34 – Espectro de transmissão óptica das amostras GPAu1, GPAu2 e do filme GP codopado com Yb^{3+} e Er^{3+}.</i>	143
<i>Figura 4.35 – Espectro de transmissão óptica dos filmes GPC-1P6 (a) e GPC-2P6 (b) com ouro. (c) espectro de absorção óptica evidenciando a banda de ressonância plasmônica do ouro.</i>	144
<i>Figura 4.36 – Ilustração do guia de onda contendo camada de ouro.</i>	144
<i>Figura 4.37 – Representação esquemática da nucleação de NPs.</i>	145
<i>Figura 4.38 – Micrografias do filme GPC co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ contendo NPs de ouro depositado por 5 min. O inset mostra a difração de elétrons.</i>	146
<i>Figura 4.39 – Histograma da amostra GPC contendo NPs de ouro.</i>	146
<i>Figura 4.40 – Imagens de AFM do guia GPC.</i>	147
<i>Figura 4.41 – Imagem de AFM da superfície superior do guia GPC com ouro.</i>	147
<i>Figura 4.42 – Perdas por propagação dos guias de onda GPC com Au.</i>	148
<i>Figura 4.43 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P6 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.</i>	150
<i>Figura 4.44 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P12 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.</i>	150
<i>Figura 4.45 – Ganho óptico, em 1530nm, para os guias GPC-2P6 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.</i>	151
<i>Figura 4.47 – Transmitância óptica do filme GP com prata.</i>	154

<i>Figura 4.48 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-1P6 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.</i>	155
<i>Figura 4.49 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-2P6 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.</i>	155
<i>Figura 4.50 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-1P12 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.</i>	156
<i>Figura 4.52 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P6 com prata em função da potência de excitação na ponta da fibra.....</i>	158
<i>Figura 4.53 – Ganho óptico, em 1530nm, para os guias GPC-1P12 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.....</i>	158
<i>Figura 4.54 – Ganho óptico em função da inversão da população.</i>	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Ganhos de alguns EDWAs de diferentes hospedeiros e técnicas de fabricação.	29
Tabela 2.2 – Parâmetros das Equações de Maxwell (SI).	37
Tabela 2.3 – Atenuação dos íons metálicos e OH [74].	47
Tabela 3.2 – Parâmetros do processo de deposição de cromo.	82
Tabela 3.3 – Parâmetros do processo de corrosão por plasma.	88
Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados na corrosão do silício.	92
Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados na oxidação térmica do silício.	93
Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na produção dos filmes finos GP e dos co-dopantes Yb e Er.	112
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes e as espessuras obtidas. A potência do alvo GP e do dopante foram, respectivamente, 60 e 20 W.	112
Tabela 4.3 - Composição dos filmes GP estudados neste trabalho, obtidas por Fluorescência de Raios X (EDX).	113
Tabela 4.4 - Concentração de terra-raras para as diferentes amostras produzidas e a razão entre os íons Yb e Er.	115
Tabela 4.5 - Dimensões dos guias GPC determinadas por MEV.	136
Tabela 4.6 – Parâmetros do processo de deposição de NPs de ouro para os diferentes filmes e guias de onda.	142
Tabela 4.7 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 com ouro de larguras de 1, 6 e 80 μm	149
Tabela 4.8 – Comparação entre os ganhos ópticos dos guias de onda GPC com ouro e sem ouro.	151
Tabela 4.9 – Parâmetros do processo de deposição de NPs de prata para os diferentes filmes e guias de onda.	153
Tabela 4.10 – Dimensões dos guias de onda GPC com prata.	156
Tabela 4.11 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 com prata, com larguras de 1, 6 e 80 μm	157

Tabela 4.11 – Seção de choque de absorção e emissão do Er^{3+} utilizadas para o cálculo teórico do ganho máximo.....	159
Tabela 4.12 – Comparação dos guias de onda amplificadoras encontrados na literatura.	161

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CCD	Charged Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)
CVD	Deposição química à vapor
DC	Corrente contínua
DI	Deionizada
DMSO	Dimetilsulfóxido
DWDM	Dense Wavelength Division Multiplexing
EDFA	Fibras ópticas dopadas com érbio
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDWA	Erbium Doped Waveguide Amplifier
FATEC-SP	Faculdade de tecnologia de são Paulo
GP	GeO ₂ -PbO
GPB	Guia de onda GeO ₂ -PbO produzido utilizando cromo como máscara de corrosão
GPC	Guia de onda GeO ₂ -PbO produzido utilizando óxido de silício como máscara de corrosão
IFUSP	Instituto de Física da universidade de são Paulo
LME	Laboratório de microeletrônica
LPCVD	Deposição química em fase vapor a baixas pressões
LSI	Laboratório de sistemas integráveis
LTMFO	Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOS	Metal -óxido semicondutor
NA	Abertura numérica
NPs	Nanopartículas

PECVD	Deposição química à vapor assistida por plasma
PIXE	Emissão de Raios-X induzida por íons
PVD	Deposição física à vapor
RF	Rádio frequência
RIE	Reactive Ion Etching
S(q)	Fator de estrutura
TE	Transferência de energia
TRs	Terras-raras
UNESP	Universidade estadual paulista
USP	Universidade de são Paulo
UV	Ultravioleta
WDM	Wavelength division multiplexing

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{ij}	Taxa radiativa entre os níveis i e j
A_w	Área da seção transversal do guia de onda
α_E	atenuação por espalhamento
β_i	Coeficiente de propagação
B	Densidade de fluxo magnético
C_{cr}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de érbio e itérbio
C_{up}	Coeficiente de conversão ascendente
C_{14}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}
C	Constante que representa a probabilidade de uma transição ocorrer
C_{cr}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de érbio e itérbio
C_{up}	Coeficiente de conversão ascendente
C_{14}	Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}
c	Velocidade da luz no vácuo
D	Campo de deslocamento
E	Campo elétrico
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
ϵ	Permissividade elétrica do meio
H	Campo magnético
J	Densidade de corrente
ρ	Densidade de carga
γ	coeficiente de atenuação
θ	Ângulo de propagação no guia
n_0	Índice de refração linear do revestimento
$N_i(z)$	Valor médio da densidade de população no i -ésimo nível
λ	Comprimento de onda
K	Coeficiente de extinção
M	Polarização magnética

μ	Permeabilidade magnética no meio
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
$\vec{k}$	vetor de onda
ω	Frequência angular
$\hbar$	Constante reduzida de Planck
m_e^*	Massa efetiva do elétron
m_h^*	Massa efetiva do buraco
$\vec{r}$	Vetor posição.
v_p	Velocidade da luz no meio
ΔE	Deslocamento do gap da banda com respeito ao valor típico bulk
n_0	Índice de refração linear do núcleo
$\emptyset$	Ângulo de incidência no guia
Δ	Diferença relativa entre os índices de refração n_1 e n_0
∇	Operador Nabla
ρ	Constante de decaimento transversal
σ_{abs}	Seção de choque de absorção
σ_{em}	Seção de choque de emissão
σ_{exc}	Seção de choque de excitação
$\sigma_{aij/eij}(\nu_{p,s})$	Seções de choque de absorção/emissão dos íons de Er^{3+}/Yb^{3+} entre os níveis i e j nas frequências bombeamento e do sinal
P_{12}	Probabilidade de ocorrer absorção
P'_{21}	Probabilidade de ocorrer emissão estimulada
P_{21}	Probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea
P_{abs}	Potência perdida por absorção
P_{ASE}	Potência óptica da amplificação de emissão espontânea
P_{est}	Potência óptica da emissão estimulada
P_p	Potência no comprimento de onda do bombeamento
P_{p0}	Potência de entrada no comprimento de onda do bombeamento
P_s	Potência no comprimento de onda do sinal

P_{s0}	Potência de entrada no comprimento de onda do sinal
P_{sinal}	Potência do sinal de entrada
s	Índice de refração do substrato
$\psi_p(x, y)$	Perfis de intensidade normalizados do bombeamento
$\psi_s(x, y)$	Perfis de intensidade normalizados do sinal
τ_{ij}	Tempo de vida entre os níveis i e j
W_H	Dimensão horizontal na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado
W_V	Dimensão vertical na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado
T_s	transmitância do substrato
ν_p	Frequência do bombeamento
ν_s	Frequência do sinal
Γ_p	Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeamento
Γ_s	Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do sinal
T_M	Valores de máximo de transmitância
T_m	Valores de mínimo de transmitância
W_{ij}	Taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeamento

SUMÁRIO

1. Introdução	21
2. Revisão Bibliográfica	27
2.1. Estado da arte	27
2.2. Óptica integrada	30
2.3. Guias de onda.....	33
2.4. Equações Básicas para o guiamento planar	36
2.5. Perdas em guias de onda	45
2.6. Guias de Onda Amplificadoras Dopadas com Érbio.....	49
2.6.1. Princípio de Operação	49
2.6.2. Parâmetros e Propriedades dos amplificadores	51
2.6.3. Determinação das Seções de Choque de Absorção e Emissão.....	57
2.6.4. Teoria da amplificação óptica	58
2.6.5. Equações de propagação	63
2.7. Plasmônica	63
2.7.1. Propriedades ópticas dos metais nobres	65
2.7.2. Efeito na emissão luminescente	73
2.8. Determinação da espessura e constantes ópticas.....	101
3. Materiais e Métodos	77
3.1. Produção dos alvos para deposição dos Filmes Finos.....	77
3.2. Processos de fabricação dos guias de onda pedestais com cromo	78
3.2.1. Limpeza de lâminas	80
3.2.2. Oxidação térmica úmida	81
3.2.3. Deposição de cromo como máscara de corrosão.....	82
3.2.4. Definição da região dos guias	82
3.2.5. Corrosão do cromo.....	85
3.2.6. Corrosão do óxido por plasma tipo RIE.....	86

3.2.7. Remoção da máscara de corrosão de cromo.....	88
3.3. Processos de fabricação dos pedestais sem cromo	88
3.3.1. Limpeza da Lâmina	90
3.3.2. Oxidação Térmica Seca	90
3.3.3. Litografia óptica	90
3.3.4. Corrosão Úmida do Óxido	91
3.3.5. Corrosão do Si por Reactive Ion Etching (RIE).....	91
3.3.6. Remoção do Fotorresiste	93
3.3.7. Oxidação térmica úmida do Si	93
3.4. Deposição dos filmes finos e guia de onda	93
3.5. Técnicas de caracterização	97
3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	97
3.5.2. Microscopia eletrônica de Transmissão.....	98
3.5.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)	98
3.5.4. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutheford (RBS) e Espectrometria de Emissão de Raio X induzida por Proton (PIXE)	99
3.5.5. Espectrometria de Transmitância no VIS-NIR.....	100
3.5.6. Medida de espessura por reflectometria	101
3.5.7. Caracterização Óptica dos Guias.....	106
4. Resultados e Discussões	111
4.1. Deposição dos filmes finos $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	111
4.2. Produção e Caracterização de guias de onda PEDESTAL com cromo	117
4.3. Produção e Caracterização de guias de onda PEDESTAL sem cromo	128
4.4. Produção e caracterização dos guias de onda com nanopartículas.	141
4.4.1. Deposição de Filmes do filme de Au sobre o guia GPC.....	141
4.4.2. Deposição de Filmes do filme de Ag sobre o guia GPC.....	152
4.4.1. Ganho máximo	159
5. CONCLUSÕES	163
6. Referências Bibliográficas.....	165

7. APÊNDICE A – Publicações de trabalho no período do doutorado 174

7.1. PUBLICAÇÕES EM PERÍODICOS..... 174

7.2. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS EM CONGRESSO 174

1. Introdução

Atualmente, em torno de 95% das transmissões em longas distâncias dependem de fibras ópticas. Entretanto, para que haja a comunicação a longas distâncias são necessários repetidores de sinal ou amplificadores ópticos, com o objetivo de vencer atenuação introduzida por impurezas e limites físicos presentes no núcleo da fibra.

Os primeiros amplificadores desenvolvidos na década de 80 eram tipo eletroópticos, ou seja, o sinal óptico era convertido para o domínio eletrônico, amplificado, e posteriormente convertido para o domínio óptico. Existiam vários inconvenientes no uso de tais dispositivos, dentre eles, o atraso gerado pelo circuito eletrônico, a amplificação de apenas um único comprimento de onda (λ) e o seu alto custo de implementação.

No final da década de 80 tais inconvenientes foram vencidos com o desenvolvimento dos os chamados EDFAs (do Inglês: *Erbium Doped Fiber Amplifier - Guias de Onda amplificadores dopadas com érbio*), a partir de processos inteiramente ópticos baseado na emissão estimulada, que ocorre devido à presença do íon érbio na fibra óptica que compõe o amplificador. O érbio presente na fibra é o meio responsável pelo ganho, e quando excitado pelos fótons de 980 nm, ocorre a amplificação na faixa de 1528 nm a 1605 nm, conhecida como a terceira janela de telecomunicações.

Associado com o desenvolvimento dos EDFA's e utilizando-se em conjunto um WDM (Wavelength Division Multiplexing – Multiplexação por Divisão de Comprimento de Onda), a densidade de dados transmitida por segundo aumentou exponencialmente, permitindo, por exemplo, a transmissão de até dez mil chamadas telefônicas simultâneas [1]. Recentemente, a empresa Ekinops, em parceria com a France Telecom, utilizando amplificadores híbridos do tipo Raman/Érbio, estabeleceu o recorde mundial em transmissão de dados, com 38,4 Tbps (Terabits por segundo) cobrindo uma distância de 762 km [2].

O grande desenvolvimento dos amplificadores ópticos só foi possível a partir do uso de terras-raras, principalmente o praseodímio, érbio, e mais recentemente, o túlio, que podem ser empregadas nas diferentes janelas de transmissão. O túlio possui emissão correspondente a primeira janela de telecomunicações, além de emissões na terceira janela (1450 e 1700-1900 nm). A sua utilização é concentrada, principalmente, na primeira janela [3, 4]. Por outro lado, para aplicações na segunda janela (em 1530 nm), utiliza-se principalmente o praseodímio.

Para transmissão de dados em longas distâncias, por exemplo, intercontinentais, são utilizados os dispositivos dopados com érbio, operando na terceira janela. A emissão do érbio nessa janela, correspondendo a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, permite a amplificação do sinal óptico na região em que se observa a menor atenuação nas fibras ópticas de sílica [5-7].

Apesar de todo avanço trazido pelos EDFAs e WDMs, o uso de tais equipamentos requer lentes, prismas, espelhos e detectores de dimensões consideráveis, além disso, são susceptíveis às vibrações, um grande problema quando se trata de óptica. Por estas razões se introduziu a ideia de Óptica Integrada (OI), onde se trata de dar um novo conceito à condução da luz através de dispositivos e componentes de dimensões reduzidas [8, 9].

A óptica integrada inicia-se como uma linha de pesquisa aplicada ao final dos anos 60. Inicialmente, a intenção era desenvolver dispositivo óptico de maneira análoga aos circuitos integrados da eletrônica convencional. Mas, na atualidade os avanços da óptica integrada constituem a base de uma nova geração de dispositivos optoeletrônicos que poderão substituir a tecnologia de semicondutores, por suas diversas vantagens, como por exemplo, a velocidade de resposta.

O maior desafio que enfrenta hoje a óptica integrada consiste em fabricar dispositivos multifuncionais para o processamento, armazenamento de dados e transmissão de informação na faixa das telecomunicações ópticas. Estes componentes devem operar independentemente do sistema empregado para acoplar as fibras ópticas.

Em consonância com o desenvolvimento da OI, o campo da plasmônica tem se mostrado promissor, evidenciado a partir de inúmeros estudos relacionados com interação da luz com nanopartículas metálicas (NPs). Em vários desses estudos, os resultados têm-se mostrado animadores, como por exemplo, o aumento da luminescência dos íons de terras-raras na região do visível e do ganho óptico na região do infravermelho obtidos em guias de onda contendo NPs de ouro, reportados, inclusive, pelo nosso grupo de trabalho [6, 10-15].

O campo da plasmônica é vasto e possui diversas outras aplicações práticas, tais como, marcadores biológicos, nanoesferas para tratamento de câncer e diversas aplicações em fotônica [16-20].

Vários estudos relacionados aos efeitos das NPs na luminescência de íons de terras-raras, mais especificamente o érbio, foram reportados na literatura [11, 21-23], mostrando que existem diversas propriedades bastante promissoras para aplicações fotônicas. Dentre as várias aplicações podemos citar, sensores ópticos de temperatura, já que os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ estão termicamente acoplados [24, 25]. Foi também reportado o aumento na eficiência do nível $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , responsável pela emissão e amplificação óptica na 3ª janela de telecomunicações [26, 27].

Entre os efeitos que podem influenciar a emissão dos íons de terras-raras, estão a transferência de energia das NPs para os íons de terras-raras, aumento do campo local nas proximidades das partículas metálicas. Normalmente, a distância entre as NPs metálicas e os íons de terras-raras deve ser adequada para que isto ocorra. Para Prasad [20], a distâncias superiores 5 nm (aproximadamente) possibilitando o aumento da luminescência dos íons de terras-raras e uma diminuição da luminescência para distâncias inferiores [28].

Mesmo com a presença de NPs, o íon de Er^{3+} ainda é considerado um meio emissor de baixa eficiência, uma vez que possui baixa seção de choque de absorção de luz no comprimento de onda de 980 nm. Por este motivo é introduzido o íon Yb^{3+} que possui alta seção de choque de absorção nessa

região do espectro e um mecanismo eficiente de transferência de energia Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$) $\rightarrow \text{Er}^{3+}$ ($^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) [13, 29, 30].

Outra vantagem da co-dopagem é que com uma pequena quantidade de íons aceitadores (Er^{3+}) consegue-se melhorar as características do laser apenas aumentando a quantidade de íons doadores (Yb^{3+}). Essas melhorias podem ser significativas, fazendo com que uma matriz codopada com baixa concentração de érbio tenha uma eficiência laser superior a uma matriz dopada apenas com um elemento de terra-rara mesmo com maiores concentrações [31, 32].

Recentemente, resultados provenientes dos efeitos plasmônicos devido ao tamanho reduzido das NPs em vidros germanato codopados com érbio e itérbio foram reportados a partir dos resultados do Mestrado do aluno do presente trabalho de doutorado [15, 21], inclusive sendo citada revista Nature Photonics [23], demonstrando que os efeitos promissores da plasmônica podem ser aplicados com a finalidade de aumentar ainda mais a eficiência de sistemas lasers baseados na transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$.

As matrizes de germanato utilizadas para a produção dos guias de onda apresentam baixas energias de fônon, de aproximadamente 700 cm^{-1} , inferiores aos silicatos e boratos, contribuindo dessa forma, para diminuir a probabilidade da ocorrência de processos não radiativos [14, 33, 34]. Também apresentam índice de refração próximos a 2,0, larga janela de transmissão, desde o visível até o infravermelho médio. Além disso, são considerados ótimos hospedeiro para os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [14,15] e para a nucleação de nanopartículas de prata e ouro, como mostrado por estudos anteriores do nosso grupo de trabalho [14, 21, 22, 35-37].

A presente pesquisa tem como objetivo principal o desenvolvimento de guias de onda codopadas com érbio e itérbio, contendo NPs metálicas, com o intuito de produzir amplificação óptica na terceira janela de telecomunicações. Para atingir tal objetivo os guias de onda $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com e sem

ouro, do tipo PEDESTAL foram produzidos a partir da técnica de deposição por sputtering.

Os guias de ondas do tipo pedestal com as características requeridas foram produzidos e caracterizados no Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (LTMFO – FATEC-SP), em parceria com o Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e o Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As caracterizações ópticas passivas e ativas, dentre elas, perdas por propagação e determinação do ganho, medidas de absorção no visível e infravermelho e de emissão óptica foram realizadas no LTMFO. Da mesma forma, o perfil e rugosidade dos guias foram caracterizados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no LTMFO.

Foram otimizados os processos de produção de guias de onda pedestal que permitiram obter resultados melhores para o guiamento na terceira janela de telecomunicação. Apesar dos bons resultados obtidos com o guia de onda produzido com máscara de cromo, um novo procedimento foi usado fazendo uso de uma rota inédita, que eliminou a máscara de cromo. Os estudos das estruturas obtidas a partir dos dois procedimentos são discutidos e comparados com a literatura e com trabalhos anteriores do nosso grupo de trabalho.

A estrutura da tese é apresentada da seguinte forma:

O Capítulo 2.1 aborda o estado da arte mostrando a produção de vidros com nanopartículas metálicas para aplicações em fônica e as guias de onda fabricadas pelo nosso grupo de trabalho juntamente com publicações da literatura pertinente.

A partir do Capítulo 2.2 apresenta uma revisão bibliográfica pertinente ao desenvolvimento da óptica integrada, os conceitos teóricos do guiamento e os processos de fabricação dos guias de onda. Além disso, os aspectos relacionados com a teoria fundamental sobre terras-raras, principalmente,

itérbio e érbio são desenvolvidas. As equações que fundamentam o ganho também são introduzidas, assim como os aspectos que influenciam na sua obtenção e maximização. Por fim, um resumo pertinente a plasmônica é apresentado de forma resumida.

No capítulo 3 é apresentado o procedimento experimental para a produção dos guias de onda, desde confecção dos alvos, deposição do filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem ouro. Na sequência, as etapas de produção dos guias de onda são mostradas e explicadas de forma detalhada. E por fim, a técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as características dos filmes e dos guias são apresentadas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões dos filmes de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro e prata, com base nas caracterizações ópticas passivas e ativas dos filmes e guias produzidos, além da influência dos diferentes processos de produção dos guias de onda PEDESTAL e suas influências sobre o guiamento óptico. Também são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos guias de onda nanoestruturados.

E no último capítulo, capítulo 5, são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras do trabalho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Estado da arte

Desde o início da década de 90 diversos grupos de pesquisa têm se esforçado na obtenção de guias de onda dopados com érbio. A obtenção desses guias é possível a partir de diversas técnicas utilizadas nos processos de microeletrônica, dentre elas podemos citar, CVD, RF sputtering, corrosão por plasma, implantação iônica, além de técnicas híbridas, envolvendo suputtering com CVD e sol-gel [6, 38-45]. Além dessas, diversas outras técnicas são reportadas na literatura, tais como, nanolitografia, feixe de íons focalizado irradiação por laser de femtosegundos, radiação ultravioleta, técnicas assistidas por feixes de elétrons e raio X, os quais apresentam vantagens específicas em cada um dos casos. Entretanto, para todas as técnicas empregadas, a luz é guiada no meio de maior índice de refração (core), envolta por um material de menor índice de refração (cladding) [46, 47].

A técnica de RF sputtering utilizada no presente trabalho é uma das técnicas mais utilizadas na fabricação de guias de onda, na qual é possível a deposição de filmes compósitos de diversos metais e óxidos, propiciando filmes com boa homogeneidade de superfície. Tais características são fundamentais quando se deseja controlar o tamanho de NPs e diminuir as perdas durante o guiamento.

Na literatura existem poucas publicações acerca de guias de onda de óxidos de metais pesados; a maioria refere-se a trabalhos do nosso grupo. Em um desses trabalhos, foram estudadas as características dos filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ em guias de onda do tipo RIB depositados por RF sputtering [48, 49]. Foram reportados também na literatura, os estudos da deposição de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO-BaO-ZnO-K}_2\text{O}$ por meio de laser de femtosegundo, operando em 248 nm [50], e as baixas perdas ópticas em filmes de GeO_2 produzidos por sputtering. Além desses filmes, guias de onda de $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ dopados por Tm^{3+} foram produzidos por troca iônica, com ganho de 0,48 dB/cm em 1482 nm [51].

Estudos posteriores desenvolvidos por D.M da Silva mostraram a amplificação em sistemas de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, observando um ganho de 3,0 dB/cm e 4,0 dB/cm em 1530 nm para guias de onda do tipo RIB , e PEDESTAL, respectivamente [52]. No mesmo estudo, foi observado o aumento de 100% no ganho em guias de onda do tipo RIB contendo NPs de ouro. No mesmo trabalho foram apresentados resultados da técnica de escrita direta a laser de femtosegundos em vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ dopados com Er^{3+} , com ganho de 2,7 dB/cm em 1530 nm. T. A. A. Assumpção, em sua Tese de Doutorado, produziu guias de onda de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, observando um ganho de 13,5 dB/cm e 21 dB/cm em 800nm (primeira janela de telecomunicações), na ausência de ouro e com ouro, respectivamente [53].

Estudos desenvolvidos em vidro (bulk) pelo nosso grupo de trabalho também mostraram um aumento significativo da luminescência de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopados com Pr^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Nd^{3+} e tridopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ pela introdução de nanopartículas de prata e ouro [15, 37, 54-56]. Esses resultados motivaram o presente estudo que faz uso da mesma matriz de germanato (PbO-GeO_2).

Na literatura encontramos uma série de estudos referentes a guias de onda codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ utilizando outras matrizes para aplicações na terceira janela de telecomunicações. Recentemente, ganhos de amplificação de até 30 dB foram obtidos, tornando os EDWAs (erbium doped waveguide amplifier) extremamente atrativos para aplicações em telecomunicações. Protótipos de EDWA operando a uma taxa de 10Gpbs (Gigabit por segundo) foram desenvolvidos, mostrando que o conceito de EDWA era bastante promissor, tendo a performance necessária para ser efetivamente utilizados como pré-amplificadores, amplificadores de linha e amplificadores de potência [43].

As propriedades de EDWA de maior sucesso e reconhecimento são comparadas na Tabela 2.1; primeiro EDWA mostrado na tabela e desenvolvido em 1994 por Hattori et al. exibe um alto ganho de 27 dB (bombeado a 261 mW). O substrato era de silício tipo P dopado com uma pequena concentração

de érbio ($N_{Er}=0,64 \cdot 10^{26}$ átomos/m³); entretanto, o tamanho do amplificador era de quase 50 cm.

Tabela 2.1 – Ganhos de alguns EDWAs de diferentes hospedeiros e técnicas de fabricação.

Tecnologia de fabricação	Material hospedeiro	Ganho (dB)	Ref.
Troca iônica	Vidros de fosfato	16 (120 mW)	[57]
	Vidros de silicato	9 (120 mW)	[57]
Sputtering	Silicato de sódio	10 (120 mW)	[57]
Escrita a laser	Vidros de teluretos	4,7	[58]
Sputtering	Vidros de germanato	4,0 (100 mW)	[52]
Implantação iônica	Al ₂ O ₃	2,3 (9 mW)	[59]
RIE	SiO ₂	27 (268 mW)	[60]

Fonte: O Autor.

Somente três anos depois, Shmulovitz et al. apresentaram um amplificador ainda mais avançado baseado em silicato de sódio, com ganho em unidade de comprimento era de 4,2 dB/cm quando bombeado por um laser de 120 mW [57]. Resultado semelhante foi demonstrado por Yan et. al. [57] no vidro de fosfato, mas a potência de bombeio era de apenas 21 mW. Ambos os guias eram caracterizados por um grande confinamento modal e alta concentração de íons de Er³⁺.

Outro EDWA com resultado significativo foi desenvolvido por Van Den Hoven et. al. [59]. O amplificador era baseado num substrato de Al₂O₃ e bombeado por um laser 9 mW em 1480 nm, proporcionando um ganho de rede 2,3 dB. Uma interessante característica desse amplificador era o seu formato em espiral que cobria uma área de 1 mm² e comprimento de 4 cm. Este provavelmente era o menor amplificador óptico fabricado até então. A Figura 2.1 mostra um amplificador similar ao produzido por Van Den Hoven et. al.

Figura 2.1 – Guia de onda óptico fabricado sobre o substrato de Al_2O_3 . A fluorescência verde está associada ao processo de conversão ascendente [57].

Fonte: P.G. Kik and A. Polma, 1998.

Depois de anos de esforços, o primeiro EDWA comercial surgiu no mercado e, 1998, liderados pela parceria da Teem Photonics, Inplane e NKT integration. Ele oferecia um ganho superior a 20 dB em 1530 nm, já integrado com isoladores, acopladores e circuitos para monitoramento.

Os fatos e resultados expostos pelo nosso grupo de trabalho com relação ao aumento do ganho em guias contendo NPs, motivam a realização do trabalho em questão, visando dessa forma, a produção de guias de onda de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para aplicações ópticas no infravermelho, especialmente na terceira janela de telecomunicações.

2.2. Óptica integrada

De forma semelhante aos circuitos integrados, que buscam a integração de vários dispositivos em um único chip, a óptica integrada consiste em produzir dispositivos ópticos visando a integração em num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos para a geração, focalização, divisão, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, modulação e detecção da luz. Esse conceito foi proposto pela primeira vez em 1969, por S. W. Miller [8],

que desde o início propunha a integração de dispositivos ópticos e microeletrônicos num mesmo chip, o que leva à criação de um novo grupo de dispositivos denominados “dispositivos opto-eletrônicos” [61]. Entretanto, o desenvolvimento da opto-eletrônica só teve início nos últimos anos.

No que concerne o desenvolvimento da opto-eletrônicos, os guias de onda são de fundamental importância, pois formam a base para quase todos os dispositivos ópticos, permitindo o transporte de luz entre os diferentes componentes de um circuito óptico.

As características geométricas e as propriedades inerentes de cada material empregado proporcionam características importantes, como a possibilidade de controlar a propagação de luz pelo material por meio de um campo elétrico externo. Estes dispositivos são os chamados de eletro-ópticos, se valendo da alta susceptibilidade óptica não linear de matérias, como o niobato de lítio (LiNbO_3) [62].

As pesquisas atuais em óptica integrada têm se concentrado, principalmente, no desenvolvimento de novos dispositivos ativos, como por exemplo, as aplicações como guias de onda amplificadoras, os chamados EDWAs, além da integração desses com laser acoplados em um chip de silício, como mostrado na ilustração da Figura 2.2, para aplicações em longa distância. Além das aplicações envolvendo o érbio, existem também várias outras aplicações ativas, como a utilização do túlio [63] na primeira janela de telecomunicações e o neodímio [64]. Da mesma forma, lasers já foram propostos e desenvolvidos em diversos trabalhos [65-68].

Figura 2.2 – Ilustração de um dispositivo fotônico integrado contendo um EDWA e lasers [69].

Fonte: J.D.B. Bradley e M. Pollnau, 2011.

Dispositivos ópticos integrados passivos são principalmente divisores de sinais (demultiplexador) e os multiplexadores, que possuem a função de agrupar sinais ópticos diferentes no mesmo guia, como mostrado na Figura 2.3. O emprego da tecnologia WDM (Waveguide Division Multiplexing), permite a substituição dos multiplexadores por divisão de tempo (TDM). Os WDM atuais possibilitam o acoplamento de mais de 80 ou mais canais, com uma separação de 0,4 nm entre canais, maximizando a taxa de transferência de dados por fibra óptica.

Outra classe de dispositivos já bem difundida refere-se aos dispositivos optoeletrônicos, baseados em materiais semicondutores que possibilitam a integração com circuitos elétricos e ópticos no mesmo chip, além de empregar o mesmo processo de fabricação dos dispositivos CMOS. Pesquisas em componentes feitos em GaAs resultaram na eletrônica de alta velocidade e diodos de laser de infravermelho próximo (janela de aproximadamente 700 nm a 1500 nm). Porém, os comprimentos de onda satisfatórios para transmissão óptica em sistemas de comunicação atuais são de aproximadamente de 1300 nm e 1530 nm (menor dispersão e absorção em fibras de sílica, respectivamente).

Recentemente, pesquisadores da Universidade de Berkeley, conseguiram produzir um microprocessador, integrando 70 milhões de transistores com 850 componentes fotônicos capazes de exercer a função de memória, funções lógicas e interconexões, como mostrado na Figura 2.3. Para a integração dos dispositivos foram utilizados os processos convencionais de produção em larga escala [70]. A partir dessas conquistas, podemos vislumbrar num futuro próximo a produção de computadores inteiramente ópticos, elevando consideravelmente a capacidade de processamento de dados.

Figura 2.3 – Diagrama esquemático do funcionamento de um processador que combina dispositivos ópticos e eletrônicos no mesmo chip.

Fonte: C. Sun, et. Al, 2015.

2.3. Guias de onda

Guias de onda são dispositivos que permitem o guiamento confinado da luz no núcleo e entre as paredes ou revestimento do guia da Figura 2.4. Em outras palavras, o índice de refração do núcleo n_1 deve ser maior do que o do revestimento (e) ou substrato n_0 ($n_1 > n_0$). O confinamento da luz dentro do

núcleo ocorre graças ao fenômeno da reflexão interna total, condicionada a reflexão na interface núcleo-revestimento e (ou) núcleo-substrato dada por:

$$n_1 \cdot \sin(\pi/2 - \phi) \geq n_0 \quad (2.1)$$

sendo o ângulo ϕ relacionado com o ângulo de incidência θ por

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

é possível obter a condição crítica para reflexão interna total por

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

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

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

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

Figura 2.4 – Estrutura básica e perfil de índice de refração de um guia de onda [61].

Fonte: R.G. Hunsperger, 2009.

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

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

Δ é comumente expresso em porcentagem. A abertura numérica é relacionada à Δ por

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

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

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

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

As configurações mais comuns utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda, em ambas as direções transversais ao eixo de guiamento são apresentadas na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo degrau (a) e índice gradual (b), confinamento lateral: “raisedstrip” (c), canal (d), RIB (e) e PEDESTAL (f) [48].

Fonte: V. D del Cacho, 2010.

Nas estruturas do tipo RIB, é necessário desenvolver um processo de corrosão, limpeza e retirada do fotorresiste, para cada tipo de material do core que se deseja depositar. Isso não ocorre para estrutura pedestal, pois a deposição do material que constitui o core é a última etapa.

2.4. Equações Básicas para o guiamento planar

As equações básicas da propagação de ondas eletromagnéticas em meios dielétricos descritas abaixo. A primeira abordagem trata-se da propagação em meios dielétricos planares (unidimensional) e, em seguida, a propagação em meios dielétricos retangulares (bidimensional).

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

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.11)$$

Tabela 2.2 – Parâmetros das Equações de Maxwell (SI).

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

Fonte: O Autor.

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

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

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.12)$$

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

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

$$(\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} = \vec{P} \quad (2.13)$$

Onde ε é a permissividade elétrica no meio. Consequentemente $\vec{D}$ é também proporcional a $\vec{E}$:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (2.14)$$

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

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.15)$$

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

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

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu} \quad (2.16)$$

Onde μ é permeabilidade magnética no meio.

A partir das equações (2.14) e (2.16) é possível relacionar as densidades de fluxo $\vec{D}$ e $\vec{B}$ com os vetores $\vec{E}$ e $\vec{H}$, respectivamente.

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

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

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.17)$$

e para a amplitude de campo magnético:

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.18)$$

Algumas das soluções para as equações (2.17) e (2.18), em módulo, seriam

$$E = E_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.19)$$

$$H = H_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.20)$$

ou pela representação complexa

$$E = E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2.21)$$

$$H = H_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \quad (2.22)$$

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

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

$$|\vec{k}| = \omega \sqrt{\mu\epsilon} = k \quad (2.23)$$

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

$$k = 2\pi / \lambda \quad (2.24)$$

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

$$n = \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{\sqrt{\mu_0\epsilon_0}} \quad (2.25)$$

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

A estrutura básica de um guia óptico planar é mostrada na Figura 2.6, onde os índices refração das camadas do revestimento ("clad"), guiamento (núcleo ou "core") e substrato são, respectivamente, n_c , n_f e n_s (onde n_c , n_f e n_s representam, respectivamente, o índice de refração do "clad", filme e do substrato). Sendo que, a luz não pode ser guiada a menos que $n_f > n_c$, $n_f > n_s$ e a espessura da camada de guiamento favoreça um ângulo de incidência, θ_i , maior que o ângulo crítico θ_c , ocorrendo a reflexão interna total. Os perfis característicos de distribuição espacial da onda eletromagnética guiada podem ser determinados matematicamente e são chamados de modos de propagação.

Figura 2.6 – Guia de onda planar (slab).

Fonte: O Autor.

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

$$\theta_c = \arcsen \left(\frac{n_c}{n_f} \right) \quad (2.26)$$

$$\theta_s = \arcsen \left(\frac{n_s}{n_f} \right) \quad (2.27)$$

O guia de onda planar mostrado na Figura 2.6 é também chamado de guia “slab”, uma vez que o confinamento da luz permanece somente na direção x e o plano (yz) é considerado infinito.

Devemos considerar duas possíveis polarizações do campo elétrico: elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM), como é ilustrado na Figura 2.7. A cruz indica o campo entrando e o círculo indica o campo saindo da página. Os casos TE e TM são distinguidos pelas características no modo, assim como suas polarizações.

Figura 2.7 – Configurações com o campo elétrico transversal (TE) e magnético transversal (TM).

Fonte: O Autor.

Para o caso TE, onde o vetor campo elétrico é transversal^x ao plano de incidência estabelecido pela normal à interface e o vetor $\vec{k}$, vamos assumir que o guia de onda é excitado por uma fonte com frequência ω_0 , onde $|k_0| = \omega_0/c$. Para encontrar os modos guiados do guia óptico, devemos primeiro resolver a equação de onda para região do dielétrico e então usar as condições de contorno para relacionar tais soluções. As componentes de campo elétrico para cada região podem ser escritas na forma escalar:

$$\nabla^2 E_y - k_o^2 n_i^2 \frac{\partial^2 E_y}{\partial t^2} = 0 \quad (2.28)$$

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

Podemos escrever uma solução para a equação (2.28), na forma:

$$E_y(x, z) = E_y(x) e^{-j\beta_i z} \quad (2.29)$$

onde β_i é um coeficiente de propagação ao longo da direção z .

Relacionando esta solução com a equação (2.28), e notando que $d^2 E_y / dy^2 = 0$, escrevemos.

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_o^2 n_i^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (2.30)$$

Colocando a referência na interface inferior, a escolha do n_i depende da posição de x . A solução geral, para a equação (2.28), dependerá da amplitude relativa de β em relação a $k_o n_i$. Considere o caso onde $\beta > k_o n_i$. A equação de onda transversal (equação 2.28) terá uma solução geral com uma exponencial real na forma:

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm \sqrt{\beta^2 - k_o^2 n_i^2} x) \quad (2.31)$$

onde E_0 é a amplitude do campo em $x=0$. Para ser fisicamente razoável, nós sempre escolhemos um decaimento negativo da equação (2.31). Esta solução deve estar relacionada com o campo evanescente de uma reflexão interna total da onda na interface.

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

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j \sqrt{k_o^2 n_i^2 - \beta^2} x) \quad (2.32)$$

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

$$\gamma = \sqrt{\beta^2 - k_0^2 n_i^2} \quad (2.33)$$

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

$$\kappa = \sqrt{k_0^2 n_i^2 - \beta^2} \quad (2.34)$$

$$E_y(x) = E_0 \exp(\pm j\kappa x) \quad (2.35)$$

Usando a equação 2.34, podemos ver que κ pode ser geometricamente relacionado com o vetor de onda total $k = k_0 n_f$, no filme guiado.

Figura 2.8 – Diagrama do vetor de onda.

Fonte: O Autor.

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

$$\kappa = k_0 n_f \cos \theta \quad (2.36)$$

$$\beta = k_0 n_f \sin \theta \quad (2.37)$$

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

O vetor de onda longitudinal β é usado para identificar os modos individuais e é definido como o parâmetro numérico do modo. A Figura 2.9 mostra a distribuição do campo elétrico transversal em um guia planar para os vários valores de β , variando-se o ângulo entre k e o eixo z de 90° a 0° , considerando $n_c \leq n_s$. Portanto, o valor de β , no qual é simplesmente a componente do vetor de onda em z , varia de 0 a $\beta_{MAX} = k$.

Figura 2.9 – Distribuição do campo elétrico transversal para vários ângulos de incidência [71].

Fonte: K. Okamoto, 20.

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

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

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

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

$$k_0 n_s < \beta < k_0 n_f$$

2.5. Perdas em guias de onda

Um sinal óptico que se propaga em um guia de onda é atenuado por absorção e/ou espalhamento. O espalhamento ocorre principalmente devido à rugosidade da superfície ou impurezas e inomogeneidades presentes no material. Os próprios íons de terras-raras estão entre os possíveis centros espalhadores e é por isso que geralmente materiais dopados com íons de terras raras apresentam perdas um pouco superiores às do mesmo material sem dopagem [71]. Ao percorrer a extensão do guia de onda, o pulso luminoso é atenuado de tal forma que a potência transmitida da luz será dada por:

$$P_t = P_i \cdot e^{-\alpha \cdot L} \quad (2.39)$$

onde α é a constante de atenuação e L o comprimento do guia de onda e P_i é a potência inicial do feixe luminoso. Normalmente, para um guia de onda, a perda da é expressa em unidades de dB/cm, esta grandeza pode ser obtida desta forma:

$$\alpha_{dB} = -\frac{10}{L} \log \frac{P_t}{P_i} \quad (\text{d/cm}) \quad (2.40)$$

A atenuação da luz ao passar pelo guia de onda é devida a várias razões, tais como: absorção do material no núcleo ou na casca, espalhamento devido à heterogeneidade em índices de refração, espalhamento Rayleigh, etc

[72, 73]. Os principais processos que introduzem perdas no guiamento são descritos na sequência:

- **Absorção do material:** Absorção é um mecanismo de perda pela qual parte da energia transmitida no guia de onda é dissipada em forma de calor. Esta absorção é provocada principalmente por impurezas presentes no guia de onda, entre as quais a mais importante é a hidroxila (OH^-) e também pode ser causada pelo próprio substrato de silício, que possui alto índice de refração e também uma alta absorção (porção imaginária) para comprimentos de onda no visível ($3,858 + i0,018$ para $\lambda=632,8$ nm), por esse motivo, é necessário um filme de SiO_2 com espessura elevada para evitar que o campo evanescente interaja com o substrato de silício, como mostrado na Figura 2.10.

Figura 2.10 – Campo evanescente vertical de um guia de onda. (a) Campo evanescente isolado e (b) buffer insuficiente, ocorrendo absorção pelo substrato.

Fonte: O Autor.

Na Figura 2.10 (a), a camada de óxido possui espessura suficiente para isolar o guia do substrato, impedindo que o campo evanescente tenha contato com o substrato. Na Figura 2.10 (b), a camada de óxido é insuficiente para isolar o campo evanescente, provocando a perda por absorção, chamada também de “leakage loss” [48].

- **Absorção devido a fatores intrínsecos.** Esta absorção pode ser subdividida em duas outras, conforme descrito a seguir:

- Absorção do ultravioleta: íons de oxigênio são responsáveis por esta absorção que exprime a atenuação, a qual cresce exponencialmente na direção do ultravioleta.
 - Absorção do infravermelho: a vibração e rotação dos átomos do filme em torno de sua posição de equilíbrio são responsáveis pela absorção que exprime a atenuação, a qual cresce exponencialmente em direção do infravermelho. Em guias de sílica essa absorção se concentra entre 700 nm e 1100 nm e para guias de germânio entre 900 nm e 1100 nm [61, 71, 74].
- **Absorção devido a fatores extrínsecos.** É devida à presença de impurezas no guia de onda. De acordo os métodos sofisticados atualmente utilizados na fabricação de fibras ópticas, a absorção extrínseca é dominada pelos íons de (OH⁻) e em menor parcela por ferro, cromo e cobalto, que mesmo numa quantidade muito pequena, são enormemente responsáveis pela forma da curva característica de atenuação em função do comprimento de onda como mostrado na tabela 3.3 [71, 74].

Tabela 2.3 – Atenuação dos íons metálicos e OH [74].

Íons metálico	Concentração (ppb)	Perda (dB/km)	Vibração fundamental (nm)
Cobalto (Co)	2	10	Visível
Cromo (Cr)	1	1	650
Ferro (Fe)	1	0,7	1100
Cobre (Cu)	1	0,4	850
Hidroxila (OH ⁻)	1	50	1380
		2,4	1130
		1	950

Fonte: J. a. Buck, 1997.

- **Espalhamento:** O espalhamento causado por variações de natureza aleatória na densidade do material do guia de onda e que ocorrem em distâncias muito pequenas quando comparadas a λ , é chamado espalhamento Rayleigh. Uma vez que essas variações resultam de flutuações inevitáveis na composição do material do guia de onda e de defeitos e não-homogeneidades estruturais causadas incontrolavelmente durante o processo de fabricação do guia de onda, o Espalhamento de Rayleigh proporciona um limite mínimo fundamental para a atenuação em guias. Seu efeito é proporcional a λ^{-4} . Por outro lado, as perdas na superfície e lateral do guia estão associadas principalmente à rugosidade inerente ao processo de fabricação, provocada, por exemplo, pelo tipo de corrosão (seca ou úmida), defeitos na máscara litográfica, entre outros.
 - Outro fator que também pode aumentar o espalhamento está relacionado com a diferença de índice de refração da região de confinamento (core) e das regiões de decaimento de modo de propagação (laterais do guia ou camadas de buffers). A redução no contraste de índice de refração reduz as perdas por espalhamento devido ao casamento de impedância entre núcleo e casca [75].
- **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. 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 guias de ondas amplificadoras ópticas, menor será o confinamento, logo, maior será o campo evanescente [53].

- **Perda por Acoplamento:** As rugosidades e defeitos presentes na face de entrada de um guia construídos sobre substrato de silício, 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, já que o acoplamento 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 comprometem 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 [48, 52].

2.6. Guias de Onda Amplificadoras Dopadas com Érbio

2.6.1. Princípio de Operação

Em guias de onda amplificadoras dopados com érbio (EDWA), os elementos terras-raras possuem papel fundamental. Os íons de terras-raras são utilizados para dopar diferentes componentes hospedeiros, devido ao fato de existirem emissões situadas nas janelas de telecomunicações ópticas, principalmente na terceira janela de telecomunicações (1525-1565), que utiliza o érbio como elemento ativo para produzir a amplificação. Em amplificadores ópticos, o érbio é incorporado no núcleo do guia de onda por meio de diversas técnicas, dentre elas, as já comentadas, troca iônica, sputtering, CVD, etc.

Usando-se um laser externo pode-se excitar o érbio do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para o primeiro estado excitado $^4I_{13/2}$ por meio do bombeio direto por um laser de 1480 nm, ou por um laser de 980 nm. Neste último caso, o íon érbio relaxa rapidamente para o primeiro estado excitado. Quando uma

potência de bombeio é suficientemente aplicada, ocorre a inversão da população entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental. Por fim, um sinal em 1530nm que atravesse o núcleo do guia de onda em 1530nm, induz a emissão estimulada do primeiro estado excitado para o estado fundamental, resultando no sinal amplificado, como mostrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Níveis de energia para a fibra dopada com érbio quando o bombeio é de (a) 1480 nm (dois níveis) e (b) de 980 (três níveis).

Fonte: F. A. Bomfim, 2009.

Quando bombeado por um laser de 980nm, a população do estado $^4I_{13/2}$ só é conseguida se o tempo de vida do estado $^4I_{11/2}$ for extremamente curto, de aproximadamente 3 ms, para que o Er^{3+} relaxe rapidamente para o estado metaestável $^4I_{13/2}$. O maior tempo de vida permite que ocorra inversão de população. Com isto, pode ocorrer emissão estimulada se um fóton com energia correspondente à diferença entre as energias dos estados $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ incidir no material. Esses fótons corresponderão ao sinal que se deseja amplificar. Como o estado metaestável e o estado fundamental do Er^{3+} correspondem na realidade a vários níveis de energia degenerados, o amplificador pode operar em um intervalo de comprimentos de onda (1520 - 1600nm) [76].

Além do decaimento estimulado, o Er^{3+} pode decair espontaneamente. O ideal é que o sinal de 1530nm em um meio ativo estimule a emissão de um segundo fóton, tendo a mesma fase, frequência, polarização e direção de

propagação do sinal estimulante. Emissões espontâneas podem ocorrer tanto não radiativamente como radiativamente. Neste caso último caso, fótons com polarização, fase e direção de propagação aleatórias são produzidos, e também são amplificados, sendo, portanto, fontes de ruído. Além disso, as emissões espontâneas diminuem a inversão da população, limitando a amplificação [71].

2.6.2. Parâmetros e Propriedades dos amplificadores

Independente da terra-rara a ser utilizada, alguns parâmetros devem ser levados em consideração com o objetivo de tornar o processo de emissão óptica mais eficiente, com vistas a superar as perdas do guiamento. A aplicabilidade do material como meio ativo para amplificação óptica deve levar em consideração os seguintes parâmetros espectroscópicos:

- **Concentração do érbio.** Geralmente, quanto maior a concentração do érbio maior será o ganho da amplificação. Entretanto, há uma limitação no sentido de se evitar a formação de ligações entre Er-Er e a formação de clusters. A concentração típica em amplificadores ópticos é de $2 \cdot 10^{19}$ íons/cm³. Por outro lado, maiores concentrações terras-raras favorecem a interação íon-íon e, conseqüentemente, aumentando a possibilidade de relaxação cruzada e efeitos cooperativos para altas concentrações de Yb³⁺.
- **Seção de choque de absorção e emissão.** A seção de choque de absorção reflete na eficiência de bombeamento óptica e a seção de choque de emissão influencia na probabilidade de emissão estimulada.
- **Presença de grupos OH⁻.** A presença da hidroxila pode levar ao processo de quenching de luminescência para altas concentrações de íons ativos, criando dessa forma, sítios nos quais favorecem os processos não-radiativos, aumentando a perda de energia e diminuindo a eficiência da luminescência. Essa influência depende principalmente de processos de fabricação que envolvem a presença de água, que é o caso do processo de sol-gel [77].

- **Tempos de vida radiativo e não-radiativo.** Um importante parâmetro é o tempo de vida do estado metaestável, que é inversamente proporcional a taxa de emissão espontânea. Os valores máximos de tempo de vida desejados variam de 10-15 ms.
- **Interação íon-íon.** Normalmente a interação íon-íon limita o processo de ganho em meios com alta dopagem, resultando no processo de dissipação de energia e quenching de luminescência. O processo de conversão ascendente é um exemplo de interação íon-íon: quando dois íons excitados do érbio estão próximos pode ocorrer o processo de transferência de energia de um para o outro, levando o íon Yb para um estado superior de energia. Por sua vez, o íon relaxa rapidamente, em geral, decaindo não – radiativamente para níveis inferiores, ou até mesmo, para o estado fundamental. Outros processos de transferência de energia entre íons podem ocorrer, tais como, a transferência por efeito cooperativo, relaxação cruzada e efeito cooperativo, que ocorre apenas com a co-dopagem com Yb^{3+} [77].

Outros fatores que podem ser citados estão relacionados com as características do guiamento no material:

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

Sabendo dos principais fatores que influenciam os amplificadores ópticos, é possível estabelecer o seu ganho. O ganho é uma das principais características de um amplificador óptico e pode ser definido como a razão entre a potência do sinal de saída e a potência do sinal de entrada, tipicamente expressa em dB. O ganho óptico de um amplificador óptico é proporcional ao grau de inversão de população e pode ser representado por:

$$g_{opt} = C(N_2 - N_1) \quad (2.41)$$

onde N_2 é o número de íons que se encontram no nível superior de energia (neste caso, $^4I_{13/2}$), N_1 é o número de íons que se encontra no nível inferior de energia ($^4I_{15/2}$) e C é uma constante que representa a probabilidade de uma transição ocorrer. Assim a quantidade CN_1 representa a possibilidade de transições para o nível superior, relacionadas à absorção. De forma a obter ganho, o sistema deve ser “bombeado” para fazer com que N_2 seja significativamente maior que N_1 . A potência óptica gerada por emissão estimulada é dada por:

$$P_{est} = P'_{21}N_2I_f \quad (2.42)$$

onde P'_{21} é a probabilidade de ocorrer emissão estimulada e I_f é a intensidade ou densidade de fótons com a energia ideal, correspondente à diferença entre as energias dos estados superior e inferior.

Também é necessário considerar a potência óptica gerada devido a amplificação de emissão espontânea (ASE), que não faz parte do sinal desejado, que é dado por:

$$P_{ASE} = P_{21}N_2 \quad (2.43)$$

onde P_{21} é a probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea. Em geral, faz-se necessário considerar a potência perdida por absorção P_{abs} , dada por:

$$P_{abs} = P_{12}N_1 \quad (2.44)$$

onde P_{12} é a probabilidade de ocorrer absorção. Assim, o ganho óptico G_{opt} seria expresso da seguinte maneira:

$$G_{opt} = \frac{P_{est} - P_{abs} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.45)$$

onde P_{sinal} é a potência do sinal de entrada que se deseja amplificar. Contudo, para um alto grau de inversão de população, $N_2 \gg N_1$, e a absorção pode ser desprezada. Assim, a expressão simplificada do ganho é dada por:

$$G_{opt} = \frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.46)$$

Como o ganho é geralmente expresso em decibéis (dB), temos:

$$G_{opt} = 10 \log \left(\frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \right) \quad (2.47)$$

2.6.3. Codopagem

Uma forma de aumentar a eficiência de excitação do Er^{3+} é a codopagem com Yb^{3+} . O termo codopagem é utilizado quando em um material existe mais de um tipo de íon; neste caso pode ocorrer transferência de energia de íons doadores para aceitadores. Neste trabalho será estudada a transferência do íon doador Yb^{3+} para o íon aceitador Er^{3+} . A transferência de energia em íons de terras-raras é causada por interação entre dois íons, geralmente através do acoplamento dipolo-dipolo.

Uma importante propriedade do íon Yb^{3+} é a sobreposição espectral de sua banda de emissão ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$) com a banda de absorção do íon Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), o que permite um eficiente mecanismo de transferência de energia entre os referidos íons ($\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$) [31, 78]. Além disso, íons Yb^{3+} colaboram para minimizar a potência necessária para iniciar a emissão laser do Er^{3+} em torno de 1530 nm [71, 74].

Outra vantagem da co-dopagem é que com uma pequena quantidade de íons aceitadores (Er^{3+}) consegue-se melhorar as características do laser apenas aumentando a quantidade de íons doadores (Yb^{3+}). Essas melhorias podem ser significativas, fazendo com que uma matriz codopada com baixo teor de érbio tenha uma eficiência laser superior a uma matriz dopada apenas com um elemento de terra-rara mesmo com maiores teores [71, 74].

Na Figura 2.12 é mostrado, de forma simplificada, a transferência de energia entre íons Yb^{3+} e Er^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$).

Figura 2.12 – Diagrama de energia dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e os mecanismos de CAF para vidros codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. As linhas sólidas indicam o comprimento de onda de bombeio, as transições de CAF, e as transições radiativas, respectivamente. As linhas pontilhadas e em azul estão relacionadas aos processos de transferência de energia e a relaxação não radiativa, respectivamente.

Fonte: O Autor.

As emissões do no visível do Er^{3+} podem ocorrer por diferentes processos. Para as emissões na região do verde, o íon Yb^{3+} é excitado do nível $^2\text{F}_{7/2}$ para o nível $^4\text{F}_{5/2}$ pelo bombeio em 980 nm; a seguir, este íon decai para o estado fundamental, e então transfere essa energia para o íon Er^{3+} que é conduzido do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, sendo em seguida promovido ao nível excitado $^4\text{F}_{7/2}$ (processos 1 e 2, Figura 2.12) [15, 21, 29, 79]. Este processo se dá com a participação de dois fótons. Em seguida, ocorre o decaimento não-radiativo para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ de onde

ocorrem as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, responsáveis pelas emissões em torno de 520 nm e em 545 nm, respectivamente; A emissão vermelha, em 660 nm, resulta da transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; A população do nível $^4F_{9/2}$ ocorre de duas formas: uma delas a partir do nível $^4S_{3/2}$ por meio de uma relaxação não-radiativa para o nível $^4F_{9/2}$, a outra está relacionada com o nível $^4I_{13/2}$, que é populado por relaxação não-radiativa a partir do estado excitado $^4I_{11/2}$. Assim, o íon Er^{3+} no nível $^4I_{13/2}$ pode ser excitado ao nível $^4F_{9/2}$ (processo 3, Figura 2.12) pela mesma transferência de energia do Yb^{3+} mencionada anteriormente. O quarto caminho mostrado na Figura 2.12 está relacionado com a emissão em 408 nm, associada com a transição do $^2H_{9/2}$ para o estado fundamental.

Apesar das emissões no visível não fazerem parte do presente estudo, elas merecem atenção, pois são processos que competem com o processo de emissão que ocorre no infravermelho, e muitas vezes, diminuem a eficiência de amplificação dos EDWAs. A Figura 2.13 mostra um gráfico de um guia de onda de Al_2O_3 . No gráfico é mostrado o cálculo teórico levando em consideração o processo de conversão ascendente e a ausência do mesmo; verifica-se que o ganho é maior quando o processo de conversão ascendente é desconsiderado [80].

A transição mais importante para o presente estudo ocorre pela transferência de energia do Yb^{3+} ($^2F_{5/2} \rightarrow ^4f_{7/2}$) para o Er^{3+} . O Er^{3+} , ao absorver a energia proveniente do Yb^{3+} passa para o nível $^4I_{11/2}$, a partir desse nível decai não-radiativamente para o nível $^4I_{13/2}$, que por sua vez decai radiativamente emitindo em aproximadamente 1530 nm.

Figura 2.13 – Ganho óptico de um EDWA baseado em Al_2O_3 [80].

Fonte: P.G. Kik, A. Polma, 1998.

2.6.4. 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 no 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 do cálculo do coeficiente de absorção, por meio das equações apresentadas a seguir:

$$\sigma_{Abs} = \frac{K(\lambda)}{\rho} \quad (2.48)$$

Sendo:

$$k(\lambda) = \frac{Abs(\lambda) \times 2,203}{e} \quad (2.49)$$

onde $K(\lambda)$ corresponde ao coeficiente de absorção, $Abs(\lambda)$ o espectro de absorção medido experimentalmente, e a espessura da amostra e ρ a concentração 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 [81].

$$\sigma_{em} = \sigma_{Abs} \frac{(2j + 1)}{(2j' + 2)} \exp \left[\left(\frac{1}{\lambda_p} - \frac{1}{\lambda_{Abs}} \right) \frac{1}{KT} \right] \quad (2.50)$$

onde j e j' são os momentos 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.

2.6.5. Teoria da amplificação óptica

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

hospedeiro também determinará as taxas de transições, que atuam na eficiência do amplificador.

A escolha do comprimento de onda de bombeio também é importante para o desempenho do amplificador. É possível, por exemplo, excitar os íons de Er^{3+} diretamente para o primeiro nível excitado, utilizando um laser de 1480nm. Neste caso, devido à proximidade dos comprimentos de onda de bombeio (1480 nm) e sinal (1530 μm), os fatores de sobreposição ficam próximos, o que indica que sinal e bombeio estarão confinados no guia de onda, de forma que seus perfis de intensidade estejam sobrepostos na região do guia dopado com érbio, permitindo maior ganho óptico [52].

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

- Maior seção de choque de absorção do Er^{3+} ao redor de 980nm;
- Não ocorre emissão estimulada no comprimento de onda de bombeio;
- É possível usar o itérbio, que ainda apresenta maior seção de choque de absorção em torno de 980nm. Este atua como doador de energia para os íons de Er^{3+} ;
- Diodos laser de 980nm são relativamente baratos e encontrados facilmente.

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

A Figura 2.14 mostra as transições dos íons de érbio e itérbio consideradas para o modelamento do ganho óptico nos guias de onda. As

populações médias dos níveis do Er^{3+} , $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$ e do Yb^{3+} , $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ estão representadas por N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 e N_6 , respectivamente.

Figura 2.14 – Diagrama dos níveis de energia do sistema codopado $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$. As setas indicam as transições incluídas nas equações de taxas para os cálculos [82].

Fonte: K. Liu, E.Y.B. Pun, 2007.

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

$$n_i(z, \lambda) = \iint_A \psi_{p,s}(x, y) N_i^0(x, y, z) dx dy, \quad i=1,2 \quad (2.51)$$

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

Uma aproximação da Equação (2.51) pode ser realizada, se não forem utilizadas as distribuições transversais sobre a região ativa do guia de onda:

$$n_i(z, \lambda) = \Gamma_{p,s} N_i(z), \quad i=1,2 \quad (2.52)$$

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

$$\Gamma_{p,s} = \iint_A \psi_{p,s}(x, y) f(x, y) dx dy \quad (2.53)$$

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

As equações de taxa no estado estacionário, considerando as transições são mostradas abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} = & -W_{12}N_1 - W_{13}N_1 + A_{21}N_1 + W_{21}N_2 + C_{up}N_2^2 - C_{14}N_1N_4 \\ & + C_{up}N_3^2 - C_{14}N_1N_4 = 0 \end{aligned} \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = W_{12}N_1 - A_{21}N_2 - W_{21}N_2 + A_{32}N_3 - 2C_{up}N_2^2 - 2C_{14}N_1N_4 = 0 \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = W_{13}N_1 - A_{32}N_3 - A_{43}N_4 - 2C_{up}N_3^2 - C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.38)$$

6)

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_{Er} \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial N_5}{\partial t} = -W_{56}N_5 + A_{65}N_6 + W_{65}N_6 + C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.58)$$

$$N_5 + N_6 = N_{Yb} \quad (2.59)$$

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

$$A_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \quad (2.60)$$

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

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

$$W_{12/21} = \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_s)}{A_w \cdot h\nu_s} P_s(z, \nu_s) \Gamma_s + \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_j)}{A_w \cdot h\nu_j} \times [P_{ASE+}(z, \nu_j) + P_{ASE-}(z, \nu_j)] \Gamma_s \quad (2.61)$$

$$W_{13} = \frac{\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.62)$$

$$W_{56/65} = \frac{\sigma_{a56/e65}^{Yb}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.6339)$$

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

2.6.6. Equações de propagação

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

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = -\beta P_p(z) - [\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)N_1 + \sigma_{a56}^{Yb}(\nu_p)N_5 - \sigma_{e65}^{Yb}(\nu_p)N_6]\Gamma_p P_p(z) \quad (2.64)$$

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = -\alpha P_s(z) + [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_s)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1]\Gamma_s P_s(z) \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{ASE\pm}(z, \nu_j)}{dz} = & \mp \alpha P_{ASE\pm}(z, \nu_j) \pm [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_j)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1]\Gamma_s P_{ASE\pm}(z, \nu_j) \\ & \pm m h \nu_j \Delta \nu_j \sigma_{e21}^{Er}(\nu_j) N_2 \Gamma_s \end{aligned} \quad (2.66)$$

considerando as seguintes condições de contorno:

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

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

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

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

2.7. Plasmônica

A exploração das propriedades ópticas de nanoestruturas metálicas é a base da plasmônica ou nanoplasmônica. Este é um campo relativamente novo da ciência e tecnologia que visa estudar formas de tornar possível a manipulação da luz em escalas nanométricas [16, 17, 83].

A tradicional utilização de materiais dielétricos para a focalização de luz é limitada pelas leis tradicionais da difração. O conhecido limite de difração estabelece que não é possível, com uma lente dielétrica, focalizar luz em pontos menores do que aproximadamente metade do comprimento de onda da luz ($\sim\lambda/2$) [83].

Por outro lado, nanoestruturas metálicas não apresentam essas limitações. Isto porque a luz pode ser acoplada às nanoestruturas metálicas via excitação dos chamados plasmons superficiais, que decorrem da oscilação coletiva dos elétrons na interface entre nanoestruturas metálicas um material dielétrico [83].

A plasmônica, desta forma, elimina uma das maiores limitações da óptica integrada, já que são abertas as possibilidades para a fabricação de dispositivos fotônicos em nanoescala que poderão se integrar com os dispositivos que desempenham as funções eletrônicas em níveis sem precedentes [83]. A Figura 2.15 mostra um diagrama que sugerido por Brongersma e Shalaev [17], que indica como a nanoplasmônica poderá integrar dispositivos ópticos e plasmônicos.

Figura 2.15 – 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.

Fonte: Brongersma e Shalaev, 2010.

Entretanto, ainda existem limitações com relação à propagação de luz, por meio da propagação dos plasmons de superfície, em longas distâncias nas nanoestruturas plasmônicas [83] devido às perdas ôhmicas. De qualquer forma, há muitos estudos na literatura relacionados às características de guias de onda plasmônicas [84-87], além de diversas aplicações que utilizam de maneira inteligente as propriedades que as nanoestruturas metálicas apresentam, como antenas plasmônicas [88], microscopia de varredura de campo próximo [19], moduladores eletro-ópticos [89], fotodetectores [90], células solares de maior eficiência [91], entre outras.

A seguir serão apresentados conceitos teóricos a respeito das propriedades ópticas de nanoestruturas metálicas e as principais aplicações que estão relacionadas com este trabalho.

2.7.1. Propriedades ópticas dos metais nobres

A resposta óptica de uma NP metálica é caracterizada pela sua função dielétrica $\varepsilon(\omega)$, constituída por uma parte real e uma imaginária, como está mostrado a seguir [92]:

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.67)$$

Gustav Mie já havia demonstrado em 1908, através da resolução das equações de Maxwell, uma solução exata para a resposta óptica de partículas metálicas esféricas imersas em um meio homogêneo e sujeitas à uma onda eletromagnética monocromática plana [20, 93]. A seção de choque de extinção (soma das seções de choque de absorção e espalhamento) para NPs significativamente menores que o comprimento de onda incidente ($\lambda \gg a$, onde a é o diâmetro da NP), obtido pela aplicação da teoria de Mie é [20]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_d^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_d|^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.68)$$

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.

Se ε_2 é pequeno ou fracamente dependente da frequência ω , o máximo de absorção corresponderá a condição de ressonância, quando $\varepsilon_1 = -2\varepsilon_d$. A condição de ressonância, entretanto, não é um valor fixo e pode variar, por exemplo, com a forma da partícula e o meio hospedeiro. A Figura 2.16(a) mostra como a mudança do meio hospedeiro e a forma da NP tendem a deslocar a condição de ressonância para comprimentos de onda maiores (red-shift). O gráfico da Figura 2.16(b) mostra como a condição de ressonância varia com a razão de aspecto a/b da partícula, onde a e b são o comprimento e o diâmetro da partícula, respectivamente. No caso da partícula esférica, como foi mostrado, a condição de ressonância $\varepsilon_1/\varepsilon_d = -2$.

Como será mostrado a seguir, a função dielétrica do metal é função do tamanho da partícula metálica [20]. Portanto, a condição de ressonância também sofrerá variações para partículas metálicas de tamanhos distintos [83].

Figura 2.16 – Condição de ressonância função da razão do parâmetro razão de aspecto a/b da partícula, onde a e b são o comprimento e o diâmetro da partícula, respectivamente.

Fonte: J.A. Schuller, 1997.

A função dielétrica dos metais nobres, como o ouro, pode ser descrita através da contribuição dos elétrons livres (transições intrabandas) e dos elétrons que estão ligados ao átomo e que descrevem transições interbandas (neste caso, dos orbitais d para a banda de condução). O modelo de Drude-Sommerfeld [92, 94] descreve a contribuição dos elétrons livres, através da equação a seguir:

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.67)$$

onde e e m_e são a carga e a massa efetiva dos elétrons livres, respectivamente e E_0 e ω são a amplitude e a frequência angular do campo elétrico aplicado, respectivamente. Γ é o termo de amortecimento, que é dado da seguinte forma:

$$\Gamma = \frac{v_F}{l} \quad (2.68)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi e l é o livre caminho médio dos elétrons, entre os eventos espalhadores. O fator de amortecimento Γ recebe contribuições de espalhamento elétron-elétron e elétron-fonôn. Entretanto, os espalhamentos dos elétrons na superfície tornam-se importantes em partículas metálicas pequenas, como é o caso das NPs e não podem ser negligenciados. Nestes casos, o livre caminho médio dos elétrons é maior ou da mesma ordem de grandeza do diâmetro da partícula [95]. Salienta-se que o espalhamento na superfície depende não só do tamanho, mas da forma da partícula [xx].

Resolvendo a Equação (2.67), assumindo que $r(t) = r_0 \exp(-i\omega t)$, mostra-se que:

$$\varepsilon_{\text{Drude}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.69)$$

onde ω_p é a frequência de plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (2.70)$$

O modelo de Drude-Sommerfeld descreve bem as propriedades ópticas dos metais no infravermelho, entretanto falha para comprimentos de onda menores do que $\sim 550\text{nm}$. Isto ocorre porque os fótons de maior energia podem promover elétrons nos níveis d para a banda de condução. Classicamente, estas transições podem ser descritas pela oscilação dos elétrons ligados. A equação do movimento para elétrons ligados ao átomo é dada da seguinte forma [92]:

$$m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial r}{\partial t} + \alpha r = eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.71)$$

onde m é a massa efetiva dos elétrons ligados (que é geralmente diferente da massa efetiva de um elétron livre em um potencial periódico), γ é a constante de amortecimento para os elétrons ligados, relacionada principalmente com os processos radiativos e α é a constante da mola do potencial, que mantém o elétron em seu lugar. Resolvendo a Equação (2.71), assumindo que $r(t) = r_0 \exp(-i\omega t)$, como foi feito anteriormente, demonstra-se que:

$$\epsilon_{interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.72)$$

onde ω_0 é:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.73)$$

e $\tilde{\omega}_p$ é dado pela expressão a seguir:

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{\tilde{n}e^2}{m\epsilon_0}} \quad (2.74)$$

Na Equação (2.74), $\tilde{n}$ é a densidade de elétrons ligados.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.75)$$

A função dielétrica do metal, dependente do tamanho da partícula, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_m(\omega, a) = \varepsilon_{interbanda}(\omega) + \varepsilon_{Drude}(\omega, a) \quad (2.76)$$

A importância dos processos de absorção e espalhamento em função do tamanho da partícula pode ser estudado com a aplicação da teoria de Mie, como foi visto anteriormente. É possível demonstrar que em partículas com menos de ~40nm de diâmetro, os processos de absorção de energia são privilegiados, ao passo que os efeitos de espalhamento são dominantes em partículas maiores do que ~100nm. Assim, nas NPs esféricas pequenas, cujo diâmetro a é muito menor do que o comprimento de onda incidente ($a \ll \lambda$) a aproximação “quasistática” pode ser aplicada [83, 93]. Neste caso, assume-se que toda a estrutura “sente” um campo uniforme ao longo do tempo. Neste regime, as partículas podem absorver energia através dos seguintes mecanismos:

1. Através da excitação coletiva dos elétrons livres, que dão origem à ressonância dos plasmons superficiais, que são dependentes do metal, do meio hospedeiro e da forma onde a NP se encontra, conforme foi visto anteriormente;
2. Através de transições eletrônicas interbandas e
3. Através dos espalhamentos dos elétrons livres na superfície, quando o seu livre caminho médio é comparável a dimensão da NP.

No caso de pequenas esferas, o deslocamento de cargas é homogêneo, dando origem a uma distribuição dipolar na superfície, conforme mostrado na Figura 2.17, para NPs de prata.

Figura 2.17 – (a) Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo. (b) Imagem de microscopia de campo escuro de NPs de prata produzida pela Sigma-Aldrich [96].

Fonte: . Sigma-Aldrich, 2015.

Na aproximação quasistática, a ressonância é independente do tamanho. Entretanto, o efeito da forma da partícula é extremamente importante. No caso de partículas não-esféricas, a distribuição de cargas na superfície não é homogênea gerando assim distribuições multipolares de carga [93].

Para NPs de tamanho maior, o deslocamento da nuvem eletrônica não é homogêneo, mesmo para partículas esféricas. Neste caso, as distorções na nuvem eletrônica possibilitam a excitação de diferentes multipolos, cuja contribuição não pode ser negligenciada. Ainda, os elétrons acelerados produzem um campo adicional que depende da razão entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda da luz incidente, constituindo o efeito da radiação secundária [97]. Devido a este efeito adicional, os elétrons perdem energia devido a amortecimentos causando o alargamento na condição de ressonância dos plasmons superficiais. Este campo age contra o campo quasistático, e desloca a condição de ressonância para comprimentos de onda maiores [93]. Assim, as perdas devido a radiação reduzem a intensidade e tornam a banda de ressonância dos plasmons superficiais mais larga e assimétrica, além de deslocá-los para menores valores de energia.

O efeito óptico das NPs metálicas é dada pela ressonância dos plasmons superficiais, que dependem da forma das NPs, de forma que diferentes distribuições de carga na superfície geram diferentes momentos multipolares. A RPS também depende do tamanho. Em partículas muito pequenas, com poucos nanômetros de diâmetro, não ocorre alteração na energia da RPS, entretanto alargamento pode ocorrer devido aos efeitos de dispersão na superfície. Quando NPs maiores são consideradas, 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 2.18 (a) e (b), é possível verificar como a RPS varia com o tamanho de NPs de prata e ouro produzidas comercialmente por Nanocomposix [98]. Verifica-se que partículas no regime quasistático ($a \lesssim 40 \text{ nm}$) praticamente não têm a frequência de RPS alterada. Entretanto as partículas grandes apresentam deslocamento da RPS para comprimentos de onda maiores, além de exibir alargamento na banda de RPS.

Figura 2.18 – Espectro de Absorção de NPs de prata (a) e ouro (b) com diferentes tamanhos [98, 99].

Fonte: Nanocomposix, 2015.

A influência da função dielétrica do meio ϵ_m e da forma das partículas estão apresentadas na Figura 2.19. Na Figura 2.19(a) e (b), NPs coloidais de prata de diferentes formatos, apresentam diferentes frequências de RPS [99]. O gráfico mostrado na Figura 2.20 indica como a RPS varia dependendo do

meio hospedeiro. Também se observa que em partículas não-esféricas, mais de uma RPS é possível, devido à excitação multipolar [93].

Figura 2.19 – (a) Efeito de nanopartículas cúbica na posição das bandas de absorção dos plasmons de superfície. (b) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata [99].

Fonte: Nanocomposix, 2016.

Figura 2.20 – Dependência da RPS com o meio [93].

Fonte: C. Noguez, 2007.

2.7.2. Efeito na emissão luminescente

Já se sabe que o tempo de vida e a emissão espontânea de um estado atômico excitado não depende simplesmente do átomo ou molécula, mas do ambiente eletromagnético ao seu redor [100]. Esta previsão foi feita por Purcell em 1946 e já foi verificada em diversos experimentos [101]. Verificou-se que a modificação no tempo de vida é influenciada pela taxa de decaimento radiativa devido a emissão de fótons e pela taxa não-radiativa, devido à dissipação de energia no meio [101].

A emissão fluorescente, por outro lado, depende da taxa de excitação incidente e da taxa de emissão radiativa, influenciada pelo balanço entre decaimentos radiativos e não-radiativos [101]. A expressão 2.74 para a taxa de fluorescência γ_{em} está mostrada a seguir:

$$\gamma_{em} = \gamma_{exc} \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{n\grave{a}o-rad}} \quad (2.74)$$

onde γ_{exc} é a taxa de excitação e γ_{rad} e $\gamma_{n\grave{a}o-rad}$ são a taxa radiativa e não-radiativa, respectivamente.

A taxa de excitação é proporcional ao momento de dipolo e ao campo elétrico:

$$\gamma_{exc} \propto |p \cdot E|^2 \quad (2.75)$$

onde p é o momento de dipolo e E é o campo elétrico óptico.

Quando o emissor está próximo a uma NP metálica, por exemplo, alterações significativas na emissão luminescente podem ocorrer. Efeitos como intensificação e redução na emissão luminescente já foram reportados [101].

Figura 2.21 – (a) taxa de fluorescência de uma molécula orientada verticalmente próxima a uma NP metálica em função da distância partícula-molécula (z) normalizada pela taxa na ausência da NP (γ_{em}^0). O aumento máximo de fluorescência ocorre a uma distância $z \approx 5\text{nm}$. Para distâncias menores a fluorescência é reduzida [83, 101]. (b) Aumento da emissão espontânea de uma fonte dipolar em uma MDM slab em função do comprimento de onda de emissão. A fonte dipolar está no centro do gap e sua oscilação é normal às interfaces. A medida que a distância entre gaps diminui, o fator de aumento F_p aumenta rapidamente [83].

Fonte: J.A. Schuller, et al., 2010.

O aumento do campo nas vizinhanças das NPs é responsável por aumentar a densidade de excitação local. Com o acréscimo da taxa de excitação (cf. Eq. 2.74 e 2.75), maior será também a taxa de absorção, o que acarreta no aumento da emissão luminescente [20, 101].

Entretanto, a redução da fluorescência é observada, devido a transferência de energia para a NP, quando o emissor encontra-se a uma distância menor do que $\approx 5\text{nm}$ da NP metálica, tipicamente [20, 101]. Isto foi previsto teoricamente e confirmado experimentalmente no trabalho de Anger et al [101]. O experimento está mostrado na Figura 2.21(a). É possível observar que para distâncias superiores a $\approx 20\text{nm}$ o efeito da NP na luminescência diminui consideravelmente. Foi demonstrado, recentemente, em vidros telureto contendo nanopartículas metálicas, que 5nm representa a distância ideal entre os íons de terras-raras e a NP metálica [102] para ocorrer aumento da luminescência.

Os modos ópticos dos plasmons de superfície podem também influenciar a luminescência no estágio de emissão, através do efeito de Purcell [100]. É importante salientar como a RPS também influencia a luminescência. Thomas et al. [103] apresentaram um estudo teórico da luminescência de moléculas posicionadas na proximidade de pontas metálicas muito pequenas e algumas características a respeito da influência do metal na luminescência foram encontradas:

1. Perto da RPS, as taxas radiativa e não radiativa podem apresentar seus valores máximos para diferentes comprimentos de onda;
2. A eficiência quântica aparente tende a zero na frequência de RPS ou quando a distância entre o metal e o emissor se aproxima de zero;
3. O fator do campo local e o aumento da fluorescência são máximos para comprimentos de onda ligeiramente maiores do que a RPS;
4. O valor máximo depende fortemente da direção de iluminação e detecção;
5. O fator de aumento da fluorescência é muito maior quando a transição de dipolo e a orientação da ponta metálica estão na mesma direção;
6. A forma da ponta influencia a resposta fluorescente.

A presença de estruturas plasmônicas pode também afetar a relaxação dos emissores excitados para o nível fundamental através da introdução de novos caminhos de decaimentos.

Moléculas excitadas relaxam rapidamente quando estão nas proximidades de NPs metálicas, através da excitação dos plasmons de superfície. A taxa total de decaimento pode aumentar consideravelmente, devido à grande densidade local de estados ópticos próximo à superfície do metal. Isto pode ser entendido a partir da Regra de Ouro de Fermi:

$$\gamma_{rad} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mu_{if}|^2 \rho(\nu_{if}) \quad (2.76)$$

onde μ_{if} é o elemento de matriz associada à transição do momento de dipolo conectando o estado inicial i e final f. O termo $\rho(\nu_{if})$ é a densidade de estados

ópticos correspondente ao gap de energia entre os estados inicial e final. É o termo ρ que pode ser substancialmente aumentado quando um íon está localizado nas proximidades da NP. É um efeito de microcavidade, onde a interação de fótons localizados no domínio nanoscópico aumenta a densidade de estados de fótons [52].

São diversos os trabalhos publicados a respeito da influência de nanoestruturas metálicas na emissão fluorescente e nas taxas de decaimento de diversos emissores. Muitos trabalhos publicados pelo grupo recentemente consistem na investigação da luminescência na presença de NPs metálicas presentes em vidros e filmes finos (cf. Seção 1). Nestes meios, como a dispersão das NPs é controlada principalmente através de tratamentos térmicos, é importante considerar todos os efeitos mencionados, como o aumento do campo local (que é dependente da forma, tamanho e distância entre NPs, além do meio hospedeiro) e a transferência de energia para as NPs metálicas (no caso de emissores muito próximos às NPs metálicas) [52].

3. Materiais e Métodos

3.1. Produção dos alvos para deposição dos Filmes Finos

Antes de descrever o processo de fabricação dos guias de onda é importante descrever o processo de elaboração do alvo de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP). A composição adotada para o presente trabalho é de 60,0PbO-40,0 GeO_2 (% peso), que apresenta diversas características óptica adequadas para produção de guias de onda como mencionado na seção 2. Além disso, diversos trabalhos publicados pelo grupo do LTMFO demonstram as potencialidades da matriz GP.

As etapas de produção dos alvos cerâmicos são ilustradas através do diagrama da Figura 3.1 e detalhada na sequência.

Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de produção do alvo cerâmico.

Fonte: O Autor.

1. **Pesagem e Mistura dos Reagentes:** Inicialmente, os reagentes são colocados em béqueres previamente limpos com álcool isopropílico, e posteriormente são pesados em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g, utilizando-se béqueres individuais e exclusivos. Em seguida, todos os reagentes são misturados em um almofariz de ágata e colocados no molde de prensagem (Figura 3.2b) com as dimensões do alvo.
2. **Prensagem Uniaxial:** Nesta etapa a mistura colocada no molde passa pelo processo de prensagem, utilizando-se uma prensa hidráulica uniaxial com pressão máxima de aproximadamente 4000 kgf/cm^2 . 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 êmbolo, e colocado em uma base de latão (Figura 3.2c). Posteriormente, é inserido em um forno mufla, sob aquecimento de 2 °C/min até a temperatura de 700 °C e sinterizado por cerca de 3 h, conferindo-lhe resistência mecânica e menor fragilidade.

Figura 3.2 – 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) [52].

Fonte: da Silva, D. M., 2013.

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

3.2. Processos de fabricação dos guias de onda pedestais com cromo

Para fabricação dos guias de onda, foram utilizados como substratos, lâminas de silício tipo P, com orientação cristalográfica (100) e resistividade de 10 a 20 Ω/cm . As etapas de processos utilizadas para a fabricação dos guias de onda pedestais seguem a sequência mostrada no fluxograma da Figura 3.3.

Figura 3.3 – Etapas de fabricação do guia de onda GP com cromo.

1. Limpeza da lâmina de Si

2. Oxidação térmica úmida do Si

3. Deposição do cromo

4. Aplicação do fotorresiste

5. Exposição em luz UV

6. Revelação do fotorresiste

7. Corrosão do cromo

8. Corrosão do óxido de Si

9. Remoção do cromo

10. Deposição do filme GP

Fonte: O Autor.

3.2.1. Limpeza de lâminas

A limpeza de lâminas é realizada para produzir uma superfície de silício o mais livre possível de impurezas e rugosidades. A qualidade da superfície das lâminas de silício é essencial para fabricação de dispositivos, tanto ópticos quanto eletrônicos. A limpeza química consiste na imersão das lâminas em soluções químicas padronizadas na seguinte sequência [40]:

1. Enxágue em água DI por 5 minutos para remoção de particulados;
2. Imersão em solução de ácido sulfúrico ($4\text{H}_2\text{SO}_4$) + peróxido de hidrogênio ($1\text{H}_2\text{O}_2$) por 10 minutos. Esta etapa é chamada de limpeza piranha, produz uma reação exotérmica cuja temperatura da solução é maior do que 100°C , dispensa o aquecimento. É utilizada para remoção de compostos orgânicos grosseiros, pois o ácido sulfúrico carboniza compostos orgânicos, e o peróxido de hidrogênio oxida a lâmina de silício;
3. Enxague em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
4. Imersão em solução de 1 HF (ácido fluorídrico) + 20 H_2O por alguns segundos até a lâmina sair seca. Esta solução é utilizada para remoção do óxido de silício formado na etapa anterior, como o silício é hidrofóbico, quando todo óxido for removido da superfície, ela sairá totalmente seca.
5. Enxague em água DI por 5 minutos para remoção da solução anterior;
6. Imersão em solução de $5\text{NH}_4\text{OH}$ (hidróxido de amônio) + $1\text{H}_2\text{O}_2$ + $1\text{H}_2\text{O}$ por 10 minutos a uma temperatura de $60\text{-}70^\circ\text{C}$. Esta etapa é utilizada para remoção de particulado. O hidróxido de amônio remove metais através da formação de um íon complexo solúvel em água;
7. Enxague em água DI por 5 minutos para remoção da solução anterior;
8. Imersão em solução de 4HCl (ácido clorídrico) + $1\text{H}_2\text{O}_2$ + $1\text{H}_2\text{O}$ por 10 minutos a uma temperatura de $65\text{-}70^\circ\text{C}$. Esta etapa, junto com a etapa 6, é chamada de limpeza RCA. O ácido clorídrico remove metais.
9. Enxague em água DI por 5 minutos.

10. Imersão em solução de 1 HF + 20 H₂O por alguns segundos até a lâmina sair seca.
11. Enxague em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior.

3.2.2. Oxidação térmica úmida

Esta etapa é realizada para obtenção do dielétrico mais importante da tecnologia do silício, o óxido de silício (SiO₂), que é utilizado como camada de isolamento dos guias de onda. As espécies oxidantes utilizadas são oxigênio e vapor d'água, e no caso da oxidação térmica úmida, é o vapor d'água. A reação química predominante que descreve a oxidação térmica úmida do silício é dada por [40]:

Conforme o óxido de silício cresce, a lâmina de silício é consumida, assim a interface Si/SiO₂ muda de posição. A temperatura utilizada para a oxidação térmica varia de 700°C -1200°C, e quanto maior a espessura de óxido desejada maior o tempo de oxidação.

O processo de oxidação térmica úmida foi realizado em um forno convencional da Thermco Systems no Laboratório de Sistemas Integráveis da USP, utilizando os parâmetros mostrados na Tabela 3.1, baseados em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo.

Tabela 3.1 – Parâmetros do processo de oxidação térmica úmida.

Fluxo de O ₂ + H ₂ O	2 litros/min
Temperatura	1150°C
Tempo	2h
Espessura obtida	~1,0µm

Fonte: O Autor.

3.2.3. Deposição de cromo como máscara de corrosão

A deposição do cromo é feita pela técnica “Magnetron Sputtering”. O filme de cromo é obtido para que sirva como máscara para corrosão do óxido de silício, devido a sua alta seletividade com o plasma utilizado na corrosão. Por se tratar de um material metálico, é possível utilizar altas potências para deposição. Os parâmetros do processo de deposição do cromo foram baseados em trabalhos anteriores [52]. Na tabela abaixo, GPB e GPC representam processos diferentes para obtenção dos guias.

Tabela 3.2 – Parâmetros do processo de deposição de cromo.

Parâmetros	GPB	GPC
Pressão de Trabalho	5 mTorr	5 mTorr
Potência RF	70W	70W
Fluxo de argônio	18 sccm	18 sccm
Tempo	3,3 horas	12 min
Espessura aproximada	400 nm	120 nm

Fonte: O Autor.

3.2.4. Definição da região dos guias

O processo de definição dos guias, tanto com cromo quanto sem cromo, segue as etapas de litografia óptica, que consiste na transferência de padrões geométricos por meio de uma fina camada de material sensível a radiações. Todo processo de litografia é composto pelas seguintes etapas: Limpeza, desidratação, cobertura, tratamento térmico, exposição, revelação / estabilização. A Figura 3.4 ilustra as principais características dos processos litográficos citados acima.

Figura 3.4 – Etapas de um processo de litografia óptica.

Fonte: O Autor.

A etapa de limpeza é importante para que sejam removidos particulados ou contaminações provenientes de processos anteriores e varia de acordo com o material que compõe o substrato. A etapa da desidratação é feita para que seja retirada a umidade da superfície da amostra. Ela pode ser feita em estufa (150°C) ou com álcool isopropílico no spinner. Na etapa de aplicação do resiste, deve ser obtida uma camada uniforme do material, para evitar defeitos provenientes da não uniformidade do mesmo. Na etapa seguinte, o resiste é tratado termicamente para que seja evaporado parte do solvente da matriz polimérica, e ativar o composto fotosensível. Para a realização deste tratamento, utiliza-se um forno de convecção, forno de IR ou uma chapa quente. Na etapa de exposição, os padrões da máscara são transferidos ao fotorresiste utilizando luz ultravioleta (UV) para sensibilização da região do fotorresiste que será removida posteriormente.

É importante utilizar uma fotoalinhadora nesta etapa, para que não haja erros no alinhamento das máscaras. Na etapa de revelação o fotorresiste que

foi sensibilizado pela luz UV é removido, e na estabilização o fotorresiste é submetido a outro tratamento térmico para evaporação do solvente, tornando-o mais rígido para ser submetido aos demais processos.

Os parâmetros e materiais utilizados no processo de litografia realizados na sala limpa do LME são descritos abaixo:

1. Deposição do fotorresiste AZ-1518 por spin-coating: Spinner com rotação de 3000 rpm por 30 segundos ($\sim 2\mu\text{m}$);
2. Tratamento térmico: 20 minutos a 80°C em estufa para evaporação do solvente do fotorresiste;
3. Exposição: Exposição por 10 segundos de luz UV na alinhadora MJB3 (Karl Suss);
4. Revelação: Aproximadamente 1 minuto no revelador AZ 351 Developer;
5. Estabilização: 30 minutos a 100°C no forno para ativar reação nas regiões expostas à luz UV.

A Figura 3.5 mostra uma imagem as máscaras litográficas utilizadas no processo de fabricação dos guias de onda. Para fabricação do guia de onda PEDESTAL com cromo foi utilizada uma máscara com o layout apresentado na Figura 3.5 (a), ocupando uma área útil de 20 cm^2 (5 por 4 cm), enquanto que para a fabricação do guia de onda PEDESTAL sem cromo, como será descrito posteriormente, foi utilizado uma máscara com área útil de 64 cm^2 (8 x 8 cm). As linhas presentes na máscara do processo com cromo possuem largura que varia de $1\text{ }\mu\text{m}$ a $100\text{ }\mu\text{m}$, e para o guia sem cromo, foi utilizado uma máscara com largura de linha variando de $1\text{ }\mu\text{m}$ a $10\text{ }\mu\text{m}$, separados por um guia de $80\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 3.5 – Layout das máscaras utilizadas para a definição dos guias de onda GP: (a) guia de onda com cromo e (b) guia de onda sem cromo [53].

Fonte: T. A. A. Assumpção. 2015.

3.2.5. Corrosão do cromo

A remoção do cromo é feita pelo processo de corrosão úmida. Esse processo emprega solução e ácidos, como o ácido fluorídrico que corroem o material de maneira isotrópica. Com isto esse processo resulta em uma remoção lateral indesejada.

Um ataque de corrosão úmida, como toda reação heterogênea ocorre em três etapas: (1) transporte de reagentes para a superfície a reagir, (2) reação entre o ácido de ataque e do material a ser removido, (3) transporte dos produtos a partir da superfície.

A corrosão úmida do cromo apresenta uma maior taxa de corrosão do que a corrosão seca, o que caracteriza sua principal vantagem. Apesar do perfil isotrópico de corrosão, nesta etapa o cromo é utilizado apenas como máscara, e o tempo de corrosão é curto, e, portanto, a rugosidade lateral decorrente deste processo não é tão relevante para o processo seguinte que é a corrosão seca do óxido. O que restou de cromo desta etapa é removido posteriormente. A solução utilizada para remoção do cromo é o nitrato cérico amoniacal, e o tempo de corrosão é de aproximadamente 5 minutos.

3.2.6. Corrosão do óxido por plasma tipo 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 pedestais é um reator de placas paralelas trabalhando no modo RIE (*"Reactive Ion Etching"*) com eletrodos assimétricos do Laboratório de Microeletrônica (LME) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As amostras são posicionadas no eletrodo inferior, o qual está ligado à fonte. Um esquema desse reator é mostrado na Figura 3.6. Na região entre os eletrodos é mostrada a região do plasma, e entre o plasma e o eletrodo inferior, a região da bainha.

Figura 3.6 – 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, fazendo com que os íons positivos que se encontram na periferia do plasma, sejam extraídos em direção à superfície da amostra, bombardeando o filme exposto [48].

Na Figura 3.7 é apresentada uma foto do reator utilizado. A câmara de processo é fabricada em aço inoxidável com 310 mm de diâmetro interno, com 85 mm de espaçamento entre os eletrodos. O gás de processo é admitido via a tampa superior, a qual possui um distribuidor, em forma de “crivo”, de 150 mm de diâmetro, com furos de 0,8 mm de diâmetro e espaçamento de 10 mm entre si.

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

Figura 3.7 – Reator de corrosão por plasma RIE do LME.

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

A estrutura do pedestal foi definida pela corrosão por plasma RIE de CHF_3/O_2 . Os parâmetros utilizados para a corrosão do óxido são descritos na Tabela 3.3 para dois guias, GPA e GPB. A corrosão para obtenção de um deles, no caso GPA, baseou-se em procedimento desenvolvido anteriormente pelo grupo e fez uso de duas etapas de 30 min; para o outro guia GPB foram usadas 3 etapas de 30 min. Além, disto, neste ultimo caso, utilizou-se máscara

de cromo com espessura reduzida. Após cada etapa, as amostras foram mergulhadas uma solução de ácido nítrico e água na proporção de 1:10 durante 10 segundos. Essa solução remove as partículas de cromo residual e reduz a rugosidade superficial. Esse procedimento adicional de corrosão minimiza o efeito de micromasking [104]. 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 pontos localizados, gerando altas rugosidades dependendo do tempo de processo.

Tabela 3.3 – Parâmetros do processo de corrosão por plasma.

Pressão	50 mTorr
Potência RF	100 W
Fluxo de CHF_3	40 sccm
Fluxo de O_2	40 sccm

Fonte: O Autor.

3.2.7. Remoção da máscara de corrosão de cromo

Após a etapa de corrosão seca do óxido, a estrutura pedestal está criada, e o filme de cromo é removido utilizando o nitrato cérico amoniacal seguido de processo RCA. Como o cromo foi submetido ao processo de plasma, sua composição foi modificada. Portanto o tempo de corrosão úmida para sua remoção é mais longo do que o da etapa subsequente a litografia. A estrutura formada será apresentada no item Resultados e Discussões.

3.3. Processos de fabricação dos pedestais sem cromo

Para fabricação dos guias de onda pela rota sem cromo, foi utilizado o mesmo substrato do processo com cromo. As etapas de processos utilizadas para a fabricação dos guias de onda pedestais sem cromo (GPC) seguem a sequência mostrada no fluxograma da Figura 3.8. Cabe acrescentar que não há trabalhos na literatura que façam uso deste processo para produção de guia de onda.

Figura 3.8 – Etapas de fabricação do guia de onda GP- C sem cromo.

1. Limpeza da Lâmina Si.

2. Oxidação Seca Si.

3. Deposição do fotorresiste

4. Exposição a UV

5. Revelação do fotorresiste

6. Corrosão do óxido de Si por Plasma

7. Corrosão do silício por RIE

8. Remoção do fotorresiste

9. Oxidação úmida do Si.

10. Deposição do filme GP

Fonte: O Autor.

3.3.1. Limpeza da Lâmina

A limpeza das lâminas para o processo sem cromo foi executada da mesma forma como descrito no item 3.2.1.

3.3.2. Oxidação Térmica Seca

Após a etapa de limpeza das lâminas, as mesmas são levadas ao forno a uma temperatura de aproximadamente 1150 °C por um período de 50 min em atmosfera de O₂. Após 50 min o fluxo de O₂ é desligado, restando apenas H₂, com o objetivo de completar as ligações Si-O₂. Dessa forma, obtém-se um filme de SiO₂ com espessura aproximada de 140 nm, na equação abaixo é mostrada a reação química que ocorre na superfície da lâmina de Si com a aproximação de O₂. O filme crescido tem a finalidade de ser utilizado como máscara de corrosão do silício, já que o fotorresiste não tem resistência suficiente para suportar a corrosão do Si, como será descrita posteriormente.

3.3.3. Litografia óptica

O processo de litografia óptica para utilizado para definição da estrutura do pedestal é semelhante ao utilizada na litografia do guia produzido com máscara de cromo, descrito no item 3.2.4. Entretanto, esse processo foi executado inteiramente no LSI/EPUSP e os seus parâmetros são descritos abaixo:

1. Deposição do fotorresiste AZ-1518 por spin-coating: Spinner com rotação de 4000 rpm por 50 segundos (~ 1,5 µm);
2. Tratamento térmico: 50 segundos a 100°C em estufa para evaporação do solvente do fotorresiste;
3. Exposição: Exposição por 4,8 segundos de luz UV na alinhadora Microtec (Karl Suss);

4. Revelação: Aproximadamente 40 segundos no revelador AZ 300 MIF Developer diluído em água na proporção de 4:1.
5. Estabilização: 2 minutos a 115°C no forno para ativar reação nas regiões expostas à luz UV.

3.3.4. Corrosão Úmida do Óxido

A corrosão do SiO₂ com espessura aproximada de 140 nm foi executada via úmida por meio da solução BOE (Buffer Oxide Etch), durante aproximadamente 1min40s em temperatura ambiente. Geralmente, a solução BOE apresenta alta seletividade para o Si e o fotorresiste e taxa de corrosão do óxido de aproximadamente 100nm/min [105]. O HF (ácido fluorídrico) presente na solução é o reagente, e o NH₄F (fluoreto de amônio – ammonium fluoride) é utilizado ajuda manter a taxa de corrosão constante. O NH₄F é conhecido também como solução tampão que, além de manter a taxa de corrosão constante, favorece a melhora da seletividade para o fotorresiste [106]. O mecanismo de corrosão do SiO₂ obedece a reação química que segue:

3.3.5. Corrosão do Si por Reactive Ion Etching (RIE)

O processo de corrosão iônica reativa (RIE) do silício, consiste na combinação da corrosão por reação química e bombardeamento com íons. O processo químico ocorre principalmente pelo agente corrosivo primário; para o presente trabalho foi utilizado o gás SF₆.

Dados experimentais mostram que o silício exposto ao flúor atômico adquire uma superfície fluorada (SiF_x) que se estende entre 1 a 5 camadas atômicas, em direção ao volume do substrato, tendo como principal característica o caráter isotrópico da corrosão [107]. No processo de corrosão, átomos de flúor difundem isotropicamente em direção a esta superfície de silício fluorada. Devido à alta complexidade das reações que ocorrem no plasma, alguns detalhes ainda se encontram em investigação.

O flúor penetra na camada de silício previamente fluorada e reage com átomos de silício. Através da análise espectral do plasma é possível verificar que o ataque libera dois produtos gasosos que se dessovem da superfície: o radical livre SiF_2 e o produto estável SiF_4 [107].

O equipamento de corrosão utilizado neste trabalho para a fabricação dos guias do tipo PEDESTAL sem cromo foi um reator de placas paralelas em modo RIE com eletrodos assimétricos do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), mostrado na Figura 3.9. O esquema desse reator é semelhante ao utilizado no LME e descrito na Figura 3.6. Os parâmetros utilizados no processo de corrosão do Si são mostrados na Tabela 3.4.

Figura 3.9 – Reator de corrosão por plasma RIE do LSI.

Fonte: D.M. da Silva, 2013.

Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados na corrosão do silício.

Pressão	68 mTorr
Potência RF	100 W
Fluxo de SF_6	26 sccm
Tempo	1min e 45seg

Fonte: O Autor.

3.3.6. Remoção do Fotorresiste

A remoção do fotorresiste utilizado como máscara de corrosão foi realizada por meio da introdução das lâminas em acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) e posteriormente em isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), ambas submetidas a aquecimento e por um período de 15min. Com o intuito de preparar as lâminas para a oxidação subsequente, as laminas foram submetidas a uma limpeza do tipo piranha, como descrita no item 3.2.1.

3.3.7. Oxidação térmica úmida do Si

O processo para a formação do SiO_2 é o mesmo descrito no item 4.2.2, entretanto, os parâmetros diferem e são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados na oxidação térmica do silício.

Fluxo de O_2	2 litros/min
Temperatura	1150°C
Tempo	5h
Espessura obtida	~1,68µm

Fonte: O Autor.

3.4. Deposição dos filmes finos e guia de onda

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 3.10 e Figura 3.11).

Figura 3.10 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Fonte: D. M. da Silva, 2013.

Figura 3.11 – Equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Fonte: Fonte: D. M. da Silva, 2013.

A Figura 3.12 apresenta o interior da câmara onde ocorreram as deposições dos filmes de germanato.

Figura 3.12 – Interior da câmara de deposição do equipamento de "sputtering" da FATEC-SP.

Fonte: Fonte: D. M. da Silva, 2013.

Os elementos numerados na Figura 3.12 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 3.12, o anteparo está totalmente fechado, esta posição impossibilita a chegada de material ao substrato. Durante a deposição o anteparo permanece totalmente aberto. Cada porta alvo possui seu próprio anteparo.

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

5. **Porta alvo 2:** acomoda um segundo alvo para co-deposição (deposição simultânea de dois materiais).

Os filmes de PbO-GeO_2 foram depositados pela técnica de RF "magnetron sputtering". Os filmes utilizados para as caracterizações de transmitância e absorbância ópticas foram depositados sobre substratos quadrados de vidro óptico com dimensão de (1,5 x 1,5 cm). Para as outras análises, foram utilizados substratos de Si (lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 3 pol. de diâmetro).

A deposição do filme vítreo utilizado como guia de onda foi realizada por meio da técnica RF sputtering. Nesse processo, os filmes foram obtidos a partir da co-deposição de Yb/Er (dopante) e GeO-PbO (hospedeiro), para formar o guia de onda desejado. Para a deposição simultânea de Er/Yb, foi utilizado um alvo comercial de Yb_2O_3 de 2,0 pol e pellets de Er_2O_3 (produzidos no LTMFO) com diâmetro de (10 mm), posicionados sobre o alvo de itérbio durante a deposição, conforme mostra a Figura 3.13. A concentração de Yb_2O_3 e Er_2O_3 foi controlada por meio da potência do RF.

Figura 3.13 – Posicionamento dos “pellets” de érbio sobre o alvo de itérbio para a codopagem do filme fino. Os parâmetros utilizados na co-deposição são mostrados na tabela 4.4.

Fonte: O Autor.

3.5. Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos guias de onda produzidos foram usadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e espectrometria de transmitância no UV-VIS. Apesar de não observar o guiamento óptico ao final do processo, o arranjo utilizado para o guiamento óptico é descrito nessa seção, da mesma forma uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.4.1 Perfilometria

Para as medidas de espessura dos filmes produzidos neste trabalho utilizamos o perfilômetro *Dektak-3030*, existente no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI-EPUSP). Para esta medida os filmes foram depositados sobre substratos de silício onde definiu-se um degrau que possibilita a medida da espessura com o perfilômetro. As espessuras tiveram que ser medidas para se ter noção da taxa de deposição dos filmes assim como para a realização das simulações teóricas dos guias de onda.

3.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

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. Nesta técnica, um feixe de elétrons proveniente de um filamento de tungstênio faz a varredura da amostra quando focalizado em sua superfície. A interação do feixe com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons ou fótons, que podem ser coletados com um detector apropriado, de acordo com a Figura 3.14. Desse modo uma imagem de alta resolução da superfície da amostra é produzida.

Figura 3.14 – Técnica de microscopia eletrônica de varredura [48].

Fonte: V. D. Del Cacho, 2010.

As Análises de MEV foram feitas no equipamento JCM 6000 do Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) da Fatec-SP. O substrato utilizado foi o silício, e as tensões aceleradoras sempre da ordem de 20 kV. Foi utilizada uma inclinação de 45° no porta amostra a fim de se observar o perfil lateral dos guias fabricados.

3.5.2. Microscopia eletrônica de Transmissão

O Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foi utilizado para verificar a nucleação das nanopartículas. 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).

3.5.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X (EDX)

Os filmes produzidos foram submetidos à análise por EDX em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva, modelo S2 RANGER, da Bruker, com o objetivo de determinar a composição dos filmes produzidos. As medidas foram realizadas em vácuo ($\sim 10^{-3}$ Torr) em um porta amostra que possui uma área útil de $\sim 12,5 \text{ cm}^2$ 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.

3.5.4. 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 devido à baixa concentração.

A análise por RBS se baseia na detecção de um feixe retroespalhado pelos átomos de uma amostra, normalmente composta de filmes finos, que sofreram colisão com o feixe de íons incidente de energia bem definida. A quantidade de energia perdida na colisão pode ser determinada pela energia que os íons do feixe retroespalhado retornam a um detector, estando associada ao caminho percorrido e a razão entre a massa do átomo do feixe incidente e dos átomos do alvo, permitindo determinar qual o átomo presente no material para uma dada energia medida no detector. Numa colisão elástica, a massa atômica do centro espalhador determina a energia da partícula espalhada, enquanto que a perda de energia da partícula no interior da amostra permite obter informação de espessura e de perfil em profundidade.

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. Esta 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 [53].

3.5.5. Espectrometria de Transmitância no VIS-NIR

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

A transmitância foi medida no espectrômetro Ocean Optics, mostrado na Figura 3.15. Um feixe de luz passa por uma fibra óptica e é incidido na amostra, esta luz atravessa a amostra, segue por outra fibra óptica que a direciona até uma grade de difração e uma câmera CCD que converte o espectro para o computador, onde é possível fazer o tratamento dos dados. A medição foi feita em substrato de vidro óptico com e sem filme depositado. Para esta medida, foi utilizado o espectrômetro do LTMFO da FATEC-SP.

Figura 3.15 – Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.

Fonte: O Autor.

Obtendo-se o espectro de transmitância, é possível determinar das constantes ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e sua espessura por meio do procedimento proposto por Swanepoel [65], que será utilizado futuramente.

3.5.6. Medida de espessura por reflectometria

Os espectros de reflectância foram obtidos na região de 400 a 1050 nm, usando o espectrômetro NanoCalc-XR, Ocean Optics. Os espectros, como mostrado na Figura 3.16, foram medidos em diferentes pontos das amostras e simulados para determinar a espessura.

Figura 3.16 – Espectro de reflectância do óxido de silício obtidos por meio do espectrômetro NanoCalc-XR, Ocean Optics.

Fonte: O Autor.

3.5.7. Determinação da espessura e constantes ópticas

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

Para determinar as constantes ópticas dos filmes foi utilizado o procedimento proposto por Swanepoel [108], que será detalhada a seguir. O procedimento escolhido se deve a conformidade com as outras técnicas de caracterização como, por exemplo, a perfilometria e MEV.

Em geral, o material a ser analisado se trata de um filme fino depositado sobre um substrato transparente, como mostrado na Figura 3.17. O filme apresenta uma espessura d e um índice de refração complexo $n = n + ik$, onde n é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção, que está relacionado com o coeficiente de absorção α , através da Equação (3.13). O substrato possui uma espessura que é diversas ordens de grandeza maior do que d e possui um índice de refração s e, idealmente, um coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$.

Figura 3.17 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato mais filme fino.

Fonte: O Autor.

Para um filme fino com espessura uniforme, franjas podem ser observadas no espectro de transmissão, devido à interferência dos feixes de luz refletidos na superfície do substrato e na superfície do filme. Um exemplo de espectro de transmissão está mostrado na Figura 3.18. As franjas podem ser utilizadas para a determinação das constantes ópticas, como será mostrado na sequência [109, 110].

Figura 3.18 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 µm de espessura.

Fonte: D. M. da Silva.

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

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (3.1)$$

onde,

$$R = \left(\frac{s - 1}{s^2 + 1} \right)^2 \quad (3.2)$$

Desta forma, obtêm-se:

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (3.3)$$

Isolando s, na Equação (2.79), têm-se que:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

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

$$2nd = m\lambda \quad (3.5)$$

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 em um determinado comprimento de onda depende dos índices de refração do substrato e do filme, bem como da espessura do filme e do seu coeficiente de absorção. Uma expressão analítica para a transmissão do sistema filme + substrato, $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ está apresentada a seguir:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (3.6)$$

Onde:

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (3.7)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (3.8)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi \quad (3.9)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (3.10)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (3.11)$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (3.12)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (3.13)$$

Entretanto, considerando $k=0$, a Equação (3.6) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x \cos\varphi + D'x^2} \quad (3.14)$$

onde,

$$A' = 16n^2s \quad (3.15)$$

$$B' = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (3.16)$$

$$C' = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (3.17)$$

$$D' = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (3.18)$$

Os extremos das franjas de interferência podem ser escritos como:

$$T_M = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (3.19)$$

$$T_m = \frac{A'x}{B' + C'x + D'x^2} \quad (3.20)$$

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 (3.19) e o recíproco da Equação (3.20), obtêm-se:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C'}{A'} \quad (3.21)$$

Substituindo as Equação (3.15) e (3.17) em na equação (3.21) e isolando n , obtêm-se:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.22)$$

Onde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.23)$$

A Equação (3.22) pode ser utilizada para calcular $n(\lambda)$ a partir de T_M e T_m .

É possível obter $x(\lambda)$, resolvendo a Equação (3.19):

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (3.24)$$

Onde

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (3.25)$$

A espessura do filme pode ser obtida, se forem conhecidos os valores de índice de refração n_1 e n_2 de dois máximos adjacentes, localizados em λ_1 e λ_2 . Substituindo os valores conhecidos na Equação (3.5), têm-se:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.21)$$

3.5.8. Caracterização Óptica dos Guias

As técnicas e as montagens experimentais utilizadas na caracterização óptica dos guias de onda fabricados pelos processos descritos anteriormente são apresentados nas Figuras 3.19 e 3.20. O primeiro arranjo ilustrado esquematicamente na Figura 3.19 e mostrado na Figura 3.20 foi utilizado para determinar as perdas por propagação nos guias de onda nos comprimentos de onda de 633 nm e 1068 nm. Os perfis de campo próximo também foram obtidos por meio de arranjo semelhante.

Para a caracterização da atenuação dos guias, foi utilizada a técnica de vista superior [73]. Nesta análise, as lâminas de Si com os guias depositados e

finalizados foram clivadas na orientação cristalográfica. O acoplamento do laser nos guias de onda é feito através de uma fibra óptica posicionada na borda clivada da lâmina, como mostrado na Figura 3.19.

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 (Dispositivo de Carga Acoplada) 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 3.20 mostra a montagem experimental para a medida de atenuação nos guias produzidos.

Figura 3.19 – 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: O Autor.

Figura 3.20 – Fotografia do arranjo utilizado para determinação das características ópticas.

Fonte: T. A. A. Assumpção. 2015.

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 $1\mu\text{m}$ (*LaseOptics*), mostrada na Figura 3.21. Este mesmo método foi empregado para as medidas de ganho óptico nos guias de onda, através do arranjo que será mostrado na sequência.

Figura 3.21 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.

Fonte: O Autor.

As imagens gravadas são analisadas por um programa de tratamento de imagens que possibilita medir a variação luminosa no guia de ondas. A Figura 3.22 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 e mostrado na mesma figura.

Figura 3.22 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda.

Fonte: O Autor.

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

$$\alpha = -10a \quad (3.1)$$

$$\alpha = -10 \frac{\log \frac{P_2}{P_1}}{Z_2 - Z_1} \quad (3.2)$$

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

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

A amplificação óptica na região do infravermelho (em $\sim 1530\text{nm}$) foi determinada utilizando um laser de diodo de 980 nm como bombeio com potência máxima de 150 mW. Um laser de 1530 nm forneceu o feixe de sinal de prova para ser amplificado. Os feixes de bombeio e de sinal foram multiplexados por um WDM 980nm / 1550nm e acoplados às guias de onda. A potência do feixe de prova (sinal) foi mantida em -30 dBm ($\sim 1\mu\text{W}$) para evitar a saturação de ganho. O sinal de saída foi coletado com uma fibra multimodo e enviado a um analisador óptico espectral para avaliar o ganho. A Figura 3.23 apresenta um esquema do arranjo utilizado nas medidas de ganho óptico no infravermelho.

Figura 3.23 – Arranjo experimental utilizado para as medidas de ganho óptico.

Fonte: O Autor.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção serão expostos e discutidos os resultados experimentais a partir da definição das diferentes estruturas dos guias de onda obtidos no LME e LSI, e co-depositados na FATEC.

Os primeiros resultados tratam-se dos filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ depositados em lâminas de vidro obtidos por meio da técnica de sputtering. A partir desses resultados são extraídos parâmetros fundamentais, tais como, transmitância, índice de refração e coeficiente de absorção.

Na sequência, serão apresentados os resultados relacionados a produção dos guias de onda do tipo PEDESTAL, obtidos por meio do processo que utiliza o cromo como máscara de deposição, e também será descrito um processo desenvolvido pela primeira vez, que utiliza o óxido de silício como máscara de corrosão.

Os resultados serão discutidos tendo como base a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e as caracterizações ópticas passivas. Em seguida, são mostrados os resultados das caracterizações ópticas ativa dos guias de onda GP-Yb/Er, com apresentação dos resultados dos ganhos.

Ao final, serão apresentados os resultados dos filmes e guias de onda dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com nanopartículas metálicas.

4.1. Deposição dos filmes finos $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Antes de realizar a construção dos guias de onda foram feitas deposições de filmes finos em substrato de vidro com os parâmetros de processo mostrado na Tabela 4.1, a fim de avaliar as características relacionadas à transmitância óptica e a incorporação íons de terras-raras na sua forma trivalente. Por meio desses filmes também é possível determinar a espessura do filme e o índice de refração utilizando o método desenvolvido por Swanepol [108], demonstrado na seção 3.5.7. A Tabela 4.2 apresenta a espessura dos filmes depositados e as espessuras determinadas pela técnica

de reflectometria, as potências de deposição aplicadas a cada alvo também são mostradas.

Como descrito na seção Materiais e Métodos, é utilizada a nomenclatura para diferenciar as amostras. As letras B e C correspondem a diferentes processos de fabricação dos guias, que utilizaram diferentes etapas e parâmetros. A amostra GPB refere-se ao guia produzido com máscara de cromo e GPC sem a máscara de cromo. Os códigos 1P, 2P e 3P representam o número de pellets de érbio. Entretanto, os parâmetros do RF sputtering utilizados para a deposição dos filmes são os mesmos e estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na produção dos filmes finos GP e dos co-dopantes Yb e Er.

Parâmetros	Alvo 1 – GP	Alvo 2 – Yb/Er
Potência	60 W	20 W
Abertura do shutter	100%	100%
Gás	Argônio	
Fluxo	18 Sccm	
Pressão de base	$5 \cdot 10^{-5}$ torr	
Pressão de trabalho	$5 \cdot 10^{-3}$ torr	
Rotação	70%	

Fonte: O Autor.

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados no processo de deposição dos filmes e as espessuras obtidas. A potência do alvo GP e do dopante foram, respectivamente, 60 e 20 W.

Amostra	Tempo de deposição (Horas)	Espessura reflectância (Å)	Taxa de deposição (Å/min)
GPB-3P6	6	390 ± 7	1,1
GPC-3P6	6	429 ± 4	1,2
GPC-2P6	6	366 ± 4	1,0
GPC-1P6	6	388 ± 4	1,1
GPC-1P12	12	758 ± 15	1,1

Fonte: O Autor.

Na Tabela 4.3 são mostrados os resultados da Fluorescência de Raio X utilizando a técnica de Energia Dispersiva (EDX – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). Os resultados indicam a proximidade entre a estequiometria do filme obtido com a do alvo. Entretanto, a determinação das terras-raras ficou comprometida.

Tabela 4.3 - Composição dos filmes GP estudados neste trabalho, obtidas por Fluorescência de Raios X (EDX).

Amostra	GeO ₂ (% peso)	PbO (% peso)	Yb ₂ O ₃ + Er ₂ O ₃ (% peso)
GPB	28,6	62,0	9,4
GPC-3P6	27,7	60,3	12,0
GPC-2P6	30,5	58,4	11,1
GPC-1P6	28,5	59,8	11,7
GPC-1P12	29,3	59,7	11,0

Fonte: O Autor.

Com o intuito de identificar ambas as terras-raras, medidas de Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS – *Rutherford Backscattering Spectroscopy*) associada a com análise de Emissão de Raio X Induzida por Próton (PIXE – *Proton-Induced X-Ray Emission*) foram executadas. As análises dos espectros de RBS e simulações foram executadas com o auxílio dos softwares de SIMNRA e MultiSIMNRA executada nos padrões de filmes puros de Yb₂O₃ e Er₂O₃ em substrato de silício e relacionadas com as intensidades de fluorescência de raio X analisadas por meio do software WinQXAS. Dessa forma, as concentrações dos íons Yb³⁺ e Er³⁺ presentes nos filmes GP foram determinadas. Nas Figuras 4.1 e 4.2 são mostradas as análises de RBS e PIXE dos filmes GPB e GPC-1P6, e na Tabela 4.4 são apresentados os resultados das análises de todas as amostras produzidas. Para comparação, também foi incluído o resultado da concentração da amostra produzida na tese de doutorado de D. M. da Silva, designada como GPA. O erro médio apresentado é de 20% e 10% para os íons Yb³⁺ e Er³⁺, respectivamente.

Figura 4.1 – Espectro de RBS experimental e simulado, e análise de PIXE (Inserção) da amostra GPB.

Fonte: O Autor.

Figura 4.2 – Espectro de RBS experimental e simulado, e análise de PIXE (Inserção) da amostra GPC-1P6.

Fonte: O Autor.

Tabela 4.4 - Concentração de terra-raras para as diferentes amostras produzidas e a razão entre os íons Yb e Er.

Amostra	Pellets de Er	Concentração de Yb (átomos/cm ³)	Concentração de Er (átomos/cm ³)	Razão Yb/Er
GPA [79]	3	$2,0 \cdot 10^{21}$	$3,3 \cdot 10^{19}$	60,61
GPB	3	$1,41 \cdot 10^{21}$	$2,72 \cdot 10^{19}$	51,59
GPC-3P6	3	$1,09 \cdot 10^{21}$	$1,40 \cdot 10^{20}$	7,80
GPC-2P6	2	$6,14 \cdot 10^{21}$	$5,61 \cdot 10^{20}$	10,94
GPC-1P6	1	$2,87 \cdot 10^{21}$	$1,86 \cdot 10^{20}$	15,42
GPC-1P12	1	$4,91 \cdot 10^{21}$	$3,12 \cdot 10^{20}$	15,83

Fonte: O Autor.

Observa-se por meio dos resultados de PIXE mostrados na Tabela 4.4 que a concentração de itérbio ficou acima de 10^{21} átomos/cm³ e de, no máximo, 10^{20} átomos/cm³ para o érbio.

A diferença entre as razões das amostras GPA e GPB em relação às amostras GPC pode estar associada com o posicionamento dos pellets em cima do alvo de itérbio. Isto é decorrente de fato de existir uma região de maior concentração de plasma, como mostrado na Figura 4.3. Além disto, deve-se considerar que essas medidas foram feitas sem calibração prévia com alvos de itérbio e érbio; assim devemos dar crédito maior aos valores das razões do que aos valores absolutos das concentrações e entender a presente análise como qualitativa.

Figura 4.3 – Demonstração da região de maior concentração de plasma do sistema de RF sputtering da Fatec.

Fonte: O Autor.

Na Figura 4.4 é apresentado o espectro de transmissão óptica do filme fino depositado em lâmina de vidro, correspondente aos filmes GPB e ao filme GPC sem NPs. As transições energéticas tanto do Er^{3+} quanto do Yb^{3+} não puderam ser demonstradas por meio da transmitância óptica, como são evidenciadas em amostras no formato de bulk. Isso se deve a baixa espessura do filme depositado e alta concentração de terras-raras.

Figura 4.4 – Espectro de transmissão óptica das amostras GPB (a) e GPC (b) sem nanopartículas.

Fonte: O Autor.

Nas figuras 4.5 (a) e (b) são mostrados os índices de refração e o coeficiente de absorção óptica, respectivamente, do filme GP co-dopado com Er^{3+} e Yb^{3+} nas regiões do visível e do infravermelho próximo, determinados a partir da técnica de Swanepol [108]. O índice de refração é de 1,90 em 1530 nm, semelhante ao encontrado por D.M. da Silva [52].

Figura 4.5 – Medidas de índice de refração (a) e coeficiente de absorção óptica (b) do filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ codopado com Er^{3+} e Yb^{3+} nas regiões do visível e do infravermelho próximo.

Fonte: O Autor.

Podemos observar na Figura 4.5 (a) que o coeficiente de absorção dos filmes GPC aumenta para comprimentos de onda em direção ao ultravioleta e diminui para comprimentos maiores; este comportamento está associado principalmente ao efeito Rayleigh, tornando mais difícil sua aplicação para na região do visível. O mesmo comportamento é observado para o índice de refração no gráfico da Figura 4.5 (b). Tais parâmetros são de suma importância para o confinamento óptico no guia.

4.2. Produção e Caracterização de guias de onda PEDESTAL com cromo

Para a obtenção dos guias de onda do tipo PEDESTAL com cromo, foram utilizados dois processos diferentes de fabricação. O primeiro deles consiste na definição da região do guia por meio de uma máscara de corrosão de cromo, processo esse que tem sido extensivamente utilizado pelo nosso grupo de trabalho em colaboração com o LME [48, 52, 53]. Ao longo da pesquisa foi observado que as características residuais provocadas pelo efeito de “micromasking” e da rugosidade, como será discutido posteriormente, prejudicavam o guiamento. Por esse motivo, alterações nos parâmetros de processo foram introduzidos a fim de se obter um guia com melhores

características para o guiamento óptico. A micrografia obtida por MEV da Figura 4.6, evidencia os resquícios de cromo proveniente do processo de definição do óxido de silício.

Figura 4.6 – Imagem de MEV da estrutura pedestal antes da deposição do núcleo, evidenciando os resíduos de cromo da amostra GPB.

Fonte: O Autor.

Apesar do aperfeiçoamento deste processo, o efeito de “micromasking”, provocado pelo cromo, continua em evidência. Para eliminar o cromo como máscara de corrosão do óxido, um novo guia foi obtido por meio de uma rota até então não estudada, utilizando para tanto, uma máscara de corrosão SiO_2 para corrosão do Si. Com a introdução desse novo procedimento a rugosidade superficial foi consideravelmente reduzida e o efeito de “micromasking” foi eliminado. Cabe acrescentar que esse último procedimento foi realizado inteiramente no LSI.

As imagens de Microscopia Óptica dos guias GPA e GPB são mostradas nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. Observa-se pela imagem ampliada da Figura 4.7 (b), a existência de pontos escuros na lateral do núcleo, que podem estar associados resquícios de fotorresiste provenientes do processo de fabricação do guia GPA. O mesmo não é observado para o guia GPB, mostrados na Figura 4.8, embora ainda existam pilares em decorrência do efeito de “micromasking”, como será visto nas imagens de MEV.

Figura 4.7 – Microscopia óptica dos Guias de onda GPA (a) e (b) detalhe do guia de onda.

Fonte: O Autor.

Figura 4.8 – Microscopia óptica dos Guias de onda GPB (a) e (b) detalhe do guia de onda.

Fonte: O Autor.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), dos guias GPA e GPB são mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10. A superfície do núcleo apresentou baixa rugosidade em ambos os guias. Contudo, as estruturas de pilares adjacentes à superfície lateral do guia de onda GPA são observadas com maior significância nas imagens de MEV da Figura 4.9 (b). A presença destas estruturas pode ser atribuída ao efeito de micromasking, onde os resíduos da remoção incompleta da máscara de cromo podem contribuir para o

posterior crescimento colunar do filme GP [79, 104, 111-114]. A presença destas estruturas é prejudicial, uma vez que a sua proximidade com o núcleo pode aumentar a perdas de propagação, devido a vazamento de radiação [115].

Figura 4.9 – Imagens de MEV dos Guias de onda GPA [79].

Fonte: O Autor.

Figura 4.10 – (a) Imagens de MEV dos Guias de onda GPB (b) em vista frontal do guia de 5 μm e altura de núcleo de 390 nm.

Fonte: O Autor.

A fim de reduzir o efeito de micromasking e melhorar o guiamento, o guia de onda GPB, teve a espessura da máscara de cromo reduzida em 70%, em comparação com a utilizada no GPA. Este passo foi adotado a fim de reduzir a quantidade de resíduos após a sua remoção. Além disso, a outra mudança adotada foi a introdução de mais uma etapa para a corrosão. Finalmente, a espessura da camada do núcleo do guia GPB foi reduzida para $0,39\text{ }\mu\text{m}$ (para GPA esse valor é de $1,1\text{ }\mu\text{m}$); imagens desses guias são mostrados nas Figuras 4.9 (b) e 4.10(b). A partir da Figura 4.11 é possível notar que as estruturas de pilares também estão presentes no guia de onda GPB. Contudo, de forma diferente do guia de onda GPA, essas estruturas estão afastadas da região do núcleo, uma vez que a altura das estruturas de pilares é menor do que a espessura do pedestal de SiO_2 .

Figura 4.11 – Imagens de MEV dos Guias de onda GPB de $5\mu\text{m}$.

Fonte: O Autor.

Recentemente, o nosso grupo de trabalho publicou um estudo que apresenta tais conclusões, comparando o guia de onda GPB e um guia de onda produzido na tese de doutorado de D. M da Silva (Figura 4.9), que será designado como GPA no presente trabalho [79]. Como resultado direto da modificação nas dimensões e da diminuição dos pilares laterais próximos aos guias, foi observada a redução das perdas por propagação tanto no visível quanto infravermelho, mostrados na Figura 4.12.

Fig. 4.12 – Perdas por propagação dos guias GPB para guias de onda de 5 a 100 μm comparados com o guia GPA [79].

Fonte: O Autor.

As perdas por propagação foram obtidas por meio da técnica de vista superior [73] para guias de onda com dimensões que variam de 4 a 100 μm . Foram obtidos perdas por propagação de 6,5 dB/cm e 2,5 dB/cm em 633 nm para os guias de onda GP produzidos por D.M da Silva e GPB, respectivamente, e perdas por propagação de 2,5 dB/cm e 1,0 dB/cm em 1068 nm, respectivamente. A partir do gráfico da Figura 4.12, nota-se que a perda por propagação diminui com o aumento da largura do guia, e cresce rapidamente para os guias com largura inferior a 20 μm . As altas perdas apresentadas para os guias de largura menores estão associadas com a

interação dos modos guiados com a rugosidade das paredes laterais do guia de onda [116, 117]. Ao mesmo tempo, o aumento das perdas por propagação para menores comprimentos de onda é atribuído ao espalhamento Rayleigh [117].

Na Figura 4.13 é mostrado o perfil de campo próximo do guia de onda GPB medido em 1068 nm, para guias de onda de 80 μm e. Em todos os guias, como esperado, o guiamento tem característica de multimodo.

Figura 4.13 – Perfil de campo próximo dos guias de onda GPB em 1068 nm para guias de 80 μm .

Fonte: O Autor.

A simulação do perfil de campo próximo em 980 nm é mostrada na Figura 4.14 e 4.15 para um guia de onda de 10 μm . Em ambos os guias de onda é observada a propagação com características de multimodo. O baixo guiamento apresentado pelo guia GPA pode ser atribuído aos pilares próximos as paredes laterais ao núcleo que desvia a luz para fora do guia de onda, aumentando as perdas por propagação, como mostrado nas simulações da Figura 4.14. A redução das perdas para o guia de onda GPB está associada com a diminuição dos pilares próximos ao núcleo, como já mostrado na Figura 4.10, evitando dessa forma o acoplamento lateral da luz com os pilares.

Figura 4.14 – Perfil de campo próximo simulado para os guias pedestais GPA [79].

Fonte – F. A. Bomfim, 2015.

Figura 4.15 – Perfil de campo próximo simulado para os guias pedestais GPB [79].

Fonte – F. A. Bomfim, 2015.

A seguir mostramos na Figura 4.16 os resultados de ganho obtidos para os guias de onda pedestal produzidos (GPB). Os resultados de ganho (sinal em 1530 nm) são mostrados em função da potência do laser de diodo de 980 nm (excitação), ambos os sinais multiplexados por um WDM.

Figura 4.16 – Ganho óptico do guia GPB, em 1530 nm (1 μ W), em função da potência de bombeio, em 980 nm, para guia de onda de diversas larguras do núcleo com altura de 390 nm para um guia de 1,0 cm.

Fonte: O Autor.

Os resultados a seguir são apresentados em função da potência estimada dentro do guia que foram determinadas considerando a perda por acoplamento, expressa pela seguinte equação:

$$Perda_{acopl.} \approx 10 \log \frac{4a^2 W_H W_V}{(a^2 + W_H^2)(a^2 + W_V^2)} \quad (4.1)$$

Na equação acima a é o diâmetro do modo da fibra usada para acoplamento e W_H e W_V são as dimensões horizontal e vertical na intensidade $1/e^2$ do modo guiado.

Vários fatores podem influenciar de maneira a degradar o desempenho dos guias amplificadores, dentre eles, a clivagem pode ser determinante, tendo em vista que uma clivagem inadequada aumentará as perdas por inserção, e dessa forma, os valores estimados na equação 4.1 podem ser muito maiores. Cabe acrescentar que apenas os guias com largura inferior a 12 μ m não apresentaram ganho, o que pode ser causado por inomogeneidades localizadas, partículas espalhadoras, além de clusters de itérbio e érbio.

Os gráficos das Figuras 4.17 mostram a evolução do ganho em função da potência de excitação na saída do laser. O ganho máximo observado foi de aproximadamente 6,0 dB/cm para um guia de largura igual a 80 μm e comprimento de 1,0 cm (Figura 4.17 (b)). Nesse mesmo gráfico observa-se que para potências superiores a 3,0 mW ocorre a saturação.

Figura 4.17 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência na saída da fibra (eixo inferior) e da estimada no guia de onda (eixo superior) do tipo pedestal GPB-3P6 para diferentes larguras e núcleo com altura de 390 nm.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

Fonte: O Autor.

Quando comparamos esses resultados com os obtidos pela tese de D.M da Silva, observamos um aumento no ganho superior a 50% para o mesmo guia de onda, conforme mostrado na Figura 4.18. A figura compara guia GP-A com largura de 70 μm com guia GPB com largura de 80 μm . Esse aumento pode estar associado com a redução da interação da radiação com as paredes laterais ao núcleo, conseqüentemente, diminuindo as perdas por propagação, decorrente da otimização do processo de guia de onda pedestal já explicado (redução da espessura da máscara de cromo, aumento das etapas de corrosão e limpeza e diminuição da espessura do core).

Figura. 4.18 – Ganho interno, em 1530nm, para os guias GPA e GPB [79].

Fonte: O Autor.

Outro fator importante a ser salientado foi ausência de amplificação dos guias produzidos por D.M da Silva com largura inferior a 30 μm , enquanto que para o guia GPB foi possível observar um ganho $\sim 4,0$ dB/cm para o guia de GPB de 14 μm . Por outro lado, para os guias rib produzidos com a mesma matriz e mesma concentração de dopantes, foi obtido ganho de 2 dB/cm, em 1530 nm, para largura de 2 μm [79]. Esses resultados só puderam ser otimizados na presença de nanopartículas de ouro, e o ganho passou para 4,3 dB/cm, resultado equivalente ao obtido para o guia GPB sem ouro. Guias de onda canal de germanato codopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ produzidos por troca iônica forneceram ganho de ~ 3 dB/cm [118].

4.3. Produção e Caracterização de guias de onda PEDESTAL sem cromo

Apesar de ter alcançado ganho óptico de 6,0 dB/cm no guia GPB-3P6, dificuldades de reprodutibilidade devido à complexidade do processo de corrosão e a dificuldade de obtenção de ganhos ópticos para guias inferiores a 14 μm nos levou a elaboração de um novo processo de fabricação, que elimina o cromo como máscara de corrosão, e dessa forma, os problemas decorrentes

do efeito de micromasking. O processo desenvolvido é inédito para guias de onda e concebido a partir da necessidade de eliminar a máscara de cromo. Como ficará demonstrado nos resultados que seguem, por meio do novo processo que utiliza uma máscara de óxido para corrosão do silício, foi possível observar tanto o guiamento quanto o ganho em todos os guias de onda produzidos, de forma mais fácil do que no caso anterior.

Uma primeira característica a ser ressaltada está associada com a máscara utilizada no processo de litografia. A máscara utilizada no processo de fabricação do guia GPC cobre uma área superficial da ordem de 4 vezes a área utilizada para a fabricação dos guias GPA e GPB. Por outro lado, a densidade de guias entre 1 e 10 μm presentes na lâmina é substancialmente superior, contando com apenas um guia 80 μm por conjunto, como mostrado na Figura 4.19, permitindo dessa forma, uma maior quantidade de guias com largura inferiores a serem analisados.

Figura 4.19 – imagem de microscopia óptica do guia GPC com guias de 1 a 10 μm e também um guia de 80 μm .

Fonte: O Autor.

Nas imagens MEV das Figuras 4.20 e 4.21 são mostrados os guias de GPC antes da deposição do núcleo de GP. As estruturas apresentadas foram produzidas inteiramente no LSI, e posteriormente a camada corresponde ao

núcleo foi depositada no LTMFO-FATEC. O processo realizado no LSI elimina a máscara de corrosão de cromo, utilizada para a definição do óxido. Em contrapartida, para o guia GPC, também é utilizada uma máscara de corrosão para proteger a região de formação do guia e posterior corrosão do silício.

O óxido de silício crescido de forma seca utilizado como máscara de deposição apresenta espessura de 140 nm (determinada por perfilometria). Após a obtenção do óxido, as lâminas foram submetidas ao processo de litografia, expondo dessa forma o óxido que será corroído por via úmida, por uma solução conhecida como BOE. Após a corrosão do óxido, o silício é exposto sendo corroído na sequência por plasma (processo RIE). Tendo definida a estrutura do pedestal, as lâminas são então oxidadas via úmida, apresentando espessura de $1,802 \pm 93$ um (determinada pelo método de reflectância), e mostrado nas imagens de MEV da Figura 4.22. A diferença de altura do pedestal e a superfície determinada por perfilometria foi de $1,15 \pm 0,20$ μm .

Figura 4.20 – Vista superior da estrutura do pedestal após a oxidação, para produção do guia GPC obtida por MEV.

Fonte: O Autor.

Figura 4.21 – Vista superior da estrutura do pedestal após a oxidação, para um guia de 2,0 μ m para produção do guia GPC.

Fonte: O Autor.

Observa-se por meio das Figuras 4.20 e 4.21 apresentadas anteriormente, que a superfície do óxido não apresenta imperfeições e impurezas substanciais quando comparadas com os demais guias de onda, GPA e GPB. Tanto na microscopia óptica quanto nas micrografias obtidas por MEV é possível observar com perfeição a numeração indicativa da largura do guia, indicando que o processo de transferência de padrões durante a litografia ocorreu de maneira satisfatória.

A imagem de MEV da Figura 4.22, evidencia o perfil altamente anisotrópico característico da corrosão do silício por plasma de SF₆. Além da corrosão física (sputter etch), ocorre também o processo químico (plasma etch), provocando dessa forma o “under cut”, ou corrosão abaixo da máscara de corrosão (óxido).

Figura 4.22 – Vista da estrutura do pedestal após a oxidação para produção do guia GPC.

Fonte: O Autor.

A anisotropia da corrosão pode ser avaliada numericamente pela equação 4.4. O perfil totalmente isotrópico é obtido para uma corrosão com $A=0$, obtido quando a taxa de corrosão do silício é igual em todas as direções. Por outro lado, o perfil totalmente anisotrópico ($A=1$) é obtido para $x=0$, representando que a corrosão paralela à superfície da amostra (eixo x) é igual a zero [107]. A Figura 4.23 ilustra a relação.

$$A = 1 - \left(\frac{x}{h}\right) \quad (4.4)$$

Figura 4.23 – Anisotropia: O parâmetro x representa a corrosão máxima superficial e h representa a profundidade da corrosão.

Fonte: O Autor.

Para o guia GPC, a anisotropia da corrosão apresenta um valor de aproximado de 0,67.

Uma vez definida a estrutura do pedestal, guias de onda com concentrações diferentes de érbio e itérbio foram estudados a partir da variação da quantidade de “pellets” de érbio sobre o alvo de itérbio. As condições do processo são as mesmas utilizadas na produção dos filmes finos GPB. Cabe salientar que a potência dos alvos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e Yb_2O_3 foi mantida em 60 W e 20 W, respectivamente, em todos os casos

Nas Figuras 4.25 a 4.26 que seguem, são mostradas as imagens de MEV da vista superior dos guias GPC após a co-deposição por RF sputtering do filme GP com Yb e Er. Observa-se nas imagens que existem poucas imperfeições em sua superfície, e, além disso, a numeração (Figura 4.25) correspondente ao tamanho dos guias permanece a mesma após a deposição do material, permitindo, inclusive, a obtenção do guia de onda 1 μm .

Figura 4.24 – Vista superior do guia GPC-1P6 (esquerda) e GPC-2P6 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).

Fonte: O Autor.

Figura 4.25 – Vista superior do guia GPC-3P6 (esquerda) e GPC-1P12 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).

Fonte: O Autor.

Nas Figuras 4.26 a 4.27 são mostradas as vistas frontais dos guias de onda de GPC para diferentes larguras. Os guias apresentam a ausência de pilares nas laterais do pedestal que podem prejudicar o guiamento óptico, aumentando as perdas, como já discutido para o guia GPB. A camada de óxido formada apresenta espessura aproximada de 1,60 µm. Também é possível notar uma elevação nas extremidades do guia em relação ao centro, que deve estar associado com a corrosão do silício e sua posterior oxidação. A altura do pedestal é em média de 1,20 µm, determinado por perfilometria.

Figura 4.26 – Vista frontal do guia GPC-1P6 (esquerda) e GPC-2P6 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).

Fonte: O Autor.

Figura 4.27 – Vista frontal do guia GPC-3P6 (esquerda) e GPC-1P12 (direita) após co-deposição do material por sputtering (matriz e dopante).

Fonte: O Autor.

A superfície adjacente à lateral do guia, nas Figuras 4.26 e 4.27 apresenta alta rugosidade que também deve estar associado com o bombardeamento físico pelo plasma de SF_6 . Entretanto, essa rugosidade não está em contato com o “core” do guia de onda, tendo em vista que o core está separado por uma pequena interface de óxido, como mostrado na Figura 4.21, e, além disso, a lateral do core apresenta baixa rugosidade. Tais características contribuíram de forma a reduzir consideravelmente as perdas por propagação como ficará demonstrado na sequência.

É importante também salientar que, pela primeira vez em nosso grupo de trabalho, os guias pedestal de largura inferiores a 4 μm permitem o guiamento óptico, como ficará demonstrado pelos resultados de perdas por propagação, perfil de campo próximo e ganho ópticos.

As dimensões dos guias GPC medidos por MEV são mostradas na Tabela 4.5. Os resultados mostram uma boa concordância entre as espessuras dos guias e do óxido obtidos por MEV em relação aos resultados obtidos por meio de reflectância mostrados anteriormente. A altura do pedestal (H_P) apresenta valores próximos em posições diferentes da lâmina, demonstrando

que o processo de oxidação úmida ocorreu de maneira satisfatória. Entretanto, a espessura do core (H_{core}) apresenta uma pequena variação na espessura depositada, que pode estar relacionada com o posicionamento das amostras no porta-amostra.

Tabela 4.5 - Dimensões dos guias GPC determinadas por MEV.

Amostra	Espessura do óxido (O_x) (μm)	Espessura do core (H_{core}) (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
GPC-3P6	1,58	447	1,2
GPC-2P6	1,60	386	1,1
GPC-1P6	1,64	410	1,1
GPC-1P12	1,62	787	1,2

Fonte: O Autor.

Como consequência direta da introdução desse novo processo houve uma redução considerável nas perdas ópticas em 1068 nm para todos os guias de onda, como mostrado na Figura 4.28. As menores perdas são observadas nos os guias de onda de maior largura; para o guia GPC-1P6, por exemplo, a perda de 8,0 dB/cm para largura de 1 μm , atinge perda de ~ 1 dB/cm, para largura de 80 μm . Reduções da mesma ordem também foram observadas para os guias menores. Entretanto, devido ao espalhamento Rayleigh e da rugosidade lateral [116,117] há o aumento nas perdas por propagação para guias de onda com menores larguras. As perdas por propagação dos guias de onda GPC-3P6 não puderam ser determinadas, provavelmente em decorrência da alta absorção íons de Er^{3+} na região do 1068 nm.

Figura 4.28 – Perdas por propagação dos guias GPC para guias de onda de 1 a 80 μm .

Fonte: O Autor.

Na Figura 4.29 são mostrados os perfis de campo próximo dos guias de onda GPC medidos em 1068 nm, para guias de onda de 1, 6 e 80 μm . Em todos os guias 80 μm , como esperado, o guiamento tem característica de multimodo. Entretanto, para os guias de onda de 1 e 6 μm o guiamento apresenta características de monomodo. Cabe acrescentar que em trabalhos anteriores do nosso grupo de trabalho não foi possível determinar o perfil de campo próximo para guias menores a 6 μm .

Tabela 4.29 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 de larguras de 1, 6 e 80 μm .

Guia	Largura		
	1 μm	6 μm	80 μm
1P6
2P6
1P12

Fonte: O Autor.

Os ganhos ópticos para os guias GPC são apresentados nas Figuras 4.30 a 4.33. Embora tenham sido medidos os ganhos de todos os guias das amostras GPC-1P6, GPC-2P6 , GPC-1P12 e GPC-3P6, selecionamos os resultados dos guias com mesma largura (1, 6 e 80 μm) para facilitar.

Figura 4.30 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-1P6.

Fonte: O Autor.

Figura 4.31 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-2P6.

Fonte: O Autor.

Figura 4.32 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeio para o guia GPC-1P12.

Fonte: O Autor.

Figura 4.33 – Ganho óptico, em 1530 nm, em função da potência de bombeamento para o guia GPC- 3P6.

Fonte: O Autor.

Os gráficos das Figuras 4.30 4.33 mostram a evolução do ganho em função da potência de excitação do laser. Ganhos ópticos de 3,7, 4,0 e 4,5 dB/cm foram encontrados para os guias GPC-1P6, 2P6 e 1P12, com largura de 6 μm, respectivamente. Também foi possível observar ganho óptico de

aproximadamente 2,0 dB/cm para os guias GPC-1P12 de 1 μm . Cabe acrescentar que essa foi a primeira vez, em nosso grupo de trabalho, que foi observado o guiamento e ganho para guias pedestal com largura inferior a 4 μm . Isso se deve provavelmente ao processo de fabricação que elimina o cromo do processo, e a consequente formação dos pilares decorrentes do efeito de micromasking, reduzindo de forma acentuada as perdas por propagação e contribuindo para observar o guiamento e ganho óptico em tais guias de onda. Entretanto, o guia de onda GPC-3P6 não apresentou ganho óptico para larguras inferiores a 9 μm (Figura 4.33), que pode estar relacionado a alta perda associada a processos de absorção. Para o guia GPC-3P6, o ganho máximo obtido foi de 3 dB/cm para largura de 80 μm . Larguras inferiores mostraram ganhos que não ultrapassaram 1,5 dB/cm o que nos levou a não depositar ouro sobre o mesmo. Embora tenhamos obtido ganho máximo inferior ao do outro processo, que fez uso da máscara de cromo, foi possível medir perdas e ganhos mais facilmente, sobretudo em guias mais estreitos; ressalta-se ainda que o novo processo é mais simples e mais reprodutível.

Em fibras ópticas (EDFAs), a concentração de terras-raras é extremamente baixa, entretanto, para que haja amplificação o comprimento da fibra óptica deve ser superior a 15 m, dependendo da matriz hospedeira. No caso dos EDWAs, para compensar as perdas devido, principalmente, a rugosidade lateral, a concentração de terras-raras deve ser muito superior, o que pode provocar o efeito de quenching, quando se tem a alta proximidade entre os íons de terras-raras.

4.4. Produção e caracterização dos guias de onda com nanopartículas

4.4.1. Deposição de Filmes de Au sobre o guia GPC

A obtenção do filme fino contendo nanopartículas metálicas (NPs) de ouro é realizada por meio da deposição de ouro (Lesker, pureza 99,99%) utilizando os parâmetros mostrados na Tabela 4.6. A nomenclatura GPB-Au1, GPB-Au2 e GPC-Au foi utilizada para diferenciar as amostras. O processo

GPC-Au corresponde a todas as amostras do grupo GPC referente aos guias GPC-1P6, GPC-2P6 e GPC-1P12. Em todos esses casos foi depositado ouro em diferentes intervalos de tempo: 5, 10 e 15 minutos.

Tabela 4.6 – Parâmetros do processo de deposição de NPs de ouro para os diferentes filmes e guias de onda.

Parâmetros	GPB-Au1	GPB-Au2	GPC-Au
Potencia	10W	5W	5W
Abertura do shutter	100%	50%	Peneira
Gás	Argônio		
Fluxo	18 Sccm		
Pressão de base	$4,8 \cdot 10^{-5}$ torr		
Pressão de trabalho	$5 \cdot 10^{-3}$ torr		
Rotação	70%		
Tempo de processo	5, 10, 15 min		

Fonte: O Autor.

Para produção dos guias foi utilizado o procedimento desenvolvido por T. A. A. Assumpção [53], que consiste na utilização de uma grade com o objetivo de diminuir a deposição do ouro, e evitar dessa forma, a nucleação excessiva de NPs de ouro que pode impedir o guiamento da luz.

Os espectros de transmissão óptica dos filmes com ouro são mostrados na Figura 4.34; para efeito de comparação o espectro da amostra GP codopada com Yb^{3+} e Er^{3+} e sem ouro é também mostrada. Para o filme GPB-Au1 depositado a uma potência de 10 W no alvo de ouro, com shutter totalmente aberto, foi observada a presença da banda de ressonância plasmônica pouco definida, em torno de 570 nm e estendendo-se para comprimentos de onda mais elevados, muito provavelmente pela formação de partículas maiores. Reduzindo de 10 W para 5 W e deixando o shutter aberto em apenas 50%, foi observada a presença da banda de ressonância

plasmônica do ouro, mais definida, com pico centrado em 570 nm, como mostrado na Figura 4.34. A diminuição da potência e fechamento parcial do shutter contribuíram também para o aumento da transmitância de 60% para 80%. Apesar do aumento da transmitância óptica, não foi observado o guiamento em ambos os guias GPB. Por esse motivo, o processo de fabricação do guia GPB foi abandonado.

Figura 4.34 – Espectro de transmissão óptica das amostras GPAu1, GPAu2 e do filme GP codopado com Yb^{3+} e Er^{3+} .

Fonte: O Autor.

Nas Figuras 4.35 (a) e (b) são mostrados os espectros de transmissão óptica de algumas das amostras GPC dopadas com diferentes concentrações de terras-raras e contendo filme de ouro. Os filmes metálicos foram depositados a uma potência de 5 W por 5, 10 e 15 min. Observa-se por meio dos espectros da Figura 4.35 a alta transmitância óptica dos filmes obtidos, mesmo na presença do ouro. Um filme GPC (sem dopante) foi produzido, e, posteriormente, foi depositado o filme de ouro (5 min de deposição) com o objetivo de se observar a banda de ressonância do ouro, mostrado no espectro de absorbância da Figura 4.36. Neste caso foi usado outro procedimento para a deposição do ouro, que fez uso do anteparo perfurado, o que explica a presença de menor concentração de nanopartículas e, portanto, uma banda de

plasmon de menor intensidade, quando comparado com o filme GP-Au2 mostrado na Figura 4.34. Nota-se também deslocamento da referida banda para 547 nm (Figura 4.35), o que indica que o tamanho médio das nanopartículas deve ter sido reduzido em comparação com a do filme GP-Au2

Figura 4.35 – Espectro de transmissão óptica dos filmes GPC-1P6 (a) e GPC-2P6 (b) com ouro. (c) espectro de absorção óptica evidenciando a banda de ressonância plasmônica do ouro.

Fonte: O Autor.

Os filmes de ouro foram depositados para formar o perfil de deposição ilustrado na Figura 4.36.

Figura 4.36 – Ilustração do guia de onda contendo camada de ouro.

Fonte: O Autor.

Após a obtenção dos guias, é realizada uma etapa de tratamento térmico com o objetivo de aliviar as tensões, aumentar a transparência óptica e nucleação das NPs de ouro (processo ilustrado na Figura 4.37). O tratamento térmico foi executado utilizando uma rampa de temperatura de 1°C por segundo até alcançar a temperatura de 400°C, permanecendo por 1h de tratamento térmico. Cabe acrescentar que o resfriamento se deu também a uma taxa de 1°C por minuto.

Figura 4.37 – Representação esquemática da nucleação de NPs.

Fonte: O Autor.

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da Figura 4.38 são mostradas as NPs de ouro obtidas por meio do processo anterior. A análise de MET foi realizada com objetivo de determinar o tamanho, a quantidade e a forma das NPs. É possível observar NPs com tamanho médio de 5 nm, como mostrado no histograma da Figura 4.39. A inserção da figura mostra os resultados de difração de elétrons que indica formação de cristais de ouro.

Figura 4.38 – Micrografias do filme GPC co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ contendo NPs de ouro depositado por 5 min. O inset mostra a difração de elétrons.

Fonte: O Autor.

Figura 4.39 – Histograma da amostra GPC contendo NPs de ouro.

Fonte: O Autor.

A rugosidade da superfície superior (Figura 4.40 e 4.41) do guia de onda na presença de NPs de ouro também foi avaliada por AFM. Os resultados indicam uma rugosidade média de superfície (RMS) em torno de 4,49 nm. A rugosidade da superfície lateral ao guia não foi avaliada em virtude da ausência de contato com o guia de onda.

Figura 4.40 – Imagens de AFM do guia GPC.

Fonte: O Autor.

Figura 4.41 – Imagem de AFM da superfície superior do guia GPC com ouro.

Fonte: O Autor.

Os resultados de perdas por propagação dos guias de onda GPC com ouro (depositados por 5 min), medidos em 1068 nm (100 mW) são mostrados na Figura 4.42. Assim como ocorreu para as perdas por propagação dos guias GPC sem ouro, a perda na região do infravermelho para o guia GPC-2P6 passou de 3,5 dB/cm, para largura de 1,5 μm , para 0,5dB/cm, para largura de 80 μm . Ressalta-se que houve uma redução considerável nas perdas para os

guias de largura inferiores, quando comparados os resultados para os guias GPC sem ouro, mostrados anteriormente, provavelmente associada com o aumento do confinamento óptico provocado pelo filme de ouro.

Figura 4.42 – Perdas por propagação dos guias de onda GPC com Au.

Fonte: O Autor.

Os perfis de campo próximo dos guias de onda GPC com ouro, medidos em 1068 nm, para guias de onda de 1, 6 e 80 μm são mostrados na Tabela 4.7. Da mesma forma do que foi apresentado para os guias sem ouro, o guia de 80 μm apresenta o guiamento com característica de multimodo, e os guias de 1 e 6 μm característica monomodo.

Tabela 4.7 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 com ouro de larguras de 1, 6 e 80 μm .

Guia	Largura		
	1 μm	6 μm	80 μm
1P6-Au
2P6-Au
1P12-Au

Fonte: O Autor.

A evolução do ganho dos guias GPC com ouro é mostrada nas Figura 4.43 a 4.45. A potência do sinal em 1530 nm foi mantida em 1 μW e a potência de bombeamento foi variada de 0 a 100 mW na ponta da fibra. Da mesma forma ao ocorrido com os guias GPC, sem ouro, todos os guias apresentaram amplificação. Além disto, a introdução do ouro causou o aumento do ganho em quase todos os casos. Para efeito comparativo, na Tabela 4.8 são sumarizados os resultados de ganho máximo dos guias de onda GPC, com e sem ouro, em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Figura 4.43 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P6 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Fonte: O Autor.

Figura 4.44 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P12 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Fonte: O Autor.

Figura 4.45 – Ganho óptico, em 1530nm, para os guias GPC-2P6 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Fonte: O Autor.

Tabela 4.8 – Comparação entre os ganhos ópticos dos guias de onda GPC com ouro e sem ouro.

Guia de onda	Largura do guia (μm)	Sem ouro		Com ouro	
		Ganho máximo (dB/cm)	Potência de bombeio (mW)	Ganho máximo (dB/cm)	Potência de bombeio (mW)
1P6-Au	1	1,8	90	4,0	60
	6	3,8	92	7,5	60
	80	2,5	50	6,0	98
1P12-Au	1	2	70	2,5	60
	6	4,5	77	5,7	95
	80	1	98	3,8	60
2P6-Au	1	1,3	70	3,3	50
	6	4,0	98	2,0	70
	80	1,0	70	3,0	60

Fonte: O Autor.

Por meio das medidas de ganho óptico apresentadas nas Figuras 4.43 a 4.45 e sumarizadas na Tabela 4.8 observa-se o aumento considerável do ganho óptico dos guias de onda com ouro em relação aos guias sem ouro. Nota-se também, a tendência de saturação do ganho para potências inferiores nos guias com ouro, ou seja, são suficientes potências menores para ganhos

equivalentes, ou superiores aqueles obtidos em amostras sem ouro. Por exemplo, o ganho máximo de 7,5 dB/cm é observado para o guia GPC-1P6-Au com largura de 6 μm , para uma potência na ponta da fibra de 60 mW. Para o mesmo guia sem ouro, o ganho máximo de 4,0 dB/cm é atingido em 100 mW. Resultados semelhantes também são observados para os guias de onda GPC-1P12 onde temos ganho de 3,8dB/cm para potência de 60 mW, na presença do ouro e de 1dB/cm para potência de 100 mW, na ausência do ouro. Além disto, o ganho máximo é de 5,7 dB/cm na presença do ouro e de 4,5 dB/cm na ausência do ouro, para potência de excitação de 95 e 77 mW, respectivamente, em guia com largura de 6 μm .

Os menores ganhos são observados em guias de 1 μm em função das maiores altas perdas por propagação observadas na ausência do ouro. Na presença do ouro, também é observado o aumento do ganho óptico, para guia com largura de 1 μm , com a tendência de atingir o regime de saturação em potências inferiores aquelas medidas para guias de mesma largura, mas sem ouro. Para essa largura de guia, o ganho máximo de 4,0 dB/cm foi observado também para a amostra GPC-1P6 na presença de ouro, o que em guias pedestal, feitos com máscara de cromo, não foi possível, como já informado.

De forma geral, os guias GPC-1P6-Au, com e sem ouro, atingiram os maiores ganhos devido, provavelmente, as maiores razões entre os íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (~15) quando comparados com os guias GPC-2P6-Au (~11). Por outro lado, como já discutido para o guia GPB, a menor altura de core da amostra GPC-1P6-Au (~ 410 nm) em comparação com a amostra GPC-1P12-Au (~760 nm) provavelmente contribuiu também para maior aumento do ganho.

4.4.2. Deposição de Filmes do filme de Ag sobre o guia GPC

A obtenção do filme fino contendo (NPs) metálicas de prata (Lesker, pureza 99,99%), foi executada em duas etapas: a primeira delas, consistiu na deposição do filme de prata seguindo os mesmos parâmetros do filme de ouro, e, na sequência, um filme de GP (sem dopante) foi depositado por 1h. Esse

procedimento foi adotado em virtude da oxidação do filme de prata quando exposto ao ar por longos períodos, como relatado por Assumpção, T. A. A. [53], e também após o processo tratamento térmico. Os parâmetros utilizados neste processo são mostrados na Tabela 4.9 e o perfil de deposição é mostrado na Figura 4.46.

Tabela 4.9 – Parâmetros do processo de deposição de NPs de prata para os diferentes filmes e guias de onda.

Parâmetros	GPAg	GP
Potência	5 W	60 W
Abertura do shutter	Com anteparo	100%
Gas	Argônio	Argônio
Fluxo	18 Sccm	18 Sccm
Pressão de base	$4,8 \cdot 10^{-5}$ torr	$4,8 \cdot 10^{-5}$ torr
Pressão de trabalho	$5 \cdot 10^{-3}$ torr	$5 \cdot 10^{-3}$ torr
Rotação	70%	70%
Tempo de processo	5 min	60 min

Fonte: O Autor.

Figura 4.46 - Perfil de deposição do guia GPC com prata.

Fonte: O Autor.

Os espectros de transmissão óptica dos filmes com prata são mostrados na Figura 4.47; para efeito de comparação o substrato de vidro também é colocado. Para o filme sem tratamento térmico, observa-se uma redução considerável na transmitância óptica e um pico centrado em 380 nm, associado com a banda de ressonância plasmônica da prata. Com o tratamento térmico de 1h e 2h, a transmitância do vidro aumenta e a banda de ressonância plasmônica se desloca para 570 nm e 630 nm, respectivamente.

O aumento da transmitância e o deslocamento da banda de ressonância plasmônica estão associados com a formação de maiores nanopartículas de prata.

Figura 4.47 – Transmitância óptica do filme GP com prata.

Fonte: O Autor.

Nas Figuras 4.48 a 4.50 que seguem, são mostradas as imagens de MEV da vista superior dos guias GPC após a co-deposição por RF sputtering do filme de prata e posterior deposição do filme GP. Cabe acrescentar que tais filmes foram depositados sobre os mesmos guias fabricados na seção 4.3 e também utilizados no processo com ouro. Observa-se que a posterior deposição do filme de prata e GP não prejudicou a estrutura anteriormente formada, porém, devido a materiais remanescentes do processo de clivagem

da lâmina, houve a formação de pequenas estruturas acima e nas laterais da entrada do guia, como observados nas Figuras 4.48 e 4.49. Apesar da formação dessas estruturas não houve prejuízo ao guiamento.

Figura 4.48 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-1P6 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.

Fonte: O autor.

Figura 4.49 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-2P6 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.

Fonte: O autor.

Figura 4.50 – Vista frontal (esquerda) e superior (direita) do guia GPC-1P12 após a deposição do filme de prata e posterior deposição do filme GP.

Fonte: O autor.

A espessura do core do guia GPC com prata (GPC + Ag + GP) obtidas por MEV são mostradas na Tabela 4.10. A espessura média dos filmes GP e de prata determinados por reflectância são de $75 \pm 1,0$ nm e $5 \pm 0,1$ nm, respectivamente.

Tabela 4.10 – Dimensões dos guias de onda GPC com prata.

Amostra	Tempo de deposição (Horas)	Espessura do core (H_{core}) (nm)
GPC-1P6	6	500
GPC-2P6	6	470
GPC-1P12	12	850

Fonte: O autor.

A análise de perda por propagação do guia GPC com prata foi comprometida devido a deposição do filme GP. Como a técnica de vista superior se baseia no espalhamento da luz, e neste caso, existe uma camada que limita o seu espalhamento, a sua aplicação tornou-se imprecisa.

Na Tabela 4.11 são mostrados os perfis de campo próximo dos guias de onda GPC com prata, medidos em 1068 nm, para guias de onda de 1, 6 e 80 μm . Como os demais de 80 μm apresentados anteriormente, o perfil de campo próximo apresenta característica de multimodo. Apesar dos guias de 1 e 6 μm apresentam um perfil modomodo, observa-se o vazamento de energia para a lateral do guia e o acoplamento com o guia adjacente. A hipótese levantada para explicar esse fenômeno, consiste no transporte de energia por meio do guiamento plasmônico promovido pelas nanopartículas de prata, auxiliado pelo confinamento proporcionado pelo guia GP depositado acima do filme de prata. Nesse caso sugere-se que trabalhos futuros possam dar sequência a essa questão.

Tabela 4.11 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPC-1P6, 2P6 e 1P12 com prata, com larguras de 1, 6 e 80 μm .

Guia	Largura		
	1 μm	6 μm	80 μm
1P6-Ag
2P6-Ag
1P12-Ag

Fonte: O Autor.

Nas Figuras 4.52 e 4.53 são mostradas a evolução do ganho óptico em função da potência de excitação na ponta da fibra. O vazamento de modos discutido anteriormente, possivelmente contribuiu para a redução do ganho do guia GPC-1P6 de 6 μm , de ~ 4 dB/cm (sem NPs) e $\sim 7,5$ dB (com ouro) para $\sim 3,0$ dB/cm com prata. Para o guia GPC-1P12 observamos aumento somente para o guia de onda 80 μm .

Figura 4.52 – Ganho óptico, em 1530 nm, para os guias GPC-1P6 com prata em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Fonte: O Autor.

Figura 4.53 – Ganho óptico, em 1530nm, para os guias GPC-1P12 com o ouro em função da potência de excitação na ponta da fibra.

Fonte: O Autor.

4.4.1. Ganho máximo

O ganho espectral dependente do comprimento de onda em função da inversão da população para o nível metaestável $^4I_{13/2}$, associado com a emissão em 1530 nm do Er^{3+} , pode ser calculado usando a seção de choque de absorção e emissão para avaliar quantitativamente as propriedades do ganho [118].

A seção de choque de absorção e emissão são mostradas na Tabela 4.11 e foram extraídas do trabalho da literatura produzidas pelo nosso grupo de trabalho [119] correspondentes a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

A seção de choque de emissão é obtida a partir da seção choque de absorção e do espectro de emissão pela relação de McCumber [120]:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \exp \left[\frac{h(\varepsilon - \nu)}{kT} \right] \quad (4.2)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, $k=0,695 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, h é a constante de Planck, e $h\varepsilon$ representa a energia livre necessária para levar o íon de terra-rara do seu estado fundamental para o estado excitado. A seção de emissão máxima é de $6,4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$ em 1530 nm.

Tabela 4.11 – Seção de choque de absorção e emissão do Er^{3+} utilizadas para o cálculo teórico do ganho máximo [119].

Parâmetro	Valor
Seção de choque de emissão do Er^{3+} em 1530 nm	$6,4 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$
Seção de choque de absorção do Er^{3+} em 1530 nm	$5,9 \cdot 10^{-25} \text{ m}^2$

Fonte: L.R.P. Kassab, 2007.

Se assumimos que todos os íons de Er^{3+} estejam tanto no nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ como no nível $^4\text{I}_{13/2}$, o ganho espectral $G(\lambda, p)$ pode ser expresso por:

$$G(\lambda, p) = 10 \cdot \log_{10} \exp[N(p\sigma_e(\lambda) - (1 - p)\sigma_a(\lambda))L] \quad (4.3)$$

Onde p é uma fração dos íons de Er^{3+} no estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, N é concentração total de Er^{3+} , L o comprimento do guia de onda. O ganho interno aumenta com o aumento da inversão da população. Quando a fração dos íons de Er^{3+} no nível $^4\text{I}_{13/2}$ é igual 0,8 e 1,0, o ganho óptico em 1530 nm é de 7,34 e 9,17 dB/cm, respectivamente, desprezando as perdas por absorção, usando a concentração de Er^{3+} para o caso GPA. Esses resultados comparados com os ganhos obtidos experimentalmente indicam que os ganhos ainda poderiam ser otimizado.

Desprezando as perdas ao longo do guia e de acordo com o gráfico 4.54, o ganho óptico de 6,0 dB/cm a fração de inversão da população (p) do nível $^4\text{I}_{13/2}$ é de aproximadamente 0,66.

Figura 4.54 – Ganho óptico em função da inversão da população.

Fonte: O Autor.

Para efeito de comparação, na Tabela 4.12 são mostrados resultados de guias de onda amplificadores encontrados na literatura. Para o caso do trabalho em questão foi colocado o melhor resultado obtido para o guia GPC-1P6, com ouro e GPB.

Tabela 4.12 – Comparação dos guias de onda amplificadoras encontrados na literatura.

Material	Geometria do guia de onda	Ganho interno (dB/cm)	Comprimento de onda de bombeio (nm)/ potência de bombeamento	Referência
$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{Er}^{3+})$	Canal	0,6	1480	[59]
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-N a}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3(\text{com Yb})$	Strip-loaded	4,1	983	[44]
$\text{TeO}_2 (\text{Er}^{3+})$	RIB	2,8	1480	[121]
$\text{Zn}_2\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{O}_4 (\text{Er}^{3+})$	Canal	0,4	974	[122]
PbO-GeO_2 com Yb (Com ouro)	RIB	4,3	980	[52]
PbO-GeO_2 (com Yb)	PEDESTAL (com cromo)	4,0	980	[52]
$\text{Er}_{0,1}\text{Yb}_{1,9} \text{SiO}_5$	Strip-loaded	7,05	1480	[123]
PbO-GeO_2 com Yb (Com ouro)	PEDESTAL (com cromo)*	6,0	980	Este trabalho
PbO-GeO_2 com Yb (com ouro)	PEDESTAL (sem cromo)	7,5	980	Este trabalho

* Redução da espessura da máscara de cromo e etapa adicional de corrosão.

Fonte: O Autor.

O ganho máximo que um guia pode apresentar depende do seu comprimento, potencias de bombeio e de sinal e da concentração de íons de érbio/itérbio. O ganho também será maior para guias que apresentem maior

confinamento óptico. Assim, são vários os parâmetros que influenciam a performance de um guia amplificador. Neste trabalho, o ganho máximo observado foi de 7,5 dB/cm na presença de nanopartículas de ouro com tamanho de 5 nm, para guia com 6 μm de largura, utilizando o processo sem cromo. Entretanto, este não é um valor absoluto e poderia ser maior, como mostrado pelos cálculos de ganho máximo, caso os parâmetros como comprimento do guia e potência de bombeio sejam alterados. Verifica-se que os guias apresentados baseados em filmes amorfos de PbO-GeO_2 apresentam um dos melhores resultados. Isto pode ser atribuído, entre outras coisas, ao alto índice de refração do filme, proporcionado pela presença dos metais pesados. Estes guias podem apresentar maior confinamento do feixe no guia, proporcionando maior interação com os íons de terras-raras presentes no material [82]. Os resultados indicam que estes filmes podem ser aplicados como dispositivos amplificadores ópticos na região de 1530 nm, pelo fato de termos obtido ganho igual o superior aos observados na literatura, chegando 7,5 dB/cm para guias de onda com nanopartículas de ouro. Esse aumento, é decorrente do aumento do campo local em torno das nanopartículas metálicas, e conseqüentemente, aumentando a densidade de excitação dos íons de terras-raras [124].

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi desenvolvida a metodologia para construção de guias de onda $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas por meio da técnica RF co-sputtering para produção de guias de onda amplificadores para aplicações como dispositivos Fotônicos, principalmente aqueles que operam em 1530 nm.

Por meio da técnica de co-sputtering foi possível a obtenção de filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} com as características ópticas necessárias para o guiamento óptico, tais como alto índice de refração e alta transmitância. A influência destes processos nos aspectos referentes ao guiamento foi de fundamental importância para obtenção do guiamento e amplificação óptica, que só foram possíveis a partir do melhoramento dos parâmetros de processo, o que levou a redução da rugosidade lateral dos guias e a diminuição do efeito de micromasking.

Com a otimização das características do processo de fabricação dos guias de onda do tipo PEDESTAL, como a redução do cromo depositado e o aumento da altura do pedestal e introdução de mais uma etapa de corrosão foi possível diminuir as perdas por propagação para 2,5 dB/cm e 1,0 dB/cm em 633 e 1530 nm, respectivamente. Como consequência direta dessa melhoria, o ganho óptico obtido em 1530 nm foi de 6,0 dB/cm, um aumento de 50% quando comparado com o guia produzido com mesmo material pelo nosso grupo de trabalho.

Apesar da melhoria do processo de fabricação dos guias de onda do tipo PEDESTAL, foi também investigado outro procedimento, em função das dificuldades encontradas para medida em guias com menores larguras. Nesse sentido, com o objetivo de evitar que resquícios remanescentes de cromo prejudicassem o guiamento dificultando as medidas, uma nova metodologia para a fabricação do PEDESTAL foi adotada a partir da utilização de uma máscara de SiO_2 para a definição do guia e posterior corrosão do silício. Os resultados obtidos até o momento, mostram que a nova rota para a fabricação do guia de onda do tipo PEDESTAL é promissora, capaz de obter um guia de

onda com baixo índice de defeito superficial, tais como a diminuição da rugosidade lateral e a existência de pilares laterais que provocam a perda de energia para fora do guia de onda. Esse novo processo de produção permitiu a medida dos ganhos ópticos com maior facilidade sobretudo naqueles guias mais estreitos de até 1 μm de largura. Foi também possível obter perdas por propagação menores em função da otimização do perfil do guia. Ganho de 7,5 dB/cm (em 1530nm) para potência de bombeio de 60 mW, em guia com largura de 6 μm , foi medido na presença de nanopartículas de ouro. Para guias de mesma largura e sem nanopartículas de ouro o ganho máximo obtido foi de 4 dB/cm, para potência de bombeio significativamente maior do que 100 mW. O aumento do ganho pode ser atribuído ao aumento do campo local na vizinhança das nanopartículas metálicas que propicia alto confinamento da luz no núcleo de guiamento.

Foram também produzidos guias com nanopartículas de prata para os quais foi observado aumento do ganho somente para o guia de 80 μm , que atingiu 3,8 dB/cm, ou seja, o valor quase que quadruplicou na presença da prata.

O novo processo de produção de guias pedestal representa uma das maiores contribuições do presente trabalho, em continuidade aos anteriores, pois permitiu avanços que facilitam a fabricação dos guias bem como as medidas ópticas, abrindo novas perspectivas para trabalhos futuros com outras matrizes e diferentes dopantes e nanopartículas metálicas.

Conclui-se, portanto, que os filmes de germanato apresentados no presente estudo possuem as características ópticas necessárias para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos fotônicos e optoeletrônicos, principalmente com vistas a aplicações na terceira janela de telecomunicações.

6. Referências Bibliográficas

1. Alcatel-Lucent, *Alcatel-Lucent breaks new world record for undersea data transmission*. Disponível em: <https://www.alcatel-lucent.com/press/2013/002876> - acessado em 06/02/2016.
2. Ekinops, *Ekinops Enables Orange to Set Record in Optical Transmission*. Disponível em: <http://www.ekinops.net/en/press-releases/ekinops-enables-orange-to-set-record-in-optical-transmission> - Acessado em 06/02/2016.
3. Penninkhof, J.J., *Erbium and Thulium doped planar amplifier materials*. Master Degree Report at AMOLF-FON, 2002.
4. S. Y. Seo, J.H.S., 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., 82(20): p. 3445–3447, 2003.
5. S. Taccheo, G.S., P. Laporta, G. Karlsson, F. Laurell, *230-mW Diode-Pumped Single-Frequency Er : Yb Laser at 1.5 μ m*. IEEE PHOTONICS TECHNOLOGY LETTERS, 13: p. 19-21, 2001.
6. Della Valle, G., et al., *Compact high gain erbium-ytterbium doped waveguide amplifier fabricated by Ag-Na ion exchange*. Electronics Letters, 42(11): p. 632-633, 2006..
7. Xia Zhang, X., et al., *1.54 and 1.75 μ m infrared luminescence of $Y_2O_3:Er^{3+}$* . Chemical Physics Letters, 400(4-6): p. 331-335, 2004.
8. Miller, S.E., *Integrated Optics: An Introduction*. The Bell System Technical Journal, 48(7), 1969.
9. Ohkawa, M., M. Izutsu, and T. Sueta, *Integrated optic pressure sensor on silicon substrate*. Appl. Opt., 28(23): p. 5153-5157, 1989.
10. Christensen, A.E., et al., *Interaction between Au nanoparticles and Er^{3+} ions in a TiO_2 matrix: Up-conversion of infrared light*. Energy Procedia, 10(0): p. 111-116, 2011.
11. Kassab, L.R.P., et al., *Effects of gold nanoparticles in the green and red emissions of $TeO_2-PbO-GeO_2$ glasses doped with $Er^{3+}-Yb^{3+}$* . Optical Materials, 33(12): p. 1948-1951, 2011.
12. de Almeida, R., et al., *Eu^{3+} luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures*. Optics Communications, 281(1): p. 108-112, 2008..
13. Kassab, L.R.P., M.E. Fukumoto, and L. Gomes, *Energy transfer in $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ glasses codoped with Yb^{3+} and Er^{3+}* . Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 22(6): p. 1255-1259, 2005.
14. Assumpcao, T.A.A., et al., *Frequency upconversion luminescence from $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ codoped $PbO-GeO_2$ glasses containing silver nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 106(6): p. 063522-4, 2009.

15. Kassab, L.R.P., et al., *Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 94(2): p. 239-242, 2009.
16. Atwater, H.A. and A. Polman, *Plasmonics for improved photovoltaic devices*. Nat Mater, 9(3): p. 205-213, 2010.
17. Brongersma, M.L. and V.M. Shalaev, *The Case for Plasmonics*. Science, 328(5977): p. 440-441, 2010.
18. Hess, O., et al., *Active nanoplasmonic metamaterials*. Nat Mater, 11(7): p. 573-584, 2012.
19. Kawata, S., Y. Inouye, and P. Verma, *Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing*. Nat Photon, 3(7): p. 388-394, 2009.
20. Prasad, P.N., *Nanophotonics*. New Jersey: Wiley, 2004.
21. Bomfim, F.A., et al., *Infrared-to-visible upconversion in Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂ glass with silver nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 356(44-49): p. 2598-2601, 2010.
22. da Silva, D.M., et al., *Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO-GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles*. Applied Physics Letters, 90(8): p. 081913, 2007.
23. Marques, A.C. and R.M. Almeida, *Er photoluminescence enhancement in Ag-doped sol-gel planar waveguides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353(27): p. 2613-2618, 2007.
24. S. A. Wade, S.F.C., G. W. Baxter, *Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing*. J. Appl. Phys., 94: p. 4743, 2003.
25. Cai and Z., *Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er:ZBLALiP microsphere*. Sensors and Actuators A: Physical, 108(1-3): p. 187-192, 2003.
26. Chiasera, A., et al., *Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver-sodium exchange*. Optical Materials, 27(11): p. 1743-1747, 2005.
27. Kalkman, J., et al., *Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag*. Applied Physics Letters, 86(4): p. 041113, 2005.
28. M. Yamane, Y.A., *Glasses for Photonics* Cambridge University Press, 2000.
29. Bomfim, F.A., et al., *Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped PbO-GeO₂-Ga₂O₃ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(42-44): p. 4755-4759, 2008.
30. Inokuti, M. and F. Hirayama, *Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence*. The Journal of Chemical Physics, 43(6): p. 1978-1989, 1965.

31. L. Feng, J.W., Q. Tang, H. Hu, H. Liang, Q. Su, *Optical properties of Er³⁺-singly doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped novel oxyfluoride glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352 p. 2090-2904, 2006.
32. Z. Jin, Q.N., T. Xu, S. Dai, X. Shen, X. Zhang, *Optical transitions and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ codoped lead–zinc–tellurite oxide glass*. Materials Chemistry and Physics, 104 p. 62-65, 2007.
33. de Araújo, C.B., et al., *Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared*. Journal of Applied Physics, 101(6): p. 066103, 2007.
34. Kassab, L., et al., *Enhancement of second-order optical susceptibilities of Er doped germanate glasses*. Optics Communications, 269(1): p. 148-151, 2007.
35. da Silva, D.M., et al., *Production and characterization of RF-sputtered PbO-GeO₂ amorphous thin films containing silver and gold nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 356(44–49): p. 2602-2605, 2010.
36. de Araújo, C.B., et al., *Nonlinear optical properties of PbO–GeO₂ films containing gold nanoparticles*. Journal of Luminescence, (133): p. 180-183, 2013.
37. de Assumpção, T.A.A., et al., *Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped PbO–GeO₂ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2010.
38. Alasaarela, T., et al., *Reduced propagation loss in silicon strip and slot waveguides coated by atomic layer deposition*. Opt. Express, 19(12): p. 11529-11538, 2011.
39. Benatsou, M., et al., *Structural and Optical Properties of Sol-Gel Derived Aluminosilicate Planar Waveguides Doped with Er³⁺ Ions*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13(1): p. 529-533, 1998.
40. Camilo, M.E., et al., *Fabrication and characterization of pedestal optical waveguides using TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ thin film as core layer*. Thin Solid Films, 571: p. 225-229, 2014.
41. Chaudhari, A.D., et al., *Highly compact optical waveguides with a novel pedestal geometry*. Photonics Technology Letters, IEEE, 7(5): p. 526-528, 1995.
42. Goell, J.E., *Rib Waveguide for Integrated Optical Circuits*. Appl. Opt., 12(12): p. 2797-2798, 1973.
43. Jagerska, J., *Optical waveguide Amplifiers In Er-Doped Glass Substrates*. Tese De Doutorado. Czech Technical University In Prague, 2006.
44. Kik, P.G. and A. Polman, *Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon*. MRS Bulletin 23(4), 1998.
45. Que, W., X. Hu, and J. Zhou, *Sol–gel fabrication of GeO₂/ormosils organic–inorganic hybrid material channel waveguides*. Thin Solid Films, 484(1–2): p. 278-282, 2005.

46. Ams, M., et al., *Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses*. Opt. Express, 13(15): p. 5676-5681, 2005.
47. Chien, S.T., *Waveguide Fabrication using proton beam writing*. National University of Singapore: Singapore, 2004.
48. del Cacho, V.D., *Produção e Caracterização de Guias de Onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica*. Escola Politécnica da USP: São Paulo, 2010.
49. Del Cacho, V.D., et al., *PbO-GeO₂ rib waveguides for photonic applications*. Journal of Alloys and Compounds, 509: p. S434-S437, 2011.
50. Mailis, S., et al., *Growth and characterization of pulsed laser deposited lead germanate glass optical waveguides*. Optical Materials, 12(1): p. 27-33, 1999.
51. Yang, D.L., E.Y.B. Pun, and H. Lin, *Tm³⁺-doped ion-exchanged aluminum germanate glass waveguide for S-band amplification*. Applied Physics Letters, 95(15): p. 151106-3, 2009.
52. Silva, D.M.d., *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 de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
53. ASSUMPÇÃO, T.A.A.D., *Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm³⁺ e Yb³⁺ contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de onda*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
54. de Araújo, C.B., et al., *Luminescence enhancement of Pb²⁺ ions in TeO₂-PbO-GeO₂ glasses containing silver nanostructures*. Journal of Applied Physics, 99(12): p. 123522, 2006.
55. Naranjo, L.P.c., et al., *Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles*. Applied Physics Letters, 87(24): p. 241914, 2005.
56. D. S. Da Silva, T.a.a.D.A., L. R. P. Kassab, C. B. De Araújo,, *Frequency upconversion in Nd³⁺ doped PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles*. J. Alloys Compd., 586: p. 2012–2015, 2014.
57. BARBIER, D., HYDE, R. L, *Erbium-Doped Glass Waveguide Devices. In Integrated Optical. Circuits and Components*. New York: MarcelDekker, 5: p. 89–126, 1999.
58. da Silva, D.M., et al., *Er³⁺ doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses*. Optical Materials. 33 p. 1902-1906, 2011.

59. G. N. van den Hoven, R.J.I.M.K., A. Polman, C. van Dam, J. W. M. van Uffelen, M. K. Smit, *Net optical gain at 1.53 μm in Er-doped Al₂O₃ waveguides on silicon*. Appl. Phys. Lett., 68 p. 1886-1888, 1996.
60. K. Hattori, T.K., M. Oguma, M. Wada, J. Temmyo, M. Horiguchi, *Electron. , Compact optical planar amplifiers*. Electron. Lett, 29: p. 257-265, 1993.
61. Hunsperger, R.G., *Integrated Optics - Theory and Technology*. 5th ed. ed. New York: Springer, 2002.
62. Lu, H., et al., *Enhanced electro-optical lithium niobate photonic crystal wire waveguide on a smart-cut thin film*. Opt. Express, 20(3): p. 2974-2981, 2012.
63. D. Yang, J.Z., E. Y.-B. Pun, and H. Lin, *K⁺-Na⁺ ionexchanged sodium magnesium aluminum germanate glass waveguide amplifier operating in the first telecommunications window*. J. Appl. Phys., 108: p. 116101, 2010.
64. Sikorski, Y., et al., *Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses*. Electronics Letters, 36(3): p. 226-227, 2000.
65. Barrington, S.J., et al., *Effect of particulate density on performance of Nd:Gd₃Ga₅O₁₂ waveguide lasers grown by pulsed laser deposition*. Optics Communications, 185(1-3): p. 145-152, 2000.
66. Della Valle, G., et al., *1.5 μm single longitudinal mode waveguide laser fabricated by femtosecond laser writing*. Opt. Express, 15(6): p. 3190-3194, 2007.
67. Giuseppe della, V., et al. *High-power end-pumped single-frequency Er:Yb:glass waveguide laser array*. Optical Society of America, 2003.
68. Osellame, R., et al., *Optical waveguide writing with a diode-pumped femtosecondoscillator*. Opt. Lett., 29(16): p. 1900-1902, 2004.
69. J.D.B. Bradley, M.P., *Erbium-doped integrated waveguide amplifiers and lasers*. Laser Photonics Rev, 5: p. 368-403, 2011.
70. Chen Sun, et al., *Single-chip microprocessor that communicates directly using light*. Nature, 528: p. 534–538, 2015.
71. Okamoto, K., *Fundamentals of Optical Waveguides*. 2 ed. London: Elsevier, 2006.
72. Chen, S., et al., *Optical waveguide propagation loss measurement using multiple reflections method*. Optics Communications, 256(1-3): p. 68-72, 2005.
73. Okamura, Y., S. Yoshinaka, and S. Yamamoto, *Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method*. Appl. Opt., 22(23): p. 3892-3894, 1983.
74. J.A. B., *Fundamentals of Optical Fibers*. Editora Wiley-Interscience, 1995.

75. R. J. Deri, E.K., L. M. Schiavone,, *Scattering in Low-loss GaAs/GaAlAs rib waveguides*. Appl. Phys. Lett., 51(11): p. 789–791, 1987.
76. J. L. Philipsen, C.L.T., L. Leick, Y. Shen, P C. Nielsen, C. Laurent-Lund, M. G. Dyndgaard, T. Feuchter *Erbium-Doped Waveguide Amplifier (EDWA) Technology and Components* NKT Integration A/S, 1: p. 1-4, 2002.
77. Wächtler, T., *Conception of an integrated optical waveguide amplifier*. Project report, Technische Universität Chemnitz., 2002.
78. Del Cacho, V.D., et al., *Fabrication of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--TeO}_2$ pedestal type waveguide for optical amplifiers*. Optical Materials, 38: p. 198-203, 2014.
79. Bomfim, F.A., et al., *Advances on the fabrication process of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{GeO}_2\text{--PbO}$ pedestal waveguides for integrated photonics*. Optical Materials, 49: p. 196-200, 2015.
80. P. G. KIK, A.P., *Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon*. MRS Bulletin, 23: p. 48-54, 1998.
81. McCumber, D.E., *Einstein Relations Connecting Broadband Emission and Absorption Spectra*. Phys. Rev., 1964. 136: p. A954–A957.
82. Liu, K. and E.Y.B. Pun, *Modeling and experiments of packaged $\text{Er}^{3+}\text{--Yb}^{3+}$ co-doped glass waveguide amplifiers*. Optics Communications, 273(2): p. 413-420, 2007.
83. Schuller, J.A., et al., *Plasmonics for extreme light concentration and manipulation*. Nat Mater, 9(3): p. 193-204, 2010.
84. Oulton, R.F., et al., *A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation*. Nat Photon, 2(8): p. 496-500, 2008.
85. De Leon, I. and P. Berini, *Amplification of long-range surface plasmons by a dipolar gain medium*. Nat Photon, 4(6): p. 382-387, 2010.
86. Berini, P. and I. De Leon, *Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers*. Nat Photon, 6(1): p. 16-24, 2012.
87. Nagaraj and A.A. Krokhin, *Long-range surface plasmons in dielectric-metal-dielectric structure with highly anisotropic substrates*. Physical Review B, 81(8): p. 085426, 2010.
88. Bharadwaj, P., B. Deutsch, and L. Novotny, *Optical Antennas*. Adv. Opt. Photon., 1(3): p. 438-483, 2009.
89. Wu, Z., et al., *Plasmonic electro-optic modulator design using a resonant metal grating*. Opt. Lett., 33(6): p. 551-553, 2008.
90. Konstantatos, G. and E.H. Sargent, *Nanostructured materials for photon detection*. Nat Nano, 5(6): p. 391-400, 2010.
91. Pillai, S. and M.A. Green, *Plasmonics for photovoltaic applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 94(9): p. 1481-1486, 2010.

92. Novotny, L. and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*: Cambridge University Press, 2006.
93. Noguez, C., *Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*. The Journal of Physical Chemistry C, 111(10): p. 3806-3819, 2007.
94. Hultåker, A., et al., *Electrical and optical properties of sputter deposited tin doped indium oxide thin films with silver additive*. Thin Solid Films, 392(2): p. 305-310, 2001.
95. Hayakawa, T., S.T. Selvan, and M. Nogami, *Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass*. Applied Physics Letters, 74(11): p. 1513-1515, 1999.
96. Sigma-aldrich, *Silver Nanoparticles: Properties and Applications*. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>, acessado em: 07/02/2016.
97. Meier, M. and A. Wokaun, *Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization*. Opt. Lett., 8(11): p. 581-583, 1983.
98. Nanocomposix, *Gold Nanoparticles: Optical Properties*. <http://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>, 2015.
99. Nanocomposix, *Silver Nanoparticles: Optical Properties*. <http://nanocomposix.com/pages/silver-nanoparticles-optical-properties>, 2015.
100. Purcell, E.M., N. Bloembergen, and R.V. Pound, *Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Single Crystal of CaF_2* . Physical Review, 70(11-12): p. 988-988, 1946.
101. Anger, P., P. Bharadwaj, and L. Novotny, *Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence*. Physical Review Letters, 96(11): p. 113002, 2006.
102. Pillonnet, A., et al., *Coupling distance between Eu^{3+} emitters and Ag nanoparticles*. Applied Physics Letters, 100(15): p. 153115-4, 2012.
103. Thomas, M., et al., *Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures*. Applied Physics Letters, 85(17): p. 3863-3865, 2004.
104. Czigány, Z. and G. Radnóczy, *Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous multilayered thin films*. Thin Solid Films, 343–344(0): p. 5-8, 1999.
105. Sze, S.M., *VLSI Technology*. McGRAWHill Internacional Editions, 2nd Edition, 1983.
106. J. D. Plummer, M.D.D., P. B. Griffin, *“Silicon VLSI Technology fundamental practice and modeling”*. Prentice Hall, 2000.
107. Mologni, J.F., *Estudo e Implementação de um Processo de Fabricação de Microponteiras de Si Utilizando Plasma de Hexafluoreto de Enxofre e*

- Oxigênio. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, 2004.
108. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 16(12): p. 1214, 1983.
 109. Dirk, P. and S. Philippe Frederic, *Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 36(15): p. 1850, 2003.
 110. Sanchezgonzalez, J., et al., *Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method*. Applied Surface Science, 252(17): p. 6013-6017, 2006.
 111. Zimin, S.P., et al., *Micromasking effect and nanostructure self-formation on the surface of lead chalcogenide epitaxial films on Si substrates during argon plasma treatment*. Journal of Physics D: Applied Physics, 42(16): p. 165205, 2009.
 113. Zhou, L.-b., F.-g. Luo, and M.-c. Cao, *Study of the plasma etching process for low-loss SiO₂/Si optical waveguides*. Thin Solid Films, 489(1-2): p. 229-234, 2005.
 114. Muttalib, M.F.A., et al., *Anisotropic Ta₂O₅ waveguide etching using inductively coupled plasma etching*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 32(4): p. 041304, 2014.
 115. M.A. Webster, R.M.P., A. Mitchell, T.L. Koch, *Width dependence of inherent TM-mode lateral leakage loss in silicon-on-insulator ridge waveguides*. Photonics Technology Letters, IEEE, 19, 2007.
 116. Tien, P.K., *Light waves in thin films and integrated optics*. Applied Optics, 10: p. 2395-2413, 1971.
 117. Olshansky, K., *Propagation in Glass Optical Waveguides*. Reviews of Modern Physics, 51 p. 341-368, 1979.
 118. D. L. Yang, E.Y.B.P., B. J. Chen, H. Lin *Radiative transitions and optical gains in Er³⁺/Yb³⁺ codoped acid-resistant ion exchanged germanate glass channel waveguides* Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics, 26(2): p. 357-363, 2009.
 119. Kassab, L.R.P., et al., *Optical properties of Er³⁺ doped GeO₂-PbO glass: Effect of doping with Bi₂O₃*. Optics Communications, 269(2): p. 356-361, 2007.
 120. McCumber, D.E., *Theory of phonon-terminated optical masers*. Phys. Rev., 134: p. A299-A306, 1964.
 121. Vu, K. and S. Madden, *Tellurium dioxide Erbium doped planar rib waveguide amplifiers with net gain and 2.8dB/cm internal gain*. Opt. Express, 18(18): p. 19192-19200, 2010.
 122. Baker, C.C., et al., *Optical amplification and electroluminescence at 1.54 μ m in Er-doped zinc silicate germanate on silicon*. Applied Physics Letters, 84(9): p. 1462-1464, 2004.

123. Guo, X. Wang, K. Zang, B. Wang, L. Wang, L. Gao, Z. Zhou, *Optical amplification in Er/Yb silicate strip loaded waveguide*, *Applied Physics Letters*, 99 p.161115-161113, 2011.
124. da Silva, D. M. Kassab, L. R. P. Siarkowski, A. L. de Araújo, C, B. *Influence of gold nanoparticles on the 1.53 μm optical gain in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: PbO-GeO_2 RIB waveguides*. *Optics Express*, 22, p. 16424-16430, 2014.

7. APÊNDICE A – Publicações de trabalho no período do doutorado

7.1. PUBLICAÇÕES EM PERÍODICOS

Bomfim, F.A.; SILVA, D. M.; Kassab, L.R.P.; ASSUMPCÃO, T. A. A. ; CACHO, V. D. ; M.I. Alayo . Advances on the fabrication process of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$: $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ pedestal waveguides for integrated photonics. Optical Materials (Amsterdam. Print), 2015.

Bomfim, F.A.; SILVA, D. M.; Kassab, L.R.P.; CACHO, V. D. ; M.I. Alayo. Production of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 pedestal type waveguides for photonic applications. IEEE Conference Publications, 2015.

7.2. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS EM CONGRESSO

Bomfim, F.A.; SILVA, D. M.; Kassab, L.R.P.; CACHO, V. D.; M.I. Alayo. Production of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 pedestal type waveguides for photonic applications. SBMICRO, 2015.