DAVINSON MARIANO DA SILVA

Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em Filmes
Finos e Vidros de Óxido de Metal Pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e
contendo Nanopartículas Metálicas para aplicações em dispositivos
Fotônicos

São Paulo

2013

DAVINSON MARIANO DA SILVA

Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em Filmes
Finos e Vidros de Óxido de Metal Pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e
contendo Nanopartículas Metálicas para aplicações em dispositivos
Fotônicos

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

Área de concentração:
Microeletrônica

Orientador:
Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

São Paulo

2013

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

São Paulo, 20 de fevereiro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Davinson Mariano da

**Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos / D.M. da Silva. -- ed.rev. -- São Paulo, 2013.
242 p.**

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

1. Filmes finos 2. Vidro 3. Nanopartículas 4. Fotônica 5. Óptica não Linear 6. Érbio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

*Dedico esta tese à minha família,
que é meu grande alicerce na vida: meus
amados pais, Maria Gercina e Paulo e
meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Prof. Luciana Reyes Pires Kassab, que ao longo dos últimos anos, desde o mestrado, me acompanhou. Agradeço todo o empenho e orientações sem os quais a realização deste trabalho seria certamente comprometida.

Agradeço ao Prof. Dr. Kyohara e à Simone Perche do IFUSP, pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Ao Prof. Dr. J. R. Martinelli do CCTM-IPEN pelas caracterizações químicas por fluorescência de Raios-X. Também agradeço ao Prof. Dr. Cid B. de Araújo e ao Prof. Dr. Anderson S. L. Gomes, e a Tâmara R. Oliveira e Thiago Lemos do DF-UFPE pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos, além do auxílio para a realização das medidas de não-linearidade óptica e escrita com laser de femtosegundos, respectivamente. Também agradeço ao auxílio do Massimo Olivero, do Politécnico de Torino, pelas caracterizações do vidro escrito com laser de femtosegundos.

Também agradeço ao Prof. Marco Alayo e ao Daniel Orquiza, bem como toda equipe da sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP (EPUSP) pelas ideias com relação aos guias pedestais e auxílio nos processos de deposição e corrosão por plasma.

Agradeço ao Prof. Christiano Matos do Laboratório de Fotônica do Mackenzie pelo empréstimo do laser de 980nm, que foi extremamente importante para as caracterizações apresentadas neste trabalho.

Agradeço especialmente ao Acácio S. Siarkowski e a Vanessa D. Del Cacho pela grande quantidade de tempo dedicada em muitos dos processos apresentados neste trabalho. Também agradeço a amizade e companhia ao longo nos processos realizados na sala limpa do Laboratório de Sistemas Integráveis da EPUSP e durante todo o tempo do trabalho.

Quero também agradecer de maneira especial a todos os membros do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos Diego, Thiago, Augusto, Maurício, Francisco, Carlos pela amizade e por todas as ideias que ajudaram o avanço deste e dos outros trabalhos do grupo. Também agradeço ao

José Francisco, a Kátia e ao René pela convivência e companhia no Laboratório e pela ajuda que todos deram para superar muitas dificuldades!

À minha família, especialmente aos meus pais, por terem me proporcionado o aprendizado, amizade e, sobretudo, o amor. Obrigado!

Agradeço também ao CNPq pela disponibilização da bolsa de doutorado e reserva técnica.

Também gostaria de agradecer a todos os que de alguma forma, seja diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço sobretudo a Deus por todas as realizações!

*"Há duas formas de viver sua vida:
Uma é acreditar que não existe
milagre. A outra é acreditar que todas
as coisas são um milagre"*

Fernando Pessoa

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo estudar a produção e caracterização de filmes finos do tipo $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP) produzidos por *sputtering*-RF com e sem nanopartículas (INPS) metálicas e codopados com íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para a produção de amplificadores ópticos. A incorporação dos íons de terras-raras (TR) foi verificada a partir dos espectros de emissão. Estudos relacionados ao tempo de decaimento radiativo do Er^{3+} também foram conduzidos. A susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem é reportada em 532 e 800nm. Os valores de índice de refração e absorção não-linear na presença de NPs metálicas é mais do que uma ordem de grandeza superior aos mesmos filmes sem as NPs metálicas. A produção de guias de onda do tipo *rib* e do tipo pedestal baseados nos filmes GP foi realizada a partir de litografia óptica seguida por processo de corrosão por plasma. A influência dos parâmetros dos processos usados em função das características dos guias também é reportada. Os guias ópticos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM) e por medidas de perdas de propagação e ganho óptico. As perdas por propagação mínimas observadas foram de $\sim 1,0\text{dB/cm}$ nos guias *rib* e de $\sim 1,5\text{dB/cm}$ para os guias pedestal em 1050 nm. O ganho óptico nos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ também foram obtidos. Ganhos de até $3,0\text{dB/cm}$ em 1530nm, sob bombeamento em 980nm foi obtido para os guias *rib* e de $4,0\text{dB/cm}$ para os guias tipo pedestal. A influência de um filme nanoestruturado de ouro depositado sobre os guias de onda foi avaliada. Aumentos na luminescência dos íons de Er^{3+} , sob bombeamento em 980nm, de 260% na região do visível e de $\sim 30\%$ na região do infravermelho foram observados. O ganho óptico apresentado pelos guias *rib* também sofreu um aumento máximo de $\sim 100\%$ na presença de NPs metálicas. Guias de onda fabricados a partir da escrita por laser de femtosegundos também são estudadas em um vidro de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas com Er_2O_3 . A mudança permanente do índice de refração foi obtida após o processo de escrita e guias de onda foram obtidas sob diferentes energias de pulso do laser e velocidades de varredura. O valor mínimo de perda por propagação foi de $4,8\text{dB/cm}$ em 1535nm. O valor de ganho óptico máximo apresentado foi de $2,7\text{ dB/cm}$ em 1535nm. Os resultados apresentados demonstram que guias de onda baseadas em germanatos, com ou sem NPs metálicas, são promissoras para aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave: Nanopartículas metálicas, filmes finos, vidros, érbio, fotônica, guias de onda.

ABSTRACT

This work aims to study the production and characterization of GeO₂-PbO (GP) thin films produced by RF-*sputtering* with and without metallic nanoparticles (NPs) and codoped with Er³⁺/Yb³⁺ ions for the production of optical amplifiers. The incorporation of the rare-earth ions was verified from the emission spectra. Studies related to the Er³⁺ radiative decay time were also performed. The third order optical nonlinear susceptibility at 532 and 800nm is reported. The nonlinear refractive index and absorption values in the presence of metallic NPs is more than one order of magnitude higher than in the films without metallic NPs. *Rib* and pedestal waveguides were obtained from GP thin films with optical lithography followed by reactive ion etching process. The influence of the process parameters on the waveguides characteristics is also reported. Waveguides were characterized with Scanning Electron Microscope, Atomic Force Microscope and by propagation loss and optical gain measurements. Minimum observed losses were ~1.0dB/cm for *rib* waveguides and ~1.5dB/cm for pedestal waveguides. Optical gain in the codoped Er³⁺/Yb³⁺ waveguide amplifiers was also obtained. The maximum optical gain in 1530nm, under 980nm pumping was 3.0dB/cm for *rib* waveguides and 4.0dB/cm for pedestal waveguides. The influence of a nanostructured gold thin film deposited over the waveguides was evaluated. Er³⁺ ions luminescence enhancement of 260% in the visible region and ~30% in the infrared region was observed, under 980 nm pumping. Optical gain was also ~100% higher in *rib* waveguides in the presence of gold thin film. Waveguides fabricated from direct fs laser writing are also studied, in an Er₂O₃ doped GeO₂-PbO-Ga₂O₃ glass. Permanent refractive index change was obtained and waveguides were formed under different laser pulse energies and scan velocities. The minimum value of propagation loss was 4.8dB/cm at 1535nm. The sample showed a maximum optical amplification of 2.7dB/cm at 1535nm. The present results demonstrate that germanate waveguides, with or without metallic NPs are promising for applications in photonic devices.

Keywords: Metallic nanoparticles, thin films, glasses, erbium, photonics, waveguides.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 2.1 – Exemplos de dispositivos utilizados em óptica integrada. (a) esquema de um AWG [105], (b) Mach-Zender fabricados a partir de guias de onda metal-dielétricos [106], (c) imagem de SEM de um AWG [105] e (d) imagem de SEM de um anel ressonante [107].</i>	35
<i>Figura 2.2 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo step index (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: “raised strip” (c), canal (d) e “rib ” (e) [109].</i>	36
<i>Figura 2.3 – Esquema de um guia de onda rib (a) e um guia de onda pedestal (b) e imagens de MEV de guias de onda pedestal com aplicações em (c) dispositivos de polarização única [101] e (d) guias ARROW [113].</i>	38
<i>Figura 2.4 – Padrão de raios ópticos em um guia de onda planar multimodo.</i>	39
<i>Figura 2.5 – Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado.</i>	39
<i>Figura 2.6 – Obtenção de filmes finos por spin-coating (acima) e dip-coating (abaixo).</i>	43
<i>Figura 2.7 – Obtenção de guias de onda pela técnica da troca-iônica.</i>	45
<i>Figura 2.8 – Obtenção de guias de onda pela técnica da implantação iônica.</i>	45
<i>Figura 2.6 – Escala de tempo para os fenômenos físicos associados à interação de pulsos de laser de fs com materiais transparentes. As barras representam as escalas de tempo típicas para os processos relevantes. Nota-se que embora a absorção de luz ocorra em um intervalo de tempo da ordem de femtosegundos, mudanças no material ainda ocorrem por alguns microssegundos após a irradiação [118].</i>	47
<i>Figura 2.7 – Guias de onda produzidas por escrita direta com laser de fs. (a) imagem de microscopia óptica de guias de onda escritas em um vidro. (b) Imagem de um guia de onda laser fabricado com escrita direta de fs. (c) Estrutura de uma rede de Bragg em um guia de onda. As linhas horizontais indicam os limites do guia de onda [118].</i>	48
<i>Figura 2.8 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino.</i>	49
<i>Figura 2.9 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 μm de espessura.</i>	50
<i>Figura 2.10 – Esquema da técnica de Varredura-Z [129].</i>	57
<i>Figura 2.11 – Experimento de Varredura-Z com em montagem com $S < 1$ mostrando a amostra posicionada em posição pré-focal(a) e pós-focal (b) [129].</i>	58
<i>Figura 2.12 – Curva de Varredura-Z típica ($S < 1$) para uma amostra com $n_2 > 0$ [129].</i>	59
<i>Figura 2.13 – Curva de Varredura-Z típica ($S = 1$) para uma amostra com $\alpha_2 > 0$ [129].</i>	59
<i>Figura 2.14 – Esquema convencional para um experimento de chave Kerr.</i>	61
<i>Figura 2.15 – Diagrama dos níveis de energia Er^{3+}.</i>	64
<i>Figura 2.16 – Níveis de energia do érbio e transições eletrônicas relacionadas às aplicações em amplificação óptica.</i>	64
<i>Figura 2.17 – Diagrama de energia simplificado do Er^{3+}, mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por (a) absorção do estado excitado e (b) transferência de energia.</i>	67
<i>Figura 2.18 – Ganho óptico em EDWA baseadas em Al_2O_3 [84].</i>	68

Figura 2.19 – Amplificadores ópticos produzidos a partir de diferentes processos de fabricação. A emissão verde corresponde está relacionada à conversão ascendente dos íons de Er^{3+} [84].	68
Figura 2.20 – (a) Diagrama de energias do Er^{3+} e do Eu^{3+} mostrando a transferência de energia entre o Er^{3+} e o Eu^{3+} . (b) decaimento radiativo medido em 980nm (transição $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em Y_2O_3 dopados com Er^{3+} com e sem a codopagem com Eu^{3+} [138].	69
Figura 2.21 – 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 [116].	72
Figura 2.22 – Estado da arte da nanofabricação. Verifica-se que o emergente campo da plasmônica, com a possibilidade de superar o limite de difração, poderá trabalhar em frequências ópticas mas com dispositivos muito menores que a tecnologia atual da fotônica com materiais dielétricos. Brongersma e Shalae (2010)[139].	76
Figura 2.23 – 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.	78
Figura 2.24 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo.	81
Figura 2.25 – Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos.	82
Figura 2.26 – (a) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata. (b) Eficiência de extinção de uma nanopartículas cúbica em função do comprimento de onda da luz incidente em vácuo e imersa em um vidro de sílica. As seis principais RPS estão indicadas.	83
Figura 2.27 – (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 (y_{em0}). O aumento máximo de fluorescência ocorre a uma distância $z \approx 5\text{nm}$. Para distâncias menores a fluorescência é reduzida [3, 15]. (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 o gap diminui, o fator de aumento F_p aumenta rapidamente [15].	84
Figura 2.28 – Esquema e imagem de MEV das “nanoantenas gravatas borboletas” utilizadas na geração de radiação UV extrema utilizando um laser de Ti:safira tradicional. Devido ao grande aumento do campo local, os elétrons ao redor de um átomo de argônio são acelerados gerando a radiação UV extrema [15].	88
Figura 2.29 – (a) Propagação de plasmons poláritons de superfície ao longo da superfície de um filme metálico. (b) Guia de onda plasmônico de longo alcance convencional.	89
Figura 2.30 – Atenuador termo-óptico baseado em um guia de onda plasmônico de longo alcance.	90
Figura 2.31 – Esquema de um modulador plasmônico capaz de modular sinais ópticos a partir de dados obtidos eletricamente através da aplicação de uma tensão $V(t)$ ao longo de um meio óptico não-linear colocado entre duas placas metálicas (mostradas em laranja) [15].	91
Figura 3.1 – Fluxograma do processo de produção dos alvos vítreos.	93
Figura 3.2 – Alvos vítreos PbO-GeO_2 utilizados na deposição dos filmes finos.	94
Figura 3.3 – (à esq.) Alvo vítreo utilizado antes da deposição por RF-sputtering. (à dir.) Alvo vítreo após a deposição por RF-sputtering.	95

<i>Figura 3.4 – Processos de fabricação dos alvos cerâmicos (a), reagentes constituintes do alvo no molde antes da prensagem (b) alvo cerâmico após o tratamento térmico de sinterização (c).....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 3.5 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.6 – Equipamento de RF magnetron sputtering instalado na FATEC-SP.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 3.7 – Interior da câmara de deposição do equipamento de sputtering da FATEC-SP.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 3.8 – Detalhe do eletrodo contendo o alvo de prata e o shutter em posição intermediária para evitar alta concentração de metal no filme.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 3.9 – Representação esquemática da nucleação das NPs metálicas.....</i>	<i>101</i>
<i>Figura 3.10 – Posicionamento dos “pellets” de Er_2O_3 sobre o alvo de Yb_2O_3 para o preparo de filmes finos por sputtering.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 3.11 – Etapas de produção das guias de onda “rib”.....</i>	<i>103</i>
<i>Figura 3.12 – Etapas de produção das guias de onda “pedestal”.....</i>	<i>104</i>
<i>Figura 3.13 - "Layout" da máscara utilizada para a definição dos guias de onda GP. (a) guias RIB e (b) guias tipo pedestal.....</i>	<i>108</i>
<i>Figura 3.14 – Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos.....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 3.15 – Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 3.16 - Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 3.17 – Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 3.18 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 3.19 – Arranjo experimental utilizado para a técnica de Varredura-Z.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 3.20 – Arranjo utilizado para a técnica Chave Kerr.....</i>	<i>120</i>
<i>Figura 3.21- 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>121</i>
<i>Figura 3.22 – Montagem experimental usada nas medidas de atenuação óptica.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 3.23 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.....</i>	<i>122</i>
<i>Figura 3.24 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 3.25- Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 3.26 – Ilustração do arranjo usado para gravação em vidros (a). Imagem do arranjo experimental utilizado na escrita dos guias de onda (b).....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 3.27 – Desenho esquemático do processo de escrita no interior da amostra vítrea (a). Imagem do detalhe da focalização do laser de femtosegundos na amostra vítrea (b).....</i>	<i>126</i>
<i>Figura 3.28 – Arranjo utilizado para as medidas de ganho.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura 4.1 – Imagens obtidas por microscopia óptica dos filmes GPAg1 e GPAg2.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura 4.2 – Transmitância da amostra GP sem NPs metálicas tratada termicamente em diferentes temperaturas e períodos de tempo.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura 4.3 – Espectro de Absorção das amostras com e sem NP metálicas.....</i>	<i>132</i>

<i>Figura 4.4 – Espectro de absorção das amostras do grupo GPAg3 submetidos a tratamento térmico à 420°C durante diferentes períodos de tempo.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 4.5 – Espectro de Absorção das amostras GPau1 e GPag3 sem tratamento térmico e tratadas termicamente por diferentes temperaturas e períodos de tempo.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura 4.6 – Imagens de MET para a amostra GPag3 tratada termicamente durante 10h à 370°C (a) e 420°C (b). Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas com a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)</i>	<i>135</i>
<i>Figura 4.7 – Imagens de MET para a amostra GPau1 tratada termicamente durante 10h à 370°C (a) e 420°C (b). Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas com a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)</i>	<i>136</i>
<i>Figura 4.8 – Espectro de transmissão do filme GP após tratamento térmico a 400°C durante 3h.....</i>	<i>138</i>
<i>Figura 4.9 – Índice de refração do filme de germanato em função do comprimento de onda. O ajuste teórico mostrado foi realizado com a Equação de Sellmeir.</i>	<i>138</i>
<i>Figura 4.10 – Coeficiente de absorção do filme em função do comprimento de onda. A linha é um guia para os olhos.....</i>	<i>139</i>
<i>Figura 4.11 – Espectro de absorbância dos filmes GP sem NPs metálicas (vermelho) e contendo NPs de prata (azul) e ouro (preto).....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 4.12 – Imagens de MET para a amostra GP com prata tratada termicamente durante 10h à 370°C.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 4.13 – Imagens de MET para a amostra GP com ouro tratada termicamente durante 10h à 370°C. Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas mostrando a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)</i>	<i>143</i>
<i>Figura 4.14 – Perfis de Varredura-Z associados à refração e à absorção não-linear (respectivamente) do filme GP sem NPs metálicas (a) e (b) e do filme GP contendo NPs de ouro (c) e (d).....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.15 - Sinal Kerr normalizado dos filmes GP dopados com ouro comparado ao do CS₂.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 4.16 – Sinal Kerr normalizado dos filmes GP dopados com ouro e prata comparados ao do cristal BBO.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 4.17 – Filme de ouro depositado sobre os guias de onda.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 4.18 – Absorbância das amostras que sofreram deposição de ouro sobre substrato de vidro para diferentes intervalos de tempo e potência utilizados nos processos de deposição e diferentes condições de tratamento térmico. As fotos das amostras estão indicadas, juntamente com os espectros de absorção.</i>	<i>150</i>
<i>Figura 4.19 – Espectro de emissão do filme de PbO-GeO₂ dopado com Yb₂O₃ e Er₂O₃ com e sem ouro depositado sobre a superfície na região (a) do visível e (b) do infravermelho próximo.....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4.20 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) ²H_{9/2} (408nm) e (b) ⁴F_{7/2} (480nm) nos filmes GP codopados com Er³⁺/Yb³⁺ sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).....</i>	<i>152</i>
<i>Figura 4.21 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) ⁴H_{11/2} (520nm) e (b) ⁴S_{3/2} (550nm) nos filmes GP codopados com Er³⁺/Yb³⁺ sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).....</i>	<i>153</i>
<i>Figura 4.22 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) ⁴F_{9/2} (670nm) e (b) ⁴I_{13/2} (1530nm) nos filmes GP codopados com Er³⁺/Yb³⁺ sem e com NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).....</i>	<i>153</i>

Figura 4.23 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4F_{7/2}$ (408nm) e (b) $^4H_{11/2}$ (520nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} (com menor concentração de íons de TR) sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 15W).....	154
Figura 4.24 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4S_{3/2}$ (520nm) e (b) $^4F_{9/2}$ (550nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} (com menor concentração de íons de TR) sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 15W).....	155
Figura 4.25 – Espectro de RBS do filme GP codopado com Er^{3+}/Yb^{3+} . A curva em azul indica o ajuste realizado para a obtenção da composição do filme fino.....	156
Figura 4.26 – Espectros de PIXE do filme GP codopado com Er^{3+}/Yb^{3+}	157
Figura 4.27 – Guias rib GPAR, que utilizaram resiste AZ 1518 para a definição fotolitográfica dos guias após remoção por (a) plasma de O_2 , (b) solução microstrip e (c) DMSO.....	160
Figura 4.28 – Imagens de MEV obtidas para os guias GPSF6.....	160
Figura 4.29 – Imagens de AFM obtidas para os guias GPSF6 corroídos com (a) 50W e (b) 100W.....	161
Figura 4.30 – Imagens de AFM obtidas para os guias GPAR.....	161
Figura 4.31 – Imagens de MEV obtidas para os guias GP codopados Er^{3+}/Yb^{3+} tipo “pedestal”.....	163
Figura 4.32 – Imagens de AFM obtidas para os guias GP codopados Er^{3+}/Yb^{3+} tipo “pedestal”.....	163
Figura 4.33 – Perda de propagação na amostra GPSF6 em função da largura dos guias de onda.....	164
Figura 4.34 – Perfis de campo próximo em 632,8nm dos guias GPSF6 e as respectivas larguras.....	165
Figura 4.35 – Perfil de campo próximo em 632,8nm do guia GPSF6 de 10 μm . Modo TEM01 (a) e TEM02 (b).	166
Figura 4.36 – Perfil de campo próximo em 1050 nm do guia GPSF6 de 10 μm . Modo TEM01 (a) e TEM02 (b).	166
Figura 4.37 – Perda de propagação na amostra GPAR em função da largura dos guias de onda.....	167
Figura 4.38 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR em 632,8nm para guias de (a)10 e (b) 5 μm e em 1050nm para guias de (c)10 e (d) 5 μm	167
Figura 4.39 – Perfis de campo próximo simulados para guias GPSF6 de largura de 10 μm mostrando os modos (a) TE00 e (b) TE01 em 632,8nm e (c) TE00 e (d) TE01 em 1050nm.....	168
Figura 4.40 – Perfis de campo próximo simulados para guias GPAR de largura de 10 μm mostrando os modos (a) TE00 e (b) TE01 em 632,8nm e (c) TE00 e (d) TE01 em 1050nm.....	169
Figura 4.41 – Perfis de campo próximo dos guias GPSF6 para guias de 10 e (b) 2 μm	170
Figura 4.42 – Perfis de campo próximo dos guias GPSF6 para guias de (a)10 e (b) 5 μm	171
Figura 4.43 – Fator de sobreposição para 980 e 1530nm para o guia GPSF6 em função da largura dos guias.	171
Figura 4.44 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR para guias de (a)10 e (b) 2 μm	172
Figura 4.45 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR para guias de (a)10 e (b) 5 μm	172
Figura 4.46 – Fator de sobreposição para 980 e 1530nm para o guia GPAR em função da largura dos guias.	173
Figura 4.47 – Perda de propagação em função da largura dos guias de onda pedestal para diferentes alturas de corrosão do SiO_2 . A espessura do filme GP codopado com Er^{3+}/Yb^{3+} foi de $\sim 1\mu m$	174
Figura 4.48 – Perda de propagação em função da largura dos guias de onda pedestal.....	175

Figura 4.49 – Perfis de campo próximo dos guias tipo Pedestal em (a) 632,8nm e (b)1050nm para guias de 100 μm de largura.....	175
Figura 4.50 – Perfis de campo próximo dos guias tipo Pedestal em (a) 632,8nm e (b)1050nm para guias de 30 μm de largura.....	175
Figura 4.51 – Guia de onda no arranjo para medidas de ganho óptico da Fatec-SP.....	177
Figura 4.52 – Ganho óptico em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).....	177
Figura 4.53 – Ganho óptico em função da potência de bombeamento para guias GPAR de (a) 10 μm e (b) 5 μm . $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).	178
Figura 4.54 – Ganho óptico para os guias pedestais em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).	179
Figura 4.55 – Ganho óptico simulado em função da potência de bombeamento para (a) diversos comprimentos de guias de onda com 10 μm de largura e (b) para guias de onda com 5 e 10 μm de largura e 1,5 cm de comprimento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}=1,0\mu\text{W}$	182
Figura 4.56 – Ganho óptico simulado em função do comprimento do guia de onda para diversas potências de bombeamento e 10 μm de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}=1,0\mu\text{W}$	183
Figura 4.57 – Ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada para diversas potências de bombeamento em guia com 10 μm de largura. O comprimento do guia simulado foi 1,5 cm. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$	183
Figura 4.58 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPAR com NPs depositadas na superfície. As larguras dos guias estão indicadas.....	185
Figura 4.59 – Ganho dos guias de onda GPAR com NPs depositadas na superfície.....	186
Figura 4.60 – Imagens de AFM obtidas para filme nanoestruturado de ouro.....	187
Figura 4.61 – Perfil de campo próximo em 632,8nm do guia de onda escrito com energia de pulso de 5 μJ e velocidade de 0,05mm/s. As linhas em branco representam o feixe de laser durante o processo de escrita. A ilustração acima destaca o vidro GPG dopado com Er_2O_3 durante o processo de escrita.	188
Figura 4.62 – Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal para um guia GPG dopado com Er_2O_3 escrito com 5 μJ de energia e velocidade de varredura de 0,05mm/s.....	190
Figura 4.63 – Ganho interno em função da velocidade de escrita para guias escritas com potências de 5 e 10 mW (correspondentes a energias de pulso de 5 e 10 μJ , respectivamente), em 1535nm.....	190
Figura 4.64 – Ganho interno em função da potência de bombeamento. O inset mostra o ganho interno extrapolado para potência de bombeamento de 500mW.....	191
Figura 5.1 – Níveis de Energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e o processo de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Yb^{3+}	198
Figura 5.2 – Estrutura utilizada na simulação dos guias de onda tipo “rib”.	205
Figura 5.3 – Ilustração do guia de onda GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ após a deposição do filme nanoestruturado de ouro.	217

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de PbO-GeO₂.....</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 3.2 – Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO₂ térmico.</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 3.3 – Etapas de processo e parâmetros empregados na litografia óptica para a definição dos guias GP.</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 3.3 – Processos de corrosão por plasma para a produção de guias de onda baseados em filmes GeO₂-PbO.</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes GP. Em todos os processos, foi utilizado argônio, com pressão de 3,5mTorr. O tempo de processo foi 120min e a distância entre alvo e substrato foi de 15cm.</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 4.2 – Composição dos filmes GP obtida por análise de Fluorescência de Raios-X.</i>	<i>130</i>
<i>Tabela 4.3 – Coeficientes de Sellmeier do filme PbO-GeO₂.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção de filmes GP para a caracterização óptica não linear.</i>	<i>140</i>
<i>Tabela 4.5 – Características dos filmes finos utilizados na caracterização óptica não-linear.....</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 4.6 – Índices de refração do CS₂ utilizados para a calibração dos sistemas experimentais.</i>	<i>144</i>
<i>Tabela 4.7 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção de filmes GP codopados com Er/Yb.....</i>	<i>147</i>
<i>Tabela 4.8 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda.....</i>	<i>154</i>
<i>Tabela 4.9 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda.</i>	<i>155</i>
<i>Tabela 4.10 – Parâmetros de processo utilizados na corrosão por plasma de filmes GP codopados com Er/Yb.</i>	<i>159</i>
<i>Tabela 4.11 – Espessuras dos filmes, rugosidades e alturas dos guias (hcore) dos guias rib codopados Er³⁺/Yb³⁺ após o processo de corrosão.</i>	<i>162</i>
<i>Tabela 4.12 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores codopados com Er³⁺/Yb³⁺.</i>	<i>181</i>
<i>Tabela 5.1 – Parâmetros não-lineares dos filmes estudados e resultados de outras referências para comparação do comportamento dos materiais.</i>	<i>197</i>
<i>Tabela 5.2 – Tabela comparativa de tempos de vida calculados teoricamente e obtidos experimentalmente em filmes com diferentes concentrações de íons de Er³⁺/Yb³⁺.</i>	<i>201</i>
<i>Tabela 5.3 – Resultados de perdas por propagação para guias de onda de germanato encontrados na literatura.</i>	<i>205</i>
<i>Tabela 5.4 – Comparação dos guias de onda amplificadoras produzidos neste trabalho.</i>	<i>207</i>
<i>Tabela 5.5 – Resultados de diversos guias de onda amplificadoras encontrados na literatura. As correções para o cálculo de ganho podem incluir as perdas por propagação (PP), perdas por absorção (PA) ou não apresentar correções. Para o cálculo da eficiência do ganho, sempre são utilizados os valores de Ganho corrigidos, quando fornecidos.</i>	<i>213</i>
<i>Tabela 5.6 – Ganho interno para diversos guias amplificadores obtidos por escrita direta por laser de fs....</i>	<i>221</i>

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>AFM</i>	<i>Microscopia de Força Atômica</i>
<i>ASE</i>	<i>Amplificação de emissão espontânea</i>
<i>AWG</i>	<i>Arrayed Waveguide Gratings</i>
<i>CCD</i>	<i>Charged Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)</i>
<i>CCTM</i>	<i>Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais</i>
<i>CVD</i>	<i>Deposição química à vapor</i>
<i>DI</i>	<i>Deionizada</i>
<i>DMSO</i>	<i>Dimetilsulfóxido</i>
<i>DWDM</i>	<i>Multiplexação por divisão de comprimento de onda de alta densidade</i>
<i>EDFA</i>	<i>Fibras ópticas dopadas com érbio</i>
<i>EDS</i>	<i>Espectroscopia de Raios-X por dispersão de Energia</i>
<i>EDWA</i>	<i>Guias de onda Amplificadoras dopadas com érbio</i>
<i>EDX</i>	<i>fluorescência de raios-X</i>
<i>EPUSP</i>	<i>Escola Politécnica da USP</i>
<i>FATEC-SP</i>	<i>Faculdade de Tecnologia de São Paulo</i>
<i>GP</i>	<i>GeO₂-PbO</i>
<i>GPARG</i>	<i>Guia GP produzido sob corrosão em plasma de Argônio</i>
<i>GPG</i>	<i>GeO₂ - PbO - Ga₂O₃</i>
<i>GPSF6</i>	<i>Guia GP produzido sob corrosão em plasma de SF₆</i>
<i>HMDS</i>	<i>Hexametildissilazana</i>
<i>IFUSP</i>	<i>Instituto de Física da USP</i>
<i>IPEN</i>	<i>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares</i>
<i>LME</i>	<i>Laboratório de Microeletrônica</i>
<i>LPCVD</i>	<i>Deposição química em fase vapor a baixas pressões</i>
<i>LSI</i>	<i>Laboratório de Sistemas Integráveis</i>
<i>LTMFO</i>	<i>Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos</i>
<i>MET</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>

<i>MEV</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
<i>NP</i>	<i>Nanopartícula</i>
<i>PECVD</i>	<i>Deposição química à vapor assistida por plasma</i>
<i>PIXE</i>	<i>Emissão de Raios-X induzida por íons</i>
<i>RBS</i>	<i>Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford</i>
<i>RF</i>	<i>Radiofrequência</i>
<i>RIE</i>	<i>Reactive Ion Etching</i>
<i>RPS</i>	<i>Ressonância dos Plasmons Superficiais</i>
<i>TDM</i>	<i>Multiplexação por divisão no tempo</i>
<i>TE</i>	<i>Transverso elétrico</i>
<i>TM</i>	<i>Transverso magnético</i>
<i>TR</i>	<i>Terra-Rara</i>
<i>UFPE</i>	<i>Universidade Federal de Pernambuco</i>
<i>UV</i>	<i>Ultravioleta</i>
<i>VIS</i>	<i>Visível</i>
<i>WDM</i>	<i>Multiplexação por divisão de comprimento de onda</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{ij}	<i>Taxa radiativa entre os níveis i e j</i>
A_w	<i>Área da seção transversal do guia de onda</i>
G_{opt}	<i>Ganho óptico de um amplificador óptico</i>
m_e	<i>Massa efetiva dos elétrons livres</i>
$N_i^0(x, y, z)$	<i>Densidade de população do i-ésimo nível</i>
$N_i(z)$	<i>Valor médio da densidade de população no i-ésimo nível</i>
$\tilde{n}$	<i>Densidade de elétrons ligados</i>
P_{12}	<i>Probabilidade de ocorrer absorção</i>
P'_{21}	<i>Probabilidade de ocorrer emissão estimulada</i>
P_{21}	<i>Probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea</i>
P_{abs}	<i>Potência perdida por absorção</i>
P_{ASE}	<i>Potência óptica da amplificação de emissão espontânea</i>
P_{est}	<i>Potência óptica da emissão estimulada</i>
P_p	<i>Potência no comprimento de onda do bombeamento</i>
P_{p0}	<i>Potência de entrada no comprimento de onda do bombeamento</i>
P_s	<i>Potência no comprimento de onda do sinal</i>
P_{s0}	<i>Potência de entrada no comprimento de onda do sinal</i>
P_{sinal}	<i>Potência do sinal de entrada</i>
T_s	<i>Transmitância do substrato</i>
V_0	<i>Volume da NP metálica</i>
v_F	<i>Velocidade de Fermi</i>
W_H	<i>Dimensão horizontal na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado</i>
W_V	<i>Dimensão vertical na intensidade de $1/e^2$ do modo guiado</i>
α_0	<i>Coefficiente de absorção linear do meio</i>
γ_{exc}	<i>Taxa de excitação</i>
$\gamma_{n\grave{a}o-rad}$	<i>Taxa não-radiativa</i>
Γ_p	<i>Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do bombeamento</i>
γ_{rad}	<i>Taxa radiativa</i>

Γ_s	<i>Fator de sobreposição nos comprimentos de onda do sinal</i>
ε_1	<i>Parte real da função dielétrica do metal</i>
ε_2	<i>Parte imaginária da função dielétrica do metal</i>
ε_d	<i>Função dielétrica do meio onde as NPs estão localizadas</i>
$\varepsilon_{Drude}(\omega)$	<i>Função dielétrica do metal – modelo de Drude-Sommerfeld</i>
$\varepsilon_{interbanda}(\omega)$	<i>Função dielétrica do metal – elétrons ligados</i>
$\varepsilon_m(\omega)$	<i>Função dielétrica do metal</i>
μ_{if}	<i>Elemento de matriz associada à transição do momento de dipolo conectando o estado inicial i e final f</i>
ν_p	<i>Frequência do bombeamento</i>
ν_s	<i>Frequência do sinal</i>
$\sigma_{aij/eij}(\nu_{p,s})$	<i>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</i>
τ_{ij}	<i>Tempo de vida entre os níveis i e j</i>
$\chi_{eff}^{(3)}$	<i>Susceptibilidade não linear efetiva de terceira ordem</i>
$\psi_p(x, y)$	<i>Perfis de intensidade normalizados do bombeamento</i>
$\psi_s(x, y)$	<i>Perfis de intensidade normalizados do sinal</i>
A_w	<i>Região ativa do guia de onda com um domínio bidimensional de integração</i>
A	<i>Absorbância do filme</i>
a_{NP}	<i>Diâmetro da NP metálica</i>
a	<i>Diâmetro do modo da fibra usada para o acoplamento</i>
C	<i>Velocidade da luz</i>
C	<i>Constante que representa a probabilidade de uma transição ocorrer</i>
C_{14}	<i>Coefficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}</i>
C_{cr}	<i>Coefficiente de relaxação cruzada entre os íons de érbio e itérbio</i>
C_{up}	<i>Coefficiente de conversão ascendente</i>
D	<i>Espessura do filme fino</i>
e	<i>Carga do elétron</i>
E_0	<i>Amplitude da onda eletromagnética monocromática</i>
$f(x, y)$	<i>Distribuição normalizada de íons de Er^{3+}</i>
I	<i>Intensidade do campo elétrico</i>
$I(x, y)$	<i>Distribuição de intensidades do padrão de campo próximo</i>

I_0	<i>Intensidade no foco</i>
I_{exc}	<i>Intensidade do feixe de excitação</i>
I_f	<i>Densidade de fótons com energia correspondente à diferença entre as energias dos estados excitado e fundamental</i>
I_{prova}	<i>Intensidade do feixe de prova</i>
I_{trans}	<i>Intensidade do sinal do feixe de prova transmitido pelo polarizador</i>
K	<i>Coeficiente de extinção</i>
K	<i>Número de onda</i>
k_0	<i>Constante de propagação no vácuo</i>
L	<i>Espessura da amostra</i>
L_w	<i>Comprimento do guia de onda</i>
l	<i>Livre caminho médio dos elétrons</i>
L_{ef}	<i>Comprimento efetivo da amostra</i>
m	<i>Massa efetiva dos elétrons ligados</i>
N	<i>Índice de refração</i>
n_0	<i>Índice de refração linear do meio</i>
N_1	<i>Número de íons que se encontra no nível fundamental</i>
n_2	<i>Índice de refração não linear do meio</i>
N_2	<i>Número de íons que se encontram no primeiro nível excitado</i>
N_{ef}	<i>Índice de refração efetivo do modo guiado</i>
N_{ER}	<i>Concentração de íons de Er^{3+}</i>
N_{YB}	<i>Concentração de íons de Yb^{3+}</i>
p_t	<i>Constante de decaimento transversal (vetor de onda transversal)</i>
p	<i>Momento de dipolo</i>
P	<i>Polarização</i>
R	<i>Refletividade do filme</i>
r_a	<i>Raio de abertura da íris</i>
s	<i>Índice de refração do substrato</i>
S	<i>Fração de potência que passa pela íris</i>
t	<i>Tempo</i>
T_M	<i>Valores de máximo de transmitância</i>
T_m	<i>Valores de mínimo de transmitância</i>

W	<i>Largura do guia de onda “rib”</i>
w_a	<i>Raio do feixe na posição da íris</i>
W_{ij}	<i>Taxas de transição de emissão estimulada e absorção nos comprimentos de onda do sinal e do bombeamento</i>
w_o	<i>Cintura mínima do feixe</i>
Z	<i>Coordenada longitudinal do guia de onda</i>
z_0	<i>Parâmetro de Rayleigh</i>
A	<i>Coeficiente de absorção</i>
α	<i>Perda por propagação no comprimentos de onda do sinal, constante da mola do potencial</i>
α_2	<i>Coeficiente de absorção não linear</i>
α_E	<i>Atenuação por espalhamento</i>
α_s	<i>Coeficiente de absorção do substrato</i>
β	<i>Constante de propagação do modo guiado, perda por propagação no comprimentos de onda do bombeamento</i>
Γ	<i>Termo de amortecimento</i>
γ	<i>Constante de amortecimento para os elétrons ligados</i>
Δn	<i>Variação do índice de refração</i>
ΔT	<i>Variação da transmitância da curva de Varredura-Z com $S=1$</i>
ΔT_{p-v}	<i>Variação da transmitância entre o pico e o vale da curva de Varredura-Z com $S < 1$</i>
ΔZ_{p-v}	<i>Variação da posição entre o pico e o vale da curva de Varredura-Z</i>
ε	<i>Constante dielétrica do meio</i>
ε_0	<i>Permissividade dielétrica do vácuo</i>
η_{cl}	<i>Fator de correção devido ao campo local</i>
θ	<i>Ângulo de propagação no guia</i>
λ	<i>Comprimento de onda</i>
$\rho(v_{if})$	<i>Densidade de estados ópticos correspondente ao gap de energia entre os estados inicial e final</i>
σ	<i>Rugosidade da interface</i>
ω	<i>Frequência angular</i>
$\chi_{(1)}$	<i>Susceptibilidade linear do meio</i>
$\chi_{(n)}$	<i>Susceptibilidade não-linear do meio de n-ésima ordem</i>

Sumário

1 INTRODUÇÃO	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 ÓPTICA INTEGRADA.....	33
2.2 GUIAS DE ONDA.....	35
2.2.1 <i>Perdas em guias de ondas.....</i>	<i>40</i>
2.2.2 <i>Técnicas de Fabricação de guias de onda.....</i>	<i>42</i>
2.3 CARACTERIZAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS EM FILMES FINOS PARA APLICAÇÕES EM GUIAS DE ONDA.....	48
2.4 PRINCÍPIOS DE ÓPTICA NÃO-LINEAR.....	53
2.4.1 <i>Caracterização da susceptibilidade óptica não-linear.....</i>	<i>54</i>
2.5 O ÉRBIO E SUAS APLICAÇÕES EM FOTÔNICA.....	62
2.5.1 <i>Amplificadores Ópticos baseados em materiais dopados com Er³⁺.....</i>	<i>63</i>
2.5.2 <i>Propriedades e parâmetros de um amplificador óptico dopado com érbio.....</i>	<i>70</i>
2.5.3 <i>Teoria da amplificação óptica.....</i>	<i>71</i>
2.6 PLASMÔNICA.....	75
2.6.1 <i>Propriedades ópticas dos metais nobres.....</i>	<i>77</i>
2.6.2 <i>Efeito na emissão luminescente.....</i>	<i>83</i>
2.6.3 <i>Efeito na não-linearidade óptica.....</i>	<i>86</i>
2.6.4 <i>Guias de onda plasmônicas de longo alcance.....</i>	<i>88</i>
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	92
3.1 PRODUÇÃO DOS ALVOS PARA DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	92
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	96
3.2.1 <i>Deposição de Filmes Finos contendo NPs metálicas.....</i>	<i>100</i>
3.2.2 <i>Deposição de Filmes Finos contendo Er³⁺/Yb³⁺.....</i>	<i>101</i>
3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DOS GUIAS DE ONDA ÓPTICOS	102
3.3.1 <i>Limpeza das lâminas.....</i>	<i>105</i>
3.3.2 <i>Oxidação térmica úmida.....</i>	<i>106</i>
3.3.3 <i>Deposição de Cromo como máscara de corrosão (somente para guias tipo pedestal).....</i>	<i>106</i>
3.3.4 <i>Litografia óptica.....</i>	<i>107</i>
3.3.5 <i>Corrosão dos filmes de PbO-GeO₂.....</i>	<i>109</i>
3.3.6 <i>Remoção do fotorresiste.....</i>	<i>112</i>
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	112

3.4.1	<i>Perfilometria</i>	113
3.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	113
3.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	114
3.4.4	<i>Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDX)</i>	115
3.4.5	<i>Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X induzidos por partículas (PIXE)</i>	116
3.4.6	<i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	116
3.4.7	<i>Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS</i>	117
3.4.8	<i>Emissão óptica nas regiões do Visível e do Infravermelho</i>	118
3.4.9	<i>Caracterização Óptica Não-Linear dos Filmes</i>	118
3.4.10	<i>Caracterização Óptica dos Guias</i>	121
3.4.11	<i>Microfabricação de guias de onda em vidros</i>	124
3.4.12	<i>Caracterização dos guias escritos no vidro</i>	126
4	RESULTADOS	128
4.1	FILMES FINOS GeO_2 -PBO COM E SEM NPs DE OURO.....	128
4.1.1	<i>Obtenção e caracterização dos filmes finos nanoestruturados</i>	128
4.1.2	<i>Caracterização das constantes ópticas do Filme GP</i>	137
4.1.3	<i>Caracterização óptica não-linear dos filmes finos nanoestruturados</i>	140
4.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS GP CODOPADOS COM $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ COM E SEM NPs DE OURO	147
4.2.1	<i>Caracterização da emissão luminescente dos Filmes Finos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro</i>	150
4.2.2	<i>Caracterização do tempo de vida luminescente dos Filmes Finos codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro</i>	152
4.2.3	<i>Caracterização Química a partir de RBS e PIXE</i>	155
4.3	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDA DOPADAS COM $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ PARA AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA	158
4.3.1	<i>Caracterização por MEV e AFM</i>	158
4.3.2	<i>Caracterização Passiva dos Guias de onda</i>	163
4.3.3	<i>Caracterização do Ganho Óptico dos Guias de onda</i>	176
4.3.4	<i>Caracterização dos Guias de onda Nanoestruturados</i>	184
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS GUIAS DE ONDA OBTIDAS POR ESCRITA DIRETA POR LASER DE FS.....	187
5	DISCUSSÕES	192
5.1	DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	192
5.2	FILMES CODOPADOS COM $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	197

5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS GUIAS DE ONDA CODOPADOS $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	203
5.4	GUIAS OBTIDOS POR ESCRITA DIRETA POR LASER DE FS.....	218
6	CONCLUSÕES.....	222
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	227
	APÊNDICE A - PUBLICAÇÃO DOS RESULTADOS	239
	PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS	239
	<i>Publicações realizadas no período do doutorado que estão diretamente relacionadas com o tema da tese</i>	<i>239</i>
	<i>Publicações realizadas período do doutorado relacionadas com outros trabalhos do grupo ...</i>	<i>240</i>
	<i>Divulgação dos Resultados em Congressos.....</i>	<i>241</i>

1 Introdução

Atualmente há grande interesse em temas relacionadas à nanociência e nanotecnologia. A miniaturização e integração dos circuitos eletrônicos contribuiu, em grande parte, para impulsionar a pesquisa e desenvolvimento de sistemas em escalas cada vez menores. Novas aplicações tecnológicas vêm sendo estudadas, baseadas no fato de que muitos efeitos físico-químicos podem ser melhor explorados em escalas submicrométricas. Entretanto, muitos dos avanços só foram possíveis graças ao desenvolvimento de técnicas para a manipulação e caracterização de materiais em escala nanométrica.

A nanotecnologia já alcançou o estudo dos fenômenos ópticos, em escalas nanométricas. De fato a integração de sistemas ópticos já havia sido sugerida em 1969 por S. E. Miller [1]. Dispositivos ópticos integrados baseados em guias de onda posicionadas sobre um mesmo substrato já são amplamente estudados e representam um grande nicho tecnológico, que tem o interesse de realizar a manipulação e processamento de sinais ópticos de forma integrada, como já acontece atualmente com a microeletrônica [2].

Além disso, o estudo de novos materiais para a realização das diferentes funções que são necessárias em um circuito completamente óptico também representam um campo de grande interesse. Há muitas publicações na literatura que abordam o estudo da interação luz-matéria em diferentes materiais na nanoescala [3-5]. O próprio silício, apresenta um campo à parte dentro da fotônica, já que este material é a base da microeletrônica e seria interessante poder integrá-lo aos dispositivos ópticos, utilizando processos de fabricação similares aos já conhecidos para a obtenção de “circuitos ópticos” [6]. Muita atenção vem sendo dada ao estudo das propriedades ópticas lineares e não-lineares de novos materiais semicondutores, vítreos, poliméricos e metálicos, entre outros e muito esforço vêm sendo empregado para o desenvolvimento de materiais com características ópticas condizentes com as necessidades dos dispositivos fotônicos [7, 8].

Entre os materiais para aplicações ópticas, destacam-se os vidros, que geralmente apresentam uma larga janela de transmissão óptica e baixos

coeficientes de absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo [9]. As fibras ópticas de longo alcance mais usadas já empregam vidros, principalmente à base de sílica em sua fabricação, graças às suas características ópticas favoráveis.

Com relação aos materiais empregados em óptica integrada, vidros e semicondutores de altos índices de refração têm sido estudados, pois é possível utilizá-los para obter guias de onda de alto contraste de índice de refração, já que otimizam o confinamento de luz em regiões pequenas e diminuem as perdas relacionadas à curvatura dos guias, necessárias para transportar a luz para as diferentes regiões em um substrato [10-12]. Além do mais, materiais que apresentam altos índices de refração lineares, costumam exibir altos índices de refração não-lineares [13, 14]. Materiais com alta susceptibilidade óptica não-linear são desejáveis pois podem possibilitar o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como moduladores eletro-ópticos e dispositivos fotônicos, como chaves ópticas, limitadores ópticos e geradores de supercontínuo, entre muitos outros [8].

Entretanto, nos materiais empregados tradicionalmente em óptica, o limite da difração da luz, que estabelece que não é possível, com uma lente dielétrica, focalizar luz em pontos menores do que aproximadamente metade do comprimento de onda da luz ($\sim \lambda/2$), impede que dispositivos baseados na propagação de sinais ópticos em meios dielétricos sejam fabricados em escalas nanométricas [15]. Contudo, a manipulação da luz em escalas abaixo do limite da difração pode ser obtido através da interação da luz com nanoestruturas metálicas [15-17], constituindo um dos interesses de um campo ainda mais recente: a nano-óptica ou nanofotônica, que pode integrar os conhecidos dispositivos eletrônicos com os novos dispositivos fotônicos.

Dentro da nano-óptica, o interesse na interação entre a luz e metais nobres, com a possibilidade de confinar a luz em regiões nanométricas também deu origem à plasmônica. Este nome tem sua origem nos plasmons de superfície, que estão relacionados com a oscilação coletiva dos elétrons na superfície das partículas, induzida por interação com o campo eletromagnético externo [7, 18-21]. Os efeitos decorrentes da absorção de luz por nanoestruturas metálicas são descritos pela excitação dos plasmons de superfície.

Com isto, novos materiais nanocompósitos, baseados em matrizes dielétricas contendo nanopartículas (NPs) metálicas, vêm atraindo bastante atenção nas últimas décadas, dadas as inéditas propriedades físico-químicas que podem apresentar [7, 18-20, 22, 23].

Diversas publicações acerca das propriedades elétricas, magnéticas e ópticas destes materiais já são encontradas na literatura [2, 21]. Também já se sabe que a susceptibilidade óptica não-linear é intensificada pela presença de NPs, tornando estes materiais interessantes para aplicações como chaves e limitadores ópticos ultrarrápidos [2, 7, 21]. Esse aumento da susceptibilidade não-linear está associado ao aumento do campo local, nas vizinhanças das NPs metálicas. Também já foi observado, em diversos estudos anteriores do nosso grupo, pertencentes ao Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO), e de outros que a presença de NPs metálicas nos vidros promove a intensificação da luminescência de íons de terras-raras (TR) e outras moléculas/íons fluorescentes [24-26]. Nestes casos, além do aumento do campo local, transferência de energia pode ocorrer entre as NPs metálicas e os espécimes fluorescentes.

Entre outras aplicações, também já foi reportado o uso de vidros nanocompósitos para gravação óptica e fabricação de microlentes [27, 28]. Esses nanocompósitos também podem ser empregados em catálise e energia, por exemplo [5, 21]. Exemplos específicos incluem marcadores biológicos, bio-sensores e sensores de gás, entre outros [2, 7, 21].

As rotas utilizadas para a obtenção destes materiais são inúmeras. O desenvolvimento de estratégias versáteis e eficientes para controlar a nucleação e crescimento das NPs é ainda um desafio em nanotecnologia. O controle dos processos de nucleação e crescimento das NPs nos nanocompósitos é fundamental para a elaboração de sistemas com características específicas, podendo permitir o desenvolvimento de dispositivos novos e mais eficientes.

Entre as rotas mais utilizadas para a síntese de nanocompósitos dielétrico-metal, é possível citar a deposição química à vapor (CVD), sol-gel, métodos químicos via úmida, técnicas assistidas por feixe de elétrons, implantação iônica,

evaporação, *sputtering* RF e técnicas híbridas, como *sputtering*/PE-CVD e *sputtering*/sol-gel, entre outras [21].

O *sputtering*-RF é uma das técnicas mais versáteis para a produção desse tipo de nanocompósitos, pois pode ser utilizado para a produção de diversos tipos de sistemas, empregando vários tipos de materiais. Entre as vantagens que o *sputtering*-RF apresenta, destacam-se a cobertura homogênea da superfície a baixas temperaturas sob condições controladas de processo; a possibilidade de produção de nanocompósitos com altas concentrações da fase metálica; alta flexibilidade, permitindo a preparação de filmes compósitos de vários metais e materiais dielétricos e a possibilidade de produzir NPs metálicas com tamanho, forma e distribuição controlados [21]. Diversos estudos se baseiam na determinação da influência dos parâmetros utilizados durante o processo de deposição nas características finais das NPs produzidas [21]. Todas as características citadas são desejáveis na produção de materiais nanocompósitos do tipo metal-dielétrico, uma vez que as propriedades finais destes materiais estão intrinsecamente relacionadas ao tamanho, forma e distribuição das NPs metálicas na matriz [2, 7, 21].

Neste contexto, materiais baseados em óxidos de metais pesados e contendo GeO_2 apresentam características desejáveis para aplicações em fotônica, como baixa absorção óptica nas regiões do visível e infravermelho, baixa energia de fônons ($800\text{-}900\text{cm}^{-1}$) quando comparados a vidros de silicatos, boratos e fosfatos e altos índices de refração linear e não-linear [14, 25, 29, 30]. A possibilidade da aplicação de materiais baseados em GeO_2 para a fabricação de guias de onda com menores perdas na região do infravermelho já havia sido enunciada em 1980 [31]. Também já foi reportada a fabricação de guias de onda de GeO_2 - TiO_2 , a partir de filmes obtidos por sol gel dopados com Er^{3+} para aplicações em amplificadores para telecomunicações [32].

Guias ópticas baseados em vidros de óxidos de metais pesados também são atrativos, pois seu alto índice de refração pode favorecer o confinamento de luz, quando usado em combinação com materiais de baixo índice de refração [33, 34]. Em particular, vidros de metais pesados de germanatos com a composição estudada no presente trabalho, 60 PbO -40 GeO_2 (% peso), já foi extensivamente estudada em trabalhos anteriores do grupo. Vidros desta composição apresentam alta

luminescência quando dopados com íons de TR, mostrando-se como potenciais candidatos para aplicações em lasers de estado sólido e amplificadores ópticos [33, 35-37]. Também já foi demonstrado pelo grupo que ocorre aumento da luminescência em vidros desta composição contendo NPs de prata e ouro e dopados com Pr^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} , $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [24, 25, 38-41]. Filmes contendo NPs de cobre foram produzidos por *sputtering*-RF usando a mesma composição. Nestes filmes foi observado que a presença das NPs promovem o aumento da susceptibilidade não-linear de terceira ordem na região do infravermelho próximo [29].

Recentemente, guias de onda *rib* amorfos foram obtidos pela primeira vez a partir de filmes PbO-GeO_2 , com perda de propagação mínima em torno de 0,6 dB/cm [33]. Os guias *rib* ganharam bastante importância em óptica integrada, devido a sua capacidade de confinar o campo lateralmente, tornando-as convenientes como blocos de construção para dispositivos como sensores, lasers, amplificadores, acopladores direcionais, entre outros [42, 43]. Contudo, a produção de guias ópticas de alta qualidade depende de um bom controle do processo. A rugosidade de superfície, por exemplo, representa uma das maiores preocupações no que diz respeito à obtenção de guias de alto desempenho [44, 45].

A influência dos plasmons superficiais na emissão luminescente do Er^{3+} em filmes finos também já foi relatada [46, 47]. A excitação plasmônica a partir de NPs metálicas depositadas sobre a superfície do filme dopado com érbio [46] ou a partir de filmes metálicos com espessuras da ordem de 30nm [47]. Nestes trabalhos, foi demonstrada a intensificação da luminescência do érbio devido à presença das NPs/filmes finos metálicos.

Entre os interesses em obter filmes contendo NPs de érbio, há o fato de que a sua transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ é utilizada para amplificação óptica em telecomunicações. Fibras ópticas dopadas com érbio (EDFA) já são empregadas com esta função. Contudo, a miniaturização destes dispositivos amplificadores é necessária para aplicações em óptica integrada [47].

O uso de pulsos de laser de femtosegundo para modificar localmente a estrutura e o índice de refração de vidros ópticos e outros dielétricos também se

tornou objeto de estudo na última década [48-51]. Em 1996 foi demonstrado que pulsos provenientes de laser de femtosegundos, na região do infravermelho, podem causar uma modificação do índice de refração dentro de alguns materiais [52-54]. A natureza desta modificação ainda destaca-se entre os tópicos em pesquisa, mas já é de consenso geral que o fenômeno é iniciado devido a uma rápida absorção da energia do laser através de mecanismos de excitação não-lineares [55]. A escrita direta por laser de fs de guias de onda e dispositivos fotônicos é atualmente uma aplicação de grande interesse, abrindo caminho para a fabricação de guias de onda tridimensionais dentro de substratos de vidro, algo que seria impossível por técnicas convencionais, como troca iônica e processos fotolitográficos [56]. Estas vantagens desencadearam o desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos, como guias de onda [53, 57], guias de onda amplificadores [58], grades de difração [59] e sensores e sistemas biomédicos [60, 61], entre outros. Já foi mostrada a possibilidade de controle seletivo do estado de valência de íons de TR e metais de transição, assim como a precipitação de metais e cristais funcionais e manipulação de defeitos [62, 63].

Guias de onda canal escritas por lasers de fs em vidros fosfato-teluretos dopados com Er^{3+} e vidros fosfatos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para amplificadores integrados e lasers operando na banda C (1530-1565nm) foram demonstrados [64, 65]. Também já foi reportada a escrita longitudinal de guias de onda relativamente curtas em vidros telureto-nióbio usando pulsos de 130fs, onde se obteve uma mudança positiva no índice de refração [49, 66]. Até o momento, a técnica de escrita direta por laser foi reportada apenas para os seguintes materiais: vidros silicatos/fosfatos dopados com érbio e neodímio, vidros silicatos-oxifluoretos dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, vidros fosfo-teluretos dopados com érbio, bismutatos dopados com Er^{3+} , cristais de LiF e YAG [56, 58, 64, 65, 67-82] e cristais de Nd:YVO_4 [83]. Com relação ao Nd:YVO_4 , em alguns estudos a escrita de guias de onda por laser de fs e consequente mudança do índice de refração é realizada utilizando duas varreduras subsequentes. Neste caso, as dimensões do guia são determinadas pela separação entre as duas varreduras.

Por outro lado, a primeira demonstração de guias de onda para telecomunicações (perda por propagação $\leq 0,2\text{dB/cm}$) fabricada por escrita direta

por laser de fs em vidros fosfatos utilizando apenas uma varredura já foi reportada [71]. Os melhores resultados obtidos estão relacionados com guias de onda ativas escritas em vidro fosfato codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com ganho interno de 7 e 3 dB em 1535 e 1565nm, respectivamente, para uma amostra de 22 mm de comprimento bombeada em 980nm, com potência de 490mW [73].

Neste trabalho são produzidos e estudados filmes finos do tipo $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ (GP) com e sem a presença de NPs metálicas, codopados com íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para a produção de amplificadores ópticos. A obtenção de guias de onda do tipo *rib* e do tipo pedestal a partir dos filmes GP é estudada. O ganho óptico nos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são obtidos e foram estudadas as interferências de NPs metálicas no processo de amplificação óptica.

As características ópticas lineares e não-lineares dos filmes com e sem NPs metálicas são apresentadas.

A influência dos parâmetros usados nos processos de produção dos guias de onda *rib* e pedestais, assim como as caracterizações ópticas ativas e passivas são apresentadas.

A técnica de escrita direta com laser de femtosegundos (fs) também foi utilizada neste trabalho para a obtenção de guias de onda em vidros com composição $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG). A referida composição foi usada pois, não foi possível obter guias de onda com vidros de composição GP pelos motivos que serão expostos ao longo do trabalho. São investigados os parâmetros usados para a escrita dos guias, tais como energia do feixe de laser e velocidade de varredura. Experimentos referentes às caracterizações passivas e ativas são realizadas para determinar o potencial do material para aplicações fotônicas.

Como foi exposto anteriormente, as características dos vidros de óxidos de metais pesados são interessantes para aplicações em fotônica e óptica integrada e, por isso, neste trabalho será estudada a aplicação desses materiais, seja na forma de filmes finos ou na forma de vidros para a fabricação de guias de onda passivas e ativas a partir de processo litográficos e por escrita direta por laser de fs, respectivamente. A influência das NPs metálicas nestes estudos poderá ampliar a

variedade de dispositivos possíveis de serem construídos a partir dos materiais estudados.

Uma revisão bibliográfica abordando os aspectos teóricos dos temas relacionadas à esta tese é apresentada no Capítulo 2. Os fundamentos da óptica integrada e dos guias de onda convencionais são apresentados no mesmo capítulo. Diferentes técnicas de fabricação de guias de onda são discutidas, bem como a produção de guias de onda a partir de laser de femtosegundos. O princípio dos guias de onda amplificadores dopados com érbio também é apresentado em detalhes. Fundamentos de óptica não-linear serão igualmente abordados neste capítulo. Por fim uma base teórica da plasmônica é exposta, incluindo as principais aplicações e perspectivas.

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

O Capítulo 4 apresenta os resultados relacionados à caracterização do filme fino de germanato, contendo nanoestruturas metálicas e dopados com íons de érbio e itérbio. Os resultados referentes às caracterizações passivas e ativas dos guias de onda produzidos são também apresentados e a influência das nanoestruturas no desempenho do dispositivo ativo é mostrada. Resultados de estudos de óptica não-linear em filmes com e sem NPs de ouro são apresentados. Os resultados relacionados aos guias obtidos por escrita com laser de femtosegundos em vidros de germanatos também são exibidos no mesmo capítulo.

As discussões pertinentes aos resultados obtidos nesta tese são realizadas no Capítulo 5. Por fim, as conclusões do trabalho e perspectivas estão no Capítulo 6.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Óptica Integrada

A ideia de integrar componentes ópticos em um único chip foi sugerida pela primeira vez por S. E. Miller em 1969 [1]. Com isto nascia o conceito de óptica integrada, que pode ser definido como a tecnologia de desenvolvimento da integração, num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos para a geração, focalização, divisão, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, modulação e detecção da luz. O objetivo principal da óptica integrada é a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica. O seu desenvolvimento efetivo, entretanto, foi alcançado somente nos últimos anos o que certamente está ligado ao desenvolvimento na obtenção dos materiais e sua caracterização.

O desenvolvimento de guias de onda com características adequadas é fundamental em ótica integrada, pois os guias de onda formam a base de praticamente todos os dispositivos ópticos. Os guias de onda são responsáveis pelo transporte de luz entre os diferentes componentes em um circuito óptico. Diversas geometrias e materiais, como será visto adiante, já foram propostos para a fabricação de guias de onda, com o objetivo de estudar e modificar parâmetros como o confinamento da luz no guia, perdas por propagação, polarização dos modos guiados, entre outros [11, 32, 44, 84-89].

A partir dos guias de onda tradicionais, podem ser obtidos dispositivos com funções específicas, que se aproveitam das características inerentes aos materiais empregados na fabricação dos guias, bem como sua geometria. As características ópticas não-lineares que os materiais podem apresentar conferem aos guias características interessantes, como a possibilidade de controlar a propagação da luz pelo material através da aplicação de um campo elétrico externo. Estes dispositivos eletro-ópticos se valem da alta susceptibilidade óptica não-linear que alguns materiais podem apresentar. Entre eles, o niobato de lítio (LiNbO_3) merece destaque, embora outros materiais já tenham sido empregados com o mesmo propósito [90]. Outros dispositivos ópticos ativos que podem ser citados são os

amplificadores ópticos. Muito empregados em redes de comunicações ópticas, as fibras ópticas dopadas com érbio já são largamente utilizadas, com o objetivo de amplificar sinais ópticos e com isso, possibilitar a transmissão de sinais ópticos em longas distâncias [91]. A mesma ideia pode ser aplicada em óptica integrada, através da dopagem do material utilizado de forma a obter guias de onda com íons de TR, como o érbio [48, 84, 85, 92, 93], o túlio [94] e o neodímio [67], entre outros. Seguindo o mesmo princípio, lasers baseados em guias de onda já foram propostos e estudados em diversos trabalhos [45, 65, 73, 95].

Ainda, estruturas baseadas em guias de onda podem ser fabricadas com o objetivo de dividir sinais ópticos em diferentes guias de guias de onda (demultiplexação) ou unir vários sinais ópticos diferentes em um único guia de onda (multiplexação). O emprego da tecnologia de multiplexação por divisão de comprimento de onda (WDM), já empregado em comunicações ópticas, dadas suas vantagens em relação à multiplexação por divisão no tempo (TDM), por exemplo [91], pode também ser aplicada em óptica integrada com dispositivos ópticos passivos, como o “*Arrayed Waveguide Gratings*” (AWG), que está mostrado na Figura 2.1 (a, c). Os interferômetros *Mach-Zehnder* também baseiam-se em guias de onda e podem ser aplicados para a construção de sensores ópticos. A Figura 2.1 (b) mostra um exemplo de interferômetros Mach-Zehnder. Anéis ressonantes podem ser aplicados como filtros. Um exemplo de anel ressonante está mostrado na Figura 2.1 (d). Muitos outros exemplos de dispositivos ópticos já foram sugeridos e estudos estão disponíveis na literatura [60, 73, 86, 96-102].

Recentemente, a manipulação e confinamento da luz em regiões muito pequenas tornou-se objeto de estudo da chamada nanofotônica [2, 7, 103, 104]. Entretanto, trabalhar com a luz em regiões submicrométricas apenas utilizando a tecnologia convencional, baseada em materiais dielétricos para o guiamento e transporte de luz é limitada pelo limite de difração da luz [15]. Diversas soluções com o objetivo de contornar esta limitação da óptica integrada estão atualmente em estudo e a plasmônica é um campo promissor, nesse sentido.

Assim, nas próximas seções deste capítulo, fundamentos teóricos a respeito da propagação da luz em guias de onda, bem como sua produção e caracterização serão apresentados. Conceitos relacionados às propriedades ópticas não-lineares dos materiais serão discutidos. Também será apresentada, detalhadamente, a teoria

de amplificação óptica em guias codopados com íons de érbio e itérbio. Por fim conceitos sobre a plasmônica e a interação de estruturas metálicas com a luz serão mostrados.

Figura 2.1 – Exemplos de dispositivos utilizados em óptica integrada. (a) esquema de um AWG [105], (b) Mach-Zehnder fabricados a partir de guias de onda metal-dielétricos [106], (c) imagem de sem de um AWG [105] e (d) imagem de SEM de um anel ressonante [107].

2.2 Guias de Onda

Guias de onda são a base da óptica integrada, pois são eles que permitem a condução da luz de forma controlada em um substrato.

O conceito básico do confinamento óptico é bastante simples. Um núcleo envolvido por uma cobertura de material com índice de refração menor do que o índice de refração do núcleo consegue confinar um feixe de luz por reflexão interna total [108, 109]. A possibilidade de confinar a luz dentro de um meio de índice de refração alto, possibilita a construção de canais/guias que conduzem a luz de um local para outro através de um determinado caminho.

Diferentes tipos de guias, baseados em diferentes estruturas podem ser encontrados. Os guias do tipo “slab”, por exemplo, são estruturas ideais, compostas por camadas adjacentes que apresentam diferentes espessuras e índices de refração. Estes guias também são conhecidos como guias de onda planares. Essa estrutura é simétrica com relação ao eixo de propagação (eixo z) e a um dos eixos transversais ao eixo de propagação. Neste guia o perfil de índices só varia ao longo de uma direção (eixo x, neste caso).

Guias “slab” do tipo “step index” convencional, mostrado na Figura 2.2 (a), apresentam uma camada com índice de refração maior adjacente às camadas de índice de refração menor. É dentro dessa camada de maior índice, o núcleo do guia, que a luz se propaga.

Figura 2.2 – Ilustração das configurações utilizadas para realização do confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo step index (a) e índice gradual (b). Confinamento lateral: “raised strip” (c), canal (d) e “rib” (e) [109].

Nos guias do tipo índice gradual, o índice de refração varia gradualmente de um valor maior na região do núcleo, para valores menores, na direção externa ao mesmo. A simplicidade das estruturas “slab” é útil para o modelamento do comportamento de guias de onda durante a fase de projeto. Contudo, os guias “slab” não proporcionam confinamento lateral da luz.

A Figura 2.2 (c, d, e) apresenta guias de onda onde o confinamento lateral pode ser obtido. Na Figura 2.2 (c), é mostrada a configuração “raised strip”, cuja

lateral do núcleo é totalmente corroída de forma a definir as paredes laterais de um guia retangular. Na Figura 2.2 (d), é mostrada a configuração canal, onde um núcleo formado por canal retangular fica envolto por meios de menor índice de refração. Na Figura 2.2 (e), é mostrada a configuração do tipo *rib*, cujo núcleo é parcialmente corroído para a definição das paredes laterais. Nesta, pode ou não haver deposição de uma cobertura sobre o núcleo.

Além das estruturas mostradas na Figura 2.2, muitos outros tipos já foram propostos e estudados [86, 92]. Entre as diferentes estruturas possíveis estão os guias de onda tipo pedestal [87, 101, 110, 111]. Estes tipos de guias já foram empregados em microcavidades, como microdiscos e cristais fotônicos [101]. Recentemente estudos com a estrutura pedestal em guias de onda mostraram que é possível utilizá-la para a fabricação de polarizadores integrados [101].

Na estrutura pedestal, o guia de onda é elevado por um pedestal para distanciar o núcleo do substrato. Com isto, facilita-se, por exemplo, o acoplamento do guia de onda com uma estrutura ressonante [112]. Até o momento a literatura reportou guias do tipo pedestal com núcleos de sílica e silício [101, 113]. A Figura 2.3(a) mostra a estrutura básica de um guia *rib* em comparação com um guia pedestal – Figura 2.3 (b). A Figura 2.3 (c,d) mostra imagens obtidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de diferentes guias pedestais que já foram reportados em outros trabalhos.

A estrutura pedestal já foi apontada como uma solução promissora para minimizar e cancelar a birrefringência modal, sem comprometer o alto confinamento, através da variação da geometria do guia [110]. No caso dos guias convencionais, a anisotropia resultante do índice de refração pode ser originada pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais constituintes do núcleo e cobertura [101, 110, 114]. Isso introduz uma pequena diferença nas constantes de propagação dos modos transversal elétrico (TE) e transversal magnético (TM), nos guias de onda. Esse efeito da birrefringência pode ser muito significativo em dispositivos baseados em multiplexação por divisão de comprimento de onda de alta densidade (DWDM), onde a separação entre canais pode ser menor do que 0,4nm [110].

Figura 2.3 – Esquema de um guia de onda *rib* (a) e um guia de onda pedestal (b) e imagens de MEV de guias de onda pedestal com aplicações em (c) dispositivos de polarização única [101] e (d) guias ARROW [113].

O entendimento mais aprofundado à respeito da propagação de ondas eletromagnéticas em guias de onda requer a resolução das equações de Maxwell, aplicadas à geometria dos guias de onda. A apresentação de todas as deduções das equações de Maxwell para a propagação da luz em guias de onda não é o escopo principal deste trabalho. De qualquer forma, muitas referências sobre o assunto estão à disposição, entre elas um trabalho de doutorado de nosso grupo de pesquisa [108, 109].

A geometria do guia, bem como o material empregado na sua fabricação determinam como as ondas eletromagnéticas serão guiadas ao longo do guia. Os chamados modos guiados correspondem às ondas eletromagnéticas que podem se propagar em um guia sem atenuações (considerando que idealmente o guia seja isotrópico e não apresente perdas). Os modos ópticos correspondem à distribuição espacial da energia óptica em uma ou mais dimensões no guia de onda [108].

Uma abordagem alternativa para o entendimento dos modos guiados pode ser feita através da óptica de raios [108]. Pode-se considerar a luz como ondas planas que se propagam no núcleo do guia de onda em caminhos que formam um “zig-zag” nas interfaces entre as regiões do núcleo e cobertura. Cada modo apresentará uma velocidade de fase distinta e com isso, os ângulos de reflexão serão diferentes para cada modo óptico. A Figura 2.4 ilustra dois modos que se propagam em um guia, utilizando a abordagem da óptica de raios.

Figura 2.4 – Padrão de raios ópticos em um guia de onda planar multimodo.

No caso de um guia “slab”, uma das condições necessárias para a propagação dos modos convencionais é que $n_2 > n_1$ e $n_2 > n_3$ (onde n_1 , n_2 e n_3 representam, respectivamente, o índice de refração da cobertura superior, do núcleo e do substrato, conforme mostrado na Figura 2.4. Considerando que o meio 1 é o ar, tem-se ainda que $n_3 > n_1 = 1$. Isto implica na existência de dois ângulos limites θ_1 e θ_3 para as reflexões totais nas interfaces 1-2 do filme com o ar e 2-3 do filme com o substrato, respectivamente. Têm-se, portanto três casos distintos, representados na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Diferentes formas de propagação de um raio luminoso em um guia de onda: (a) modo de radiação; (b) modo do substrato; (c) modo guiado.

Quando o ângulo de incidência é pequeno, $\theta_2 < \theta_1$ e θ_3 , a luz incidente é refratada de acordo com a Lei de Snell e sai do guia na forma como está representado na Figura 2.5 (a). Este modo não confinado da luz é chamado de

modo radiativo. Quando $\theta_2 < \theta_3 < \theta_1$ tem-se a situação descrita na Figura 2.5 (b) onde a luz é refratada na interface 3-2 e totalmente refletida na interface 2-1. Este é o *modo do substrato*. Finalmente quando $\theta_2 > \theta_1$ e θ_3 ocorre reflexão total nas duas interfaces, o que faz com que a luz seja confinada no núcleo, como mostrado na Figura 2.5 (c). Este é o *modo guiado*.

O número de modos guiados depende do contraste de índice de refração do guia de onda, bem como da sua geometria e do comprimento de onda da luz [108]. Se houver apenas a propagação de um modo guiado, diz-se que o guia de onda é *monomodo*. Se mais de um modo guiado estiver presente em um mesmo guia, o guia é chamado *multimodo*. Cada um dos modos guiados apresenta uma constante de propagação e uma distribuição de intensidade de campo distintas. Guias de onda com baixo contraste de índice de refração apresentam comportamento monomodo, entretanto o confinamento da luz no guia é pior que em guias de alto contraste de índice de refração.

2.2.1 Perdas em guias de ondas

Durante a propagação da luz em um guia de onda real, observa-se que sua amplitude diminui ao longo do guia de onda. Essa perda está associada às características intrínsecas dos guias de onda e podem estar relacionadas com o material e com o processo de fabricação empregado na obtenção dos guias de onda. As diferentes contribuições para a atenuação óptica nos guias estão apresentadas a seguir:

Perdas por Espalhamento – As perdas por espalhamento acontecem pelas imperfeições presentes no interior ou na superfície do filme. A existência de defeitos no filme fino, variações na sua composição, entre outros, são as causas para este tipo de perda. O espalhamento da luz ocorre quando alguns fótons do feixe de luz incidente encontram estas irregularidades e desviam o seu ângulo de propagação. Com isso, modos radiativos são gerados e ocorre a perda de intensidade óptica no interior do guia de onda. Efeitos como este interferem negativamente no

confinamento da luz no guia. As perdas por espalhamento de superfície são geradas pela rugosidade, já que a obtenção de superfícies totalmente lisas é muito difícil.

De um modo geral, a fonte predominante de espalhamento no guia óptico está localizada nas interfaces e está associada às irregularidades dos filmes depositados. A atenuação por espalhamento (α_E) é diretamente proporcional ao quadrado da rugosidade σ , como colocado na equação a seguir [77]:

$$\alpha_E = \frac{4(\beta\sigma)^2 \cos^3(\theta) / \sin(\theta)}{W + 2/p_t} \quad (2.1)$$

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

$$p_t = \sqrt{\beta^2 - (k_0 n)^2} \quad (2.2)$$

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

A atenuação por espalhamento também é diretamente proporcional à diferença entre os índices de refração entre a região do núcleo e da cobertura. Assim, guias de onda que apresentem alto índice de refração, geralmente apresentarão maiores perdas por propagação, em comparação aos guias de baixo contraste de índice de refração.

Perdas por Absorção – Ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação. Na maioria dos materiais dielétricos, a absorção pode ser considerada nula, desde que a presença de contaminantes no interior do guia seja bem controlada.

Perdas por Radiação – Este tipo de perda envolve a diminuição da energia do modo guiado pela existência da probabilidade de alguns fótons escaparem do filme do guia de onda na interface filme-substrato e filme-ar.

As perdas por curvaturas que estão presentes quando ocorre mudança na direção de propagação inicial da luz, também deve-se à radiação. Este tipo de perda se torna relevante em sistemas com baixa eficiência de confinamento da luz. O confinamento do feixe luminoso dentro do guia de onda (comprimento de onda da luz maior que a espessura do guia) faz com que parte dele se propague nas

interfaces, originando ondas evanescentes. Guias com alto contraste de índice de refração apresentam vantagem neste contexto, já que o confinamento óptico da luz na região do núcleo é maior. Com isso, menores serão também as perdas em curvaturas, e dispositivos ópticos com alto nível de compactação podem ser obtidos [10-12].

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

2.2.2 Técnicas de Fabricação de guias de onda

Diferentes métodos de fabricação podem ser empregados para a obtenção de guias de onda, com diferentes geometrias. É possível definir as regiões do guia de onda através de técnicas litográficas, ou por escrita direta em um substrato. A seguir, uma descrição breve de cada técnica é fornecida.

2.2.2.1 Guias obtidas por fotolitografia

Para definir as regiões dos guias em um substrato, geralmente fotolitográficas são empregadas. Na fotolitografia, inicialmente, um material sensível a luz é depositado sobre o filme ou substrato. Uma máscara contendo o padrão dos guias de onda é posicionada acima da superfície do filme, com o fotorresiste. Por fim, a irradiação com luz ultravioleta é realizada e as partes do fotorresiste não protegidas pela máscara são sensibilizadas. Segue-se uma etapa de revelação, que expõe as regiões do filme fino que serão corroídas, numa etapa de corrosão por plasma, por exemplo.

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

Spin-Coating e Dip-coating – As técnicas de *spin-coating* e de *dip-coating* podem ser empregadas para a deposição de filmes poliméricos em um substrato, embora filmes vítreos e cerâmicos também possam ser obtidos, através do emprego da síntese por sol-gel, por exemplo. No caso do *spin-coating*, o substrato é rotacionado enquanto o líquido é colocado sobre a superfície do substrato. Já no *dip-coating*, o substrato é mergulhado na solução precursora do filme. A etapa de deposição do filme, geralmente é seguida por um tratamento térmico, com o objetivo de evaporar o excesso de solvente e consolidar o filme. A Figura 2.6 mostra as etapas envolvidas nas técnicas de *spin-coating* e *dip-coating*.

Figura 2.6 – Obtenção de filmes finos por *spin-coating* (acima) e *dip-coating* (abaixo).

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

Deposição Química em fase vapor (CVD) – A deposição química em fase vapor baseia-se na reação química de gases seguida pela deposição dos produtos da reação em um substrato. Diversas variações da técnica estão disponíveis e já foram utilizadas para a obtenção de guias de onda, entre elas a deposição química em fase vapor assistida por plasma (PECVD), e deposição química em fase vapor a baixas pressões (LPCVD). As etapas de deposição de filmes finos sobre um substrato, geralmente são seguidas por uma etapa de litografia óptica e corrosão, que serão descritas a seguir.

Corrosão por plasma – A corrosão por plasma é um processo físico-químico no qual o material do filme é removido da superfície do substrato através do bombardeamento de íons excitados por um plasma. Assim, íons são criados no plasma e um campo elétrico os direciona para a região que será corroída. Geralmente, antes da etapa de corrosão, as regiões dos guias de onda são protegidas, em um processo de litografia.

Troca iônica – A troca iônica é uma técnica bastante utilizada para a fabricação de guias de onda em substratos vítreos [115, 116]. Neste método, íons do substrato são substituídos por íons presentes em um banho salino líquido, como está esquematizado na Figura 2.7 [117]. Essencialmente, ocorre uma elevação no índice de refração nas regiões onde se dá a difusão e os guias de onda obtidos apresentam mudança gradual no índice de refração. Para definir as regiões dos guias de onda, uma etapa litográfica anterior à troca iônica deve ser realizada. A

troca iônica pode ser realizada em altas temperaturas e sob aplicação de um campo elétrico [117].

Figura 2.7 – Obtenção de guias de onda pela técnica da troca-iônica.

Implantação iônica – Nesta técnica, íons de alta energia são direcionados ao substrato, onde se deseja fabricar os guias de onda, como está ilustrado na Figura 2.8. A modificação das ligações moleculares nas regiões onde ocorre a implantação iônica altera o índice de refração, possibilitando a formação da estrutura do guia de onda. Esta técnica já foi utilizada em polímeros, sílica fundida e vidros fosfatos, entre outros [117]. Uma etapa litográfica define as regiões onde ocorrerá modificação no índice de refração.

Figura 2.8 – Obtenção de guias de onda pela técnica da implantação iônica.

2.2.2.2 Técnicas de Escrita Direta

As técnicas de escrita direta apresentam a vantagem de não necessitarem de máscaras para definir as regiões dos guias de onda. Entre elas, é possível citar as técnicas de escrita direta por feixe de elétrons, por feixe de íons [117] e por laser de femtosegundos, que será explicada em maiores detalhes na seção a seguir.

A microfabricação com laser de femtosegundos foi demonstrada pela primeira vez em 1994, quando um laser de fs foi utilizado para ablacionar estruturas micrométricas em superfícies de sílica e prata [118]. Ao longo dos anos, a resolução foi melhorada, de forma a permitir, atualmente, a obtenção de uma precisão em dimensões nanométricas [118]. São diversas as publicações acerca de estudos sobre a modificação de materiais a partir de laser de femtosegundos [53, 58, 82, 83, 118-121].

Como vantagens da Microfabricação utilizando laser de femtosegundos, pode-se citar [118]:

- O confinamento espacial do feixe combinado com a varredura da amostra, permite a obtenção de estruturas complexas tridimensionais;
- O processo de fabricação baseia-se em um processo de absorção não-linear, conforme será exposto a seguir. Este processo, em princípio, é independente do material, permitindo que uma vasta gama de materiais possa ser utilizada para a fabricação de estruturas a partir da escrita com laser de fs.
- A Microfabricação por laser de fs pode ser utilizada para a fabricação de uma “placa-mãe” óptica, onde um único substrato pode servir de base para a conexão de diversos dispositivos fotônicos. As interconexões entre os diferentes dispositivos ópticos poderiam ser fabricadas antes, ou mesmo após a introdução dos dispositivos fotônicos no substrato transparente, através da escrita direta por laser de fs.

A Microfabricação com laser de fs resulta da ruptura óptica, um processo no qual a energia óptica é transferida ao material através da ionização de um grande número de elétrons que, em contrapartida, transferem energia para a rede. Como resultado, uma modificação estrutural pode ocorrer, o que pode induzir uma mudança permanente no índice de refração, na região do material exposto ao feixe do laser de fs. A formação de trincas e mesmo “buracos” também podem ocorrer.

Em materiais transparentes, a absorção de luz é um processo não-linear, já que a energia dos fótons incidentes não é suficiente para que ocorram transições

eletrônicas permitidas [118]. Para que este processo de absorção não-linear ocorra, é necessário que a intensidade do campo elétrico no pulso do laser seja aproximadamente igual ao campo elétrico responsável pela ligação dos elétrons de valência ao átomo (da ordem de 10^9V/m) [118]. Para que isto seja possível, alta intensidade de laser e elevada focalização são necessárias.

Durante a irradiação, o pulso do laser transfere energia aos elétrons através da ionização não-linear [53, 118]. Para pulsos com duração maior do que 10fs, há ainda a contribuição da absorção linear mediada por fônons, até que os elétrons adquiram energia cinética suficiente para excitar outros elétrons ligados – um processo chamado de ionização avalanche [53, 118]. Quando a densidade de elétrons excitados atinge $\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$, os elétrons oscilam com a frequência natural que é ressonante com a frequência do laser de excitação, o que leva a reflexão e absorção da energia de pulso remanescente [118].

Parte da energia óptica absorvida pelos elétrons é transferida à rede na escala de picossegundos. Dentro de poucos nanossegundos, uma onda de choque se separa da região densa do volume focal [118]. Na escala de microssegundos, a energia térmica se difunde para fora da região focal. Com uma energia suficientemente alta, estes processos podem causar fusão e movimentação iônica, induzindo uma modificação estrutural permanente no material. A Figura 2.9 mostra um diagrama com os eventos e suas escalas de tempo correspondentes [118].

Figura 2.9 – Escala de tempo para os fenômenos físicos associados à interação de pulsos de laser de fs com materiais transparentes. As barras representam as escalas de tempo típicas para os processos relevantes. Nota-se que embora a absorção de luz ocorra em um intervalo de tempo da ordem de femtossegundos, mudanças no material ainda ocorrem por alguns microssegundos após a irradiação [118].

O entendimento das diferentes escalas de tempo envolvidas na conversão de energia do pulso de laser em uma mudança estrutural fornece ferramentas para a compreensão do porquê dos pulsos de laser ultracurtos serem adequados para aplicações em Microfabricação. Para pulsos de duração inferiores a um picossegundo, a escala de tempo na qual os elétrons são excitados é menor do que o tempo de espalhamento elétrons-fônon ($\sim 1\text{ps}$). Portanto, pulsos de laser com duração de femtosegundos se extinguem antes que os elétrons excitem qualquer íon termicamente. A difusão para fora da região focal é mínima, o que aumenta bastante a precisão do método [118]. O confinamento e reprodutibilidade da excitação não-linear tornam possível o emprego da modificação induzida por laser de fs para usos práticos.

A fabricação de guias de onda foi uma das primeiras demonstrações do potencial da microfabricação com laser de fs para aplicações em fotônica [53, 118]. A Figura 2.10 mostra alguns exemplos de guias de onda fabricadas por escrita direta com laser de fs, com aplicações variadas.

Figura 2.10 – Guias de onda produzidas por escrita direta com laser de fs. (a) imagem de microscopia óptica de guias de onda escritas em um vidro. (b) Imagem de um guia de onda laser fabricado com escrita direta de fs. (c) Estrutura de uma rede de Bragg em um guia de onda. As linhas horizontais indicam os limites do guia de onda [118].

2.3 Caracterização das constantes ópticas em filmes finos para aplicações em guias de onda

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

Neste trabalho, a técnica utilizada para obtenção das constantes ópticas foi a análise do espectro de transmitância do filme a partir do procedimento proposto por Swanepoel [122], que será detalhado a seguir.

Em geral, o material a ser analisado se trata de um filme fino depositado sobre um substrato transparente, como mostrado na Figura 2.11. O filme apresenta uma espessura d e um índice de refração complexo $\tilde{n} = n_0 + \kappa i$, onde n é o índice de refração e k é o coeficiente de extinção, que está relacionado com o coeficiente de absorção α , através da Equação (2.15). O substrato possui uma espessura que é diversas ordens de grandeza maior do que d e possui um índice de refração s e, idealmente, um coeficiente de absorção $\alpha_s = 0$.

Figura 2.11 – Interferência dos feixes de luz com o sistema substrato + filme fino.

Para um filme fino com espessura uniforme, franjas podem ser observadas no espectro de transmissão, devido à interferência do feixe de luz refletidos na superfície do substrato e na superfície do filme. Um exemplo de espectro de transmissão está mostrado na Figura 2.12.

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

razoável de franjas, já que assim a análise apresentará resultados mais confiáveis [123, 124].

Figura 2.12 – Espectro de transmissão simulado para um filme de 1 µm de espessura.

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

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (2.3)$$

onde,

$$R = \left(\frac{s - 1}{s^2 + 1} \right)^2 \quad (2.4)$$

Desta forma, obtêm-se:

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (2.5)$$

Isolando s, na Equação (2.5), têm-se que:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

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

$$2nd = m\lambda \quad (2.7)$$

onde m é um número inteiro para os pontos de máximo e um valor semi-inteiro para os pontos de mínimo. A transmissão de luz em um determinado comprimento de onda depende dos índices de refração do substrato e do filme, bem como da espessura do filme e do seu coeficiente de absorção. Uma expressão analítica para a transmissão do sistema filme + substrato, $T = T(\lambda, s, n, d, \alpha)$ está apresentada a seguir:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (2.8)$$

onde,

$$A = 16s(n^2 + k^2) \quad (2.9)$$

$$B = [(n + 1)^2 + k][(n + 1)(n + s^2) + k^2] \quad (2.10)$$

$$C = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)]2\cos\varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]2\sin\varphi \quad (2.11)$$

$$D = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2] \quad (2.12)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (2.13)$$

$$x = e^{-\alpha d} \quad (2.14)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.15)$$

Entretanto, considerando $k=0$, a Equação (2.8) pode ser simplificada da seguinte forma:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x \cos\varphi + D'x^2} \quad (2.16)$$

onde,

$$A' = 16n^2s \quad (2.17)$$

$$B' = (n + 1)^3(n + s^2) \quad (2.18)$$

$$C' = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.19)$$

$$D' = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (2.20)$$

Os extremos das franjas de interferência podem ser escritos como:

$$T_M = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (2.21)$$

$$T_m = \frac{A'x}{B' + C'x + D'x^2} \quad (2.22)$$

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

Subtraindo o recíproco da Equação (2.21) e o recíproco da Equação (2.22), obtêm-se:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2C'}{A'} \quad (2.23)$$

Substituindo as Equação (2.17) e (2.19) na equação (2.23) e isolando n , obtêm-se:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2.24)$$

onde

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (2.25)$$

A Equação (2.24) pode ser utilizada para calcular $n(\lambda)$ a partir de T_M e T_m .

É possível obter $x(\lambda)$, resolvendo a Equação (2.21):

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)} \quad (2.26)$$

onde

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (2.27)$$

A espessura do filme pode ser obtida, se forem conhecidos os valores de índice de refração n_1 e n_2 de dois máximos adjacentes, localizados em λ_1 e λ_2 . Substituindo os valores conhecidos na Equação (2.7), têm-se:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (2.28)$$

2.4 Princípios de Óptica Não-Linear

Quando a luz se propaga em um material qualquer, o campo elétrico, relacionado a radiação eletromagnética, exerce uma ação polarizadora sobre todas as cargas elétricas do meio. A polarização é mais eficiente, sobre os elétrons das camadas atômicas mais externas, pois estão mais fracamente ligados ao núcleo [7, 125, 126].

Fontes de luz comuns produzem campos elétricos ópticos muito menores que os campos que ligam os elétrons aos átomos, produzindo uma polarização que é proporcional ao campo elétrico da luz; neste caso, a radiação incidente atua como uma pequena perturbação no meio.

Entretanto, na presença de fortes campos elétricos ópticos, como o laser, a amplitude do campo elétrico é tão alta (da mesma ordem dos campos elétricos correspondentes às interações eletrônicas), que a relação entre polarização e campo elétrico externo já não é mais linear [125, 126]. Temos assim, para um meio anisotrópico:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (2.29)$$

onde, $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$,... são tensores que representam as susceptibilidades não-lineares de segunda e terceira ordens. O tensor $\chi^{(1)}$ representa a susceptibilidade linear do meio. Geralmente a contribuição linear é muito maior que a contribuição dos coeficientes não lineares.

Em um meio isotrópico, como um gás ou um vidro, as susceptibilidades não lineares de ordem par são nulas. Assim, para um vidro, a Equação (2.30) pode ser escrita da seguinte forma:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(5)}E^5 + \dots \quad (2.30)$$

Como manifestações não lineares, pode-se citar diversos processos de conversão de frequência, descritos a seguir:

- interação de dois fótons de frequência ω para a geração de um fóton com o dobro da frequência 2ω . Este processo é chamado **geração de segundo harmônico** e está relacionado à susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$;
- interação de dois fótons de frequências diferentes ω_1 e ω_2 , produzindo um novo fóton com a frequência da soma $\omega_1 + \omega_2$, ou da diferença $\omega_1 - \omega_2$. Este processo é chamado de **mistura paramétrica** ou **geração paramétrica**. Está relacionado à susceptibilidade não linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$;
- interação de três fótons de frequência ω para a geração de um fóton com o triplo da frequência 3ω . Este processo é chamado **geração de terceiro harmônico** e está relacionado à susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$;
- interação de três fótons de frequências diferentes ω_1 , ω_2 e ω_3 , produzindo um novo fóton $\omega_4 = \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3$. Este processo é chamado de **mistura de quatro ondas**. Está relacionado à susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$;

Além dos processos de conversão de frequência, outros efeitos não lineares estão associados à dependência do índice de refração com o campo em um meio óptico não-linear. Eles são:

Efeito Pockels: descreve a dependência linear do índice de refração com um campo elétrico aplicado. Este efeito linear eletro-óptico pode ser usado para afetar a propagação dos fótons através da aplicação de um campo elétrico e, portanto, criar um modulador eletro-óptico;

Efeito Kerr: descreve a dependência do índice de refração com a intensidade da luz. Este efeito é, portanto, totalmente óptico. Assim, através da variação da intensidade de um feixe de luz de controle, pode-se afetar a propagação de um outro feixe de luz (sinal). Este efeito é a base de todo processamento óptico [7].

2.4.1 Caracterização da susceptibilidade óptica não-linear

Uma onda monocromática de amplitude E_0 pode ser representada na forma escalar por:

$$\tilde{E}(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.31)$$

Para um meio que apresenta susceptibilidade não-linear de terceira ordem, a polarização induzida é dada por:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) \quad (2.32)$$

Usando a identidade $\cos^3(\omega) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$, temos que:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) \quad (2.33)$$

O primeiro termo da Equação (2.33) está relacionado à geração de terceiro harmônico e o segundo termo está relacionado com a variação da constante dielétrica do meio na frequência ω .

Para meios centrossimétricos, a polarização fica:

$$\begin{aligned} \tilde{P} &= \tilde{P}^{(1)} + \tilde{P}^{(3)} \\ \tilde{P} &= \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{2\varepsilon_0 n_0 c} \chi^{(3)} I \right) \tilde{E} = \chi \tilde{E} = (\varepsilon - 1) \tilde{E} \end{aligned} \quad (2.34)$$

onde $I = \frac{1}{2} E_0^2 \varepsilon_0 n_0 c$ é a intensidade, n_0 é o índice de refração linear do meio, ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, ε é a constante dielétrica do meio e c é a velocidade da luz. Assim, percebe-se que a constante dielétrica do meio depende de I quando este apresenta susceptibilidade não-linear de terceira ordem.

O índice de refração complexo $\tilde{n} = n_0 + \kappa i$ relaciona-se com a constante dielétrica complexa, da seguinte forma:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}_0^2 = (n_0^2 - \kappa^2) + 2n_0 \kappa i \quad (2.35)$$

onde κ é o coeficiente de extinção. Como a constante dielétrica é uma quantidade complexa, sua variação com a intensidade também deve ser complexa. Desta forma, pode-se escrever:

$$d\tilde{\varepsilon} = \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial n_0} dn_0 + \frac{\partial \tilde{\varepsilon}}{\partial \kappa} d\kappa \quad (2.36)$$

Considerando que a excitação está fora de ressonância, pode-se considerar que $n_0 \gg \kappa$ e os termos $2\kappa dn_0$ e $2\kappa d\kappa$ são desprezíveis. Com isso, temos:

$$d\tilde{\epsilon} = 2n_0 dn_0 + 2n_0 dki \quad (2.37)$$

A variação da constante dielétrica na presença de um campo intenso é dada pelo termo associado a $\chi^{(3)}$, na Equação (2.34). Assim, considerando as Equações (2.34) e (2.37), temos:

$$\frac{3}{2\varepsilon_0 n_0 c} \chi^{(3)} I = 2n_0 dn_0 + 2n_0 dki \quad (2.38)$$

Separando as partes real e imaginária e sabendo que $\alpha_0 = 2\omega\kappa/c$ é o coeficiente de absorção linear, temos que as variações no índice de refração e absorção não-linear são:

$$dn_0 = \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] I \quad (2.39)$$

$$d\alpha_0 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{\varepsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] I \quad (2.40)$$

Assim, o índice de refração $n=n_0+dn_0$ e o coeficiente de absorção $\alpha=\alpha_0+d\alpha_0$ podem ser escritos em função dos índices de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , da seguinte maneira:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.41)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (2.42)$$

onde,

$$n_2 = \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad (2.43)$$

$$d\alpha_0 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{\varepsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (2.44)$$

Para a determinação experimental de n_2 e α_2 , um laser pode ser incidido na amostra. Se o perfil transversal do campo do laser for gaussiano, as variações no índice de refração devido à alta intensidade de luz fazem com que uma amostra com faces paralelas tenha um comportamento de uma lente convergente ou divergente, dependendo do sinal de n_2 . Variações na absorção permitem que a transmitância aumente ou diminua, dependendo do material.

A seguir, serão apresentadas as técnicas de Varredura-Z e chave Kerr, que tem como objetivos, a determinação experimental de n_2 e α_2 .

2.4.1.1 Varredura-Z

Esta técnica foi apresentada pela primeira vez em 1990 [126], cujo objetivo era a caracterização não-linear do material utilizando um único feixe. Neste trabalho, os aspectos gerais da técnica serão apresentados. Um maior aprofundamento pode ser encontrado em diversas referências [127, 128].

A Varredura-Z (ou *Z-scan*) consiste em propagar um feixe gaussiano através de uma amostra que se desloca na direção de propagação da luz e observar a transmitância através de uma abertura (íris), localizada na região de campo distante, em função da posição da amostra. O índice de refração não-linear e a absorção não-linear podem ser calculados a partir da fração de potência que passa pela íris (S) em regime linear, dada por:

$$S = 1 - e^{-2\frac{r_a^2}{w_a^2}} \quad (2.45)$$

onde r_a e w_a correspondem as dimensões do raio de abertura da íris e do raio do feixe na posição da íris, conforme está mostrado na Figura 2.13.

Figura 2.13 – Esquema da técnica de Varredura-Z [129].

Desta forma, o índice de refração não-linear e a absorção não linear podem ser calculados usando $S < 1$ e $S = 1$, respectivamente.

Quando a amostra que apresenta índice de refração não-linear positivo ($n_2 > 0$), em uma montagem com $S < 1$, encontra-se em uma posição pré-focal, ocorre uma diminuição na intensidade transmitida pela íris. Por outro lado, quando a amostra encontra-se em posição pós-focal, a intensidade de luz transmitida pela íris é maior (Figura 2.14).

Figura 2.14 – Experimento de Varredura-Z com em montagem com $S < 1$ mostrando a amostra posicionada em posição pré-focal(a) e pós-focal (b) [129].

A distância percorrida pela amostra deve ser $\sim \pm 5z_0$, para que seja possível visualizar numa curva de transmitância em função da posição da amostra os efeitos lineares e não-lineares [129], onde z_0 é o parâmetro de Rayleigh, definido pela equação que segue:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (2.46)$$

w_0 é a cintura mínima do feixe e λ é o comprimento de onda. Uma curva típica de Varredura-Z utilizando $S < 1$ está apresentada na Figura 2.15.

Os parâmetros ΔT_{p-v} e ΔZ_{p-v} podem ser identificados na curva obtida por Varredura-Z. Eles estão relacionados com n_2 e z_0 da seguinte forma:

$$\Delta Z_{p-v} \approx 1,7z_0 \quad (2.47)$$

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \lambda}{0,812(1 - S)^{0,25} \pi I_0 L_{ef}} \Delta Z_{p-v} \quad (2.48)$$

onde I_0 é a intensidade no foco e L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra, dado pela seguinte expressão:

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (2.49)$$

Figura 2.15 – Curva de Varredura-Z típica ($S < 1$) para uma amostra com $n_2 > 0$ [129].

Utilizando a montagem com $S = 1$, pode-se obter o valor da absorção não-linear α_2 da amostra. Se um material apresentar $\alpha_2 > 0$, a absorção aumenta quando a amostra passa pela região de alta intensidade, diminuindo consequentemente a intensidade de luz transmitida. Uma curva típica obtida para a Varredura-Z utilizando $S=1$ está mostrada na Figura 2.16.

Figura 2.16 – Curva de Varredura-Z típica ($S = 1$) para uma amostra com $\alpha_2 > 0$ [129].

A variação da transmitância ΔT pode ser obtida diretamente pela curva de Varredura-Z com $S = 1$ e está relacionada com α_2 da seguinte maneira:

$$\Delta T \approx \frac{1}{2^{3/2}} \alpha_0 I_0 L_{ef} \quad (2.50)$$

2.4.1.2 Chave Kerr

Nesta técnica, um feixe de laser (geralmente com largura de pulso da ordem de fs ou menor) é dividido em dois, a uma razão de intensidades de 1:10. Os dois feixes são focalizados em um mesmo ponto na amostra. O feixe forte (feixe de excitação) é polarizado 45° em relação ao feixe fraco (feixe de prova). Um polarizador analisador é posicionado após a amostra, no feixe de prova e ajustado para selecionar o estado de polarização perpendicular à polarização original do feixe de prova. Quando os dois feixes encontram-se sobrepostos espacialmente e temporalmente em uma amostra que apresente resposta não-linear, o feixe de prova sofre uma rotação em sua polarização devido à birrefringência induzida pelo feixe de excitação. Assim, uma fração do feixe fraco é transmitida pelo polarizador cruzado e pode ser medida no detector. A Figura 2.17 mostra um esquema básico de um experimento de chave Kerr.

Usualmente, a intensidade do sinal do feixe de prova transmitido pelo polarizador para o detector I_{trans} é dado por:

$$I_{trans} \approx I_{prova} \left(\frac{kL}{2} \right)^2 n_2^2 I_{exc}^2 \quad (2.51)$$

onde k é o número de onda, L é a espessura da amostra, I_{exc} é a intensidade do feixe de excitação e I_{prova} é a intensidade do feixe de prova [128].

Para obter o valor de n_2 do material, divide-se a Equação (2.51) referente à amostra, pela mesma equação usando os parâmetros do material usado como referência. Assim, temos:

$$\frac{\Delta T^{(a)}}{\Delta T^{(r)}} = \frac{I_{prova}^{(a)}}{I_{prova}^{(r)}} \cdot \left(\frac{L^{(a)}}{L^{(r)}} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_2^{(a)}}{n_2^{(r)}} \right)^2 \cdot \left(\frac{I_{exc}^{(a)}}{I_{exc}^{(r)}} \right)^2 \quad (2.52)$$

onde (a) e (r) referem-se à amostra e ao material de referência, respectivamente. ΔT corresponde à variação do sinal transmitido pela amostra e pela referência.

Caso sejam mantidas as mesmas intensidades para os feixes de excitação e de prova durante a comparação da amostra e material de referência, a Equação (2.52) se reduz a:

$$\frac{\Delta T^{(a)}}{\Delta T^{(r)}} = \left(\frac{L^{(a)}}{L^{(r)}} \right)^2 \cdot \left(\frac{n_2^{(a)}}{n_2^{(r)}} \right)^2 \quad (2.53)$$

Figura 2.17 – Esquema convencional para um experimento de chave Kerr.

A técnica da Chave Kerr, além de possibilitar a obtenção do módulo do índice de refração não-linear da amostra, também permite que seja avaliada a resposta temporal da não-linearidade. Tempos de resposta da ordem de fs ou menores estão associados principalmente aos efeitos eletrônicos, o que é desejável para aplicações em dispositivos com resposta ultrarrápida [29]. Por outro lado, não-linearidade óptica gerada por efeitos térmicos possuem maior tempo de resposta (picossegundos ou superior) [128, 129].

2.5 O érbio e suas aplicações em fotônica

Materiais dopados com érbio são de grande interesse devido à diversidade de aplicações possíveis, entre elas a possibilidade de fabricar materiais que podem ser utilizados como meio de ganho em amplificadores ópticos [12, 84]. Outras aplicações dos íons de érbio incluem sensores de temperatura [130] e aplicações em lasers para medicina [131]. Geralmente os íons de érbio são incorporados pelo material hospedeiro na forma trivalente (Er^{3+}), embora, sob determinadas condições, também seja possível a incorporação dos íons de TR na forma bivalente.

O diagrama de energia Er^{3+} está mostrado na Figura 2.18. As emissões em $1,5\mu\text{m}$ e em $2,7\mu\text{m}$ são provenientes das transições: $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente. O nível $^4\text{I}_{15/2}$ corresponde ao estado fundamental.

Devido à necessidade de uma maior capacidade de transmissão de dados existe um aumento no interesse pela produção de novos materiais que atuem como amplificadores ópticos nas janelas de telecomunicação. A transição correspondente a $1,5\mu\text{m}$ oferece a possibilidade de aplicações tecnológicas bastante interessantes na terceira janela de telecomunicações. Neste caso, com alta concentração de érbio, consegue-se amplificar pequenos sinais em $1,5\mu\text{m}$ em fibras de sílica ou de fosfato, comumente usadas [91]. Outra aplicação do érbio como amplificador consiste na obtenção de guias de onda a partir de filmes finos dopados com érbio e produzidas através de processos fotolitográficos adequados.

No caso das transições em $1,5$ e $2,7\mu\text{m}$, o érbio oferece a possibilidade para aplicações em aparelhos médicos hospitalares, pois sua banda de absorção está próxima a uma das bandas de absorção da molécula H_2O .

2.5.1 Amplificadores Ópticos baseados em materiais dopados com Er^{3+}

Amplificadores dopados com érbio (*Erbium Doped Waveguide Amplifiers* – EDWA) estão entre os dispositivos ópticos de maior interesse, já que eles podem oferecer ganho de sinal na banda-C de telecomunicações (1525-1565nm) [12].

Idealmente, um EDWA deve ser compacto e fornecer alto ganho com baixa potência de bombeamento, de forma a compensar as perdas produzidas por dispositivos passivos em uma rede.

Guias que apresentam alto contraste de índice de refração atraem bastante interesse nesse aspecto, já que um alto contraste entre o núcleo (*core*) e a cobertura (*cladding*) em um guia de onda possibilitam alto confinamento dos modos ópticos e minimiza perdas para curvas de baixo ângulo [12]. Estas características permitem que dispositivos mais compactos sejam fabricados. A melhora no confinamento também resulta em menor potência de bombeamento para amplificação, além de possibilitar dispositivos fotônicos não lineares operando em potências mais baixas [12].

Vários materiais já foram estudados para a fabricação de EDWAs, entre eles, óxido de alumínio [132], vidros fosfatos [73], silicatos [84], dióxido de telúrio [133], pentóxido de tântalo [12], entre outros.

Diversas são as técnicas utilizadas para a fabricação de EDWA, como o emprego de deposição por *sputtering* [134], troca iônica [115], sol gel [135], implantação iônica [84], entre outros.

Figura 2.18 – Diagrama dos níveis de energia Er^{3+} .

Os amplificadores baseados em materiais dopados com érbio já são bastante conhecidos e utilizados [136], já que os níveis de energia dos íons de érbio possibilitam um bombeamento conveniente com lasers de $\sim 980\text{nm}$, disponíveis comercialmente e uma emissão estimulada centrada em $1,53\mu\text{m}$, correspondente a terceira janela de telecomunicações. Também há a possibilidade de excitação em $\sim 800\text{nm}$ e $1,48\mu\text{m}$. A Figura 2.19 mostra os níveis de energia do Er^{3+} envolvidos no processo de amplificação óptica.

Figura 2.19 – Níveis de energia do érbio e transições eletrônicas relacionadas às aplicações em amplificação óptica.

Geralmente um laser de 980nm é utilizado para excitar os elétrons do nível fundamental ($^4I_{15/2}$) para o nível $^4I_{11/2}$. O tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ geralmente é muito curto, da ordem de 1 μ s. Desta forma, os íons sofrem decaimento para o nível $^4I_{13/2}$, cujo tempo de vida é de aproximadamente 10ms. O maior tempo de vida permite que ocorra inversão de população. Com isto, pode ocorrer emissão estimulada se um fóton com energia correspondente à diferença entre as energias dos estados $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$ incidir no material. Esses fótons corresponderão ao sinal que se deseja amplificar. O amplificador pode operar em um intervalo de comprimentos de onda (~1520 a 1600nm), devido à largura das bandas relacionadas aos níveis fundamental e excitado.

O coeficiente de ganho óptico de um amplificador óptico g é proporcional ao grau de inversão de população e pode ser representado por:

$$g = C(N_2 - N_1) \quad (2.54)$$

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 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:

$$P_{est} = P'_{21} N_2 I_f \quad (2.55)$$

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:

$$P_{ASE} = P_{21} N_2 \quad (2.56)$$

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

$$P_{abs} = P_{12}N_1 \quad (2.57)$$

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

$$G_{opt} = \frac{P_{est} - P_{abs} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.58)$$

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 líquido é dada por:

$$G_{opt} = \frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.59)$$

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

$$G_{opt} = 10 \log \left(\frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \right) \quad (2.60)$$

Uma forma bem conhecida de aumentar a eficiência de excitação do Er^{3+} é a codopagem com íons de Yb^{3+} . Isto é possível, pois o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} é ressonante com o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , tornando a transferência de energia dos íons de Yb^{3+} para o Er^{3+} possível. A vantagem em utilizar o itérbio se deve a sua seção de choque de absorção, que pode ser até 10 vezes maior que a do Er^{3+} na mesma região, centralizada em $\sim 980\text{nm}$ [137].

O processo de conversão ascendente dos materiais dopados com érbio será exposto seguir. A Figura 2.20 apresenta o diagrama simplificado de energia do Er^{3+} , mostrando o mecanismo de conversão ascendente de frequências por absorção do estado excitado e por transferência de energia, quando bombeado por radiação de 980nm . O mecanismo de absorção de estado excitado é predominante em amostras com baixa concentração de dopante ou para potência de bombeamento elevadas [137]. Os tempos de vida relacionados aos estados para as amostras estudadas serão apresentados na Seção 4.2.2.

Figura 2.20 – Diagrama de energia simplificado do Er^{3+} , mostrando os processos de conversão ascendente de frequências por (a) absorção do estado excitado e (b) transferência de energia.

Entre as aplicações para as emissões no visível, decorrentes dos processos de conversão ascendente de frequências, estão a produção de *leds*, lasers planos para dispositivos de telecomunicações, displays tridimensionais, bistabilidade intrínseca para chaveamento óptico, etc [59].

Para aplicações em EDWAs, o processo de conversão ascendente é indesejável, já que ele reduz significativamente a população do primeiro nível excitado dos íons de Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$) para um dado bombeamento [84]. A Figura 2.21 mostra o ganho medido experimentalmente em um EDWA baseado em Al_2O_3 . É também fornecida uma curva relacionada ao cálculo teórico considerando o processo de conversão ascendente. Utilizando os mesmos parâmetros para os dois cálculos, sem considerar a contribuição da conversão ascendente, verifica-se que o ganho seria maior. A Figura 2.22 mostra dois EDWAs obtidos por diferentes processos de fabricação. O amplificador da Figura 2.22(a) apresentou maior ganho óptico quando comparado com o outro apresentado na Figura 2.22(b). Isto é explicado pelo fato de a perda ocasionada por processos de conversão ascendente ser maior no último caso, onde a luz verde é mais intensa [84].

Figura 2.21 – Ganho óptico em EDWA baseadas em Al_2O_3 [84].

Figura 2.22 – Amplificadores ópticos produzidos a partir de diferentes processos de fabricação. A emissão verde corresponde está relacionada à conversão ascendente dos íons de Er^{3+} [84].

A ocorrência de conversão ascendente é maior para materiais com maior concentração de íons de Er^{3+} , pois nestes casos, a transferência de energia entre íons é facilitada. Entretanto, uma concentração muito baixa de íons de Er^{3+} no amplificador não é desejada, já que o ganho óptico também depende da concentração de íons de Er^{3+} .

A codopagem do material com íons de Eu^{3+} já foi reportada como uma forma de minimizar o efeito da conversão ascendente, com o objetivo de melhorar a eficiência de amplificadores dopados com Er^{3+} na região da banda C [138]. Isto deve-se a possibilidade de transferência de energia do Er^{3+} para o Eu^{3+} , devido a ressonância entre a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do Eu^{3+} e a transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+} (Figura 2.23a). Com isto, diminui-se a população do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ e aumenta-se a população do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$, que é o nível envolvido na amplificação [138].

No caso de materiais com baixa energia de fônons, que geralmente apresentam maior tempo de vida para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$, isto pode ser particularmente útil quando a excitação é feita com um laser de 980nm. A Figura 2.23(b) mostra duas curvas de decaimento fotoluminescente, indicando que a codopagem com íons de Eu^{3+} auxilia na diminuição do tempo de vida do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , diminuindo a eficiência do processo de conversão ascendente [137, 138]. No caso mostrado o tempo de vida experimental para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , sem a codopagem com Eu^{3+} foi de 2,0ms. O mesmo material codopado com Eu^{3+} apresentou tempo de vida de apenas 1,0 ms.

Figura 2.23 – (a) Diagrama de energias do Er^{3+} e do Eu^{3+} mostrando a transferência de energia entre o Er^{3+} e o Eu^{3+} . (b) decaimento radiativo medido em 980nm (transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) em Y_2O_3 dopados com Er^{3+} com e sem a codopagem com Eu^{3+} [138].

2.5.2 Propriedades e parâmetros de um amplificador óptico dopado com érbio

A aplicabilidade de um material para uso em amplificação óptica depende de diversos fatores, para o ganho seja suficientemente alto para superar as perdas por propagação. Alguns dos parâmetros que influenciam o desempenho de um amplificador óptico estão mostrados a seguir [84]:

- **Concentração de érbio:** geralmente, quanto maior a quantidade de érbio, maior será o ganho apresentado pelo amplificador. Entretanto, há um limite para a dopagem de um material, já que existe a possibilidade de formação de pares ou clusters de érbio, que não contribuem no processo de emissão luminescente.
- **Seções de choque de emissão e absorção:** A seção de choque de emissão reflete a eficiência do bombeamento óptico e a seção de choque de emissão é uma medida da probabilidade de emissão estimulada.
- **Tempos de vida radiativos e não radiativos:** O tempo de vida é inversamente proporcional a taxa de emissão espontânea. Este é um importante parâmetro, e geralmente maiores valores de tempo de vida são desejáveis para que a inversão de população seja mantida. No caso do Er^{3+} , o tempo de vida para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ pode chegar até 15ms.
- **Interações íon-íon:** as interações íon-íon envolvem vários processos, que geralmente limitam o ganho e ocorrem principalmente em materiais altamente dopados. Nestes casos, pode-se observar *quenching* na luminescência e dissipação de energia. O processo de conversão ascendente, por exemplo, não é benéfico para um amplificador operando no infravermelho, já que pelo menos um fóton é perdido no processo. A eficiência das interações entre íons depende bastante da composição do material hospedeiro e do processo de fabricação [137].

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

- **Perdas nos guias de onda:** Um sinal óptico que se propaga em um guia de onda é atenuado por absorção e/ou espalhamento. O espalhamento ocorre principalmente devido à rugosidade da superfície ou impurezas e inhomogeneidades presentes no material. Os próprios íons de TR estão entre os possíveis centros espalhadores e é por isso que geralmente materiais dopados com íons de TR geralmente apresentam perdas um pouco superiores às do mesmo material sem dopagem.
- **Fatores de sobreposição:** para obter maiores valores de ganho é desejável que tanto o sinal quanto o bombeamento 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 bombeamento, permitindo que um maior ganho seja alcançado.

2.5.3 Teoria da amplificação óptica

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

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

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

- Maior seção de choque de absorção do Er^{3+} ao redor de 980nm;
- Não ocorre emissão estimulada no comprimento de onda de bombeamento;
- É possível usar o itérbio, que ainda apresenta maior seção de choque de absorção em torno de 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 bombeamento, a sobreposição é prejudicada, o que reduz a eficiência do bombeamento. Materiais que apresentem baixa energia de fônons também apresentarão desvantagem, pois nestes materiais, o tempo de vida do nível $^4\text{I}_{11/2}$ é maior, resultando numa maior probabilidade de transição radiativa e absorção de nível excitado. Isto acarreta em uma menor eficiência em popular o nível metaestável $^4\text{I}_{13/2}$.

A Figura 2.24 mostra as transições dos íons de érbio e itérbio consideradas para o modelamento do ganho óptico nos guias de onda [116]. As populações médias dos níveis do Er^{3+} , $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ e do Yb^{3+} , $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ estão representadas por N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 e N_6 , respectivamente.

Figura 2.24 – 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 [116].

Para um modelamento do comportamento dos guias de onda codopados com $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ é necessário levar em consideração a distribuição de intensidade do modo óptico e a distribuição de íons de TR ao longo da área dopada do guia de onda. As integrais de sobreposição envolvendo o perfil de intensidade normalizado e a densidade de população do i -ésimo nível estão mostradas abaixo [116].

$$n_i(z, \lambda) = \iint_{A_w} \psi_{p,s}(x, y) N_i^0(x, y, z) dx dy, \quad i=1,2 \quad (2.61)$$

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

Uma aproximação da Equação (2.61) pode ser realizada, se não forem utilizadas as distribuições transversais sobre a região ativa do guia de onda:

$$n_i(z, \lambda) = \Gamma_{p,s} N_i(z), \quad i=1,2 \quad (2.62)$$

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

$$\Gamma_{p,s} = \iint_{A_w} \psi_{p,s}(x, y) f(x, y) dx dy \quad (2.63)$$

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

As equações de taxa no estado estacionário, considerando as transições mostradas na Figura 2.24 estão mostradas abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_1}{\partial t} = & -W_{12}N_1 - W_{13}N_1 + A_{21}N_1 + W_{21}N_2 + C_{up}N_2^2 - C_{14}N_1N_4 + C_{up}N_3^2 \\ & - C_{14}N_1N_4 = 0 \end{aligned} \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = W_{12}N_1 - A_{21}N_2 - W_{21}N_2 + A_{32}N_3 - 2C_{up}N_2^2 - 2C_{14}N_1N_4 = 0 \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial N_3}{\partial t} = W_{13}N_1 - A_{32}N_3 - A_{43}N_4 - 2C_{up}N_3^2 - C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.66)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_{Er} \quad (2.67)$$

$$\frac{\partial N_5}{\partial t} = -W_{56}N_5 + A_{65}N_6 + W_{65}N_6 + C_{cr}N_1N_6 = 0 \quad (2.68)$$

$$N_5 + N_6 = N_{Yb} \quad (2.69)$$

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

$$A_{ij} = \frac{1}{\tau_{ij}} \quad (2.70)$$

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

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

$$W_{12/21} = \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_s)}{A_w \cdot h\nu_s} P_s(z, \nu_s) \Gamma_s + \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_{a12/e21}^{Er}(\nu_j)}{A_w \cdot h\nu_j} \times [P_{ASE+}(z, \nu_j) + P_{ASE-}(z, \nu_j)] \Gamma_s \quad (2.71)$$

$$W_{13} = \frac{\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.72)$$

$$W_{56/65} = \frac{\sigma_{a56/e65}^{Yb}(\nu_p)}{A_w \cdot h\nu_p} P_p(z, \nu_p) \Gamma_p \quad (2.73)$$

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

potências de bombeamento e sinal, respectivamente, ν_p e ν_s são as frequências do bombeamento e sinal, respectivamente e Γ_p e Γ_s são os fatores de sobreposição do bombeamento e sinal, respectivamente.

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

$$\frac{dP_p(z)}{dz} = -\beta P_p(z) - [\sigma_{a13}^{Er}(\nu_p)N_1 + \sigma_{a56}^{Yb}(\nu_p)N_5 - \sigma_{e65}^{Yb}(\nu_p)N_6]\Gamma_p P_p(z) \quad (2.74)$$

$$\frac{dP_s(z)}{dz} = -\alpha P_s(z) + [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_s)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1]\Gamma_s P_s(z) \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{ASE\pm}(z, \nu_j)}{dz} = & \mp \alpha P_{ASE\pm}(z, \nu_j \pm [\sigma_{e21}^{Er}(\nu_j)N_2 - \sigma_{a12}^{Er}(\nu_s)N_1]\Gamma_s P_{ASE\pm}(z, \nu_j)) \\ & \pm m h \nu_j \Delta \nu_j \sigma_{e21}^{Er}(\nu_j) N_2 \Gamma_s \end{aligned} \quad (2.76)$$

considerando as seguintes condições de contorno:

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

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

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

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

2.6 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 na escala nanométrica [15].

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 ($\sim \lambda/2$) [15].

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 [15].

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 [15]. A Figura 2.25 mostra um diagrama que sugerido por Brongersma e Shalaev [104, 139], que indica como a nanoplasmônica poderá integrar dispositivos ópticos e plasmônicos.

Entretanto, ainda existem limitações com relação à propagação de luz, por meio da propagação dos plasmons de superfície, em longas distâncias nas nanoestruturas plasmônicas [15] devido às perdas ôhmicas. De qualquer forma, há muitos estudos na literatura relacionados às características de guias de onda plasmônicas [16, 17, 140, 141], além de diversas aplicações que utilizam de maneira inteligente as propriedades que as nanoestruturas metálicas apresentam, como antenas plasmônicas [103], microscopia de varredura de campo próximo [4], moduladores eletro-ópticos [142], fotodetectores [143], células solares de maior eficiência [5], entre outras.

Figura 2.25 – Estado da arte da nanofabricação. Verifica-se que o emergente campo da plasmônica, com a possibilidade de superar o limite de difração, poderá trabalhar em frequências ópticas mas com dispositivos muito menores que a tecnologia atual da fotônica com materiais dielétricos. Brongersma e Shalaev (2010)[139].

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

2.6.1 Propriedades ópticas dos metais nobres

A resposta óptica de uma NP metálica é caracterizada pela sua função dielétrica $\varepsilon_m(\omega)$, constituída por uma parte real e uma imaginária, como está mostrado a seguir [2]:

$$\varepsilon_m(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.77)$$

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 [7, 144]. 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 ($\lambda \gg a_{NP}$, onde a_{NP} é o diâmetro da NP), obtido pela aplicação da teoria de Mie é [7]:

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_d^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{|\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_d|^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.78)$$

onde $V_0 = \pi a_{NP}^3/6$ 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.

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 2.26(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 2.26(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 [7]. Portanto, a condição de ressonância também sofrerá variações para partículas metálicas de tamanhos distintos [15].

Figura 2.26 – 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.

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 [2, 145] descreve a contribuição dos elétrons livres, através da equação a seguir:

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = e E_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.79)$$

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:

$$\Gamma = \frac{v_F}{l} \quad (2.80)$$

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 [146]. Salienta-se que o espalhamento na superfície depende não só do tamanho, mas da forma da partícula [144].

Resolvendo a Equação (2.79), considerando que $r(t) = r_0 \exp(-i\omega t)$, mostra-se que:

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.81)$$

onde ω_p é a frequência de plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \varepsilon_0}} \quad (2.82)$$

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 [2]:

$$m \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial r}{\partial t} + \alpha r = eE_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.83)$$

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 (2.83), considerando que $r(t) = r_0 \exp(-i\omega t)$, como foi feito anteriormente, demonstra-se que:

$$\varepsilon_{interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.84)$$

onde ω_0 é:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.85)$$

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

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{\tilde{n}e^2}{m\varepsilon_0}} \quad (2.86)$$

Na Equação (2.86), $\tilde{n}$ é a densidade de elétrons ligados.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \quad (2.87)$$

A função dielétrica do metal, dependente do tamanho da partícula, pode ser escrita da seguinte forma [144]:

$$\varepsilon_m(\omega, a) = \varepsilon_{interbanda}(\omega) + \varepsilon_{Drude}(\omega, a) \quad (2.88)$$

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 [15, 144]. Neste caso, considera-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 mostra a Figura 2.27 [7].

Figura 2.27 – Esquema para a oscilação plasmônica de uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução em relação ao núcleo.

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 [144].

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 [147]. Devido a este efeito adicional, os elétrons perdem energia devido a amortecimentos causando o alargamento na banda de ressonância dos plasmons superficiais. Este campo age contra o campo quasistático, e desloca a condição de ressonância para comprimentos de onda maiores [144]. 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.

Concluindo, a “assinatura” óptica das NPs metálicas é dada pela ressonância dos plasmons superficiais, que depende da forma das NPs, de modo 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 espalhamento 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 2.28, é possível verificar como a RPS varia com o tamanho de NPs de ouro coloidais [7]. 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 2.28 – Espectro de Absorção de NPs de ouro com diferentes tamanhos.

As influências da função dielétrica ϵ_m do meio envolvente e da forma das partículas estão apresentadas na Figura 2.29. Na Figura 2.29(a), NPs coloidais de prata de diferentes formatos, apresentam diferentes frequências de RPS [148]. O gráfico mostrado na Figura 2.29(b) indica como a RPS varia dependendo do meio

hospedeiro. Também observa-se que em partículas não-esféricas, mais de uma RPS é possível, devido à excitação multipolar [144].

Figura 2.29 – (a) Interferência da forma das NPs na posição das bandas de absorção dos plasmons superficiais, em colóides com NPs de prata. (b) Eficiência de extinção de uma nanopartículas cúbica em função do comprimento de onda da luz incidente em vácuo e imersa em um vidro de sílica. As seis principais RPS estão indicadas.

2.6.2 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. Esta previsão foi feita por Purcell em 1946 [149] e já foi verificada em diversos experimentos [3]. 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 [3].

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 [3]. A Equação (2.89) para a taxa de fluorescência γ_{em} está mostrada a seguir:

$$\gamma_{em} = \gamma_{exc} \frac{\gamma_{rad}}{\gamma_{rad} + \gamma_{não-rad}} \quad (2.89)$$

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:

$$\gamma_{exc} \propto |p \cdot E|^2 \quad (2.90)$$

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 [3].

Figura 2.30 – (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 $z \approx 5$ nm. Para distâncias menores a fluorescência é reduzida [3, 15]. (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 o *gap* diminui, o fator de aumento F_p aumenta rapidamente [15].

A intensificação do campo nas vizinhanças das nanoestruturas metálicas é responsável por aumentar a densidade de excitação local. Com o acréscimo da taxa de excitação (cf. Equações (2.89) e (2.90)), maior será também a taxa de absorção, o que acarreta no aumento da emissão luminescente [3, 7].

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 ≈ 5 nm da NP metálica, tipicamente [3, 7]. Isto foi previsto teoricamente e confirmado experimentalmente no trabalho de Anger *et al* [3], cujos resultados estão mostrados na Figura 2.30(a). É possível observar também que após ≈ 20 nm de distância o efeito da NP na luminescência diminui consideravelmente. Portanto, aumentos de luminescência acontecerão para distância compreendida entre 5 e 20 nm [3, 7]. Foi demonstrado, recentemente, em vidros telureto contendo nanopartículas metálicas, que 15 nm representa a distância ideal entre os íons de TR e a NP metálica para ocorrer aumento da luminescência [150].

Os modos ópticos dos plasmons de superfície podem também influenciar a luminescência no estágio de emissão, através do efeito de Purcell. É importante salientar como a RPS também influencia a luminescência. Thomas *et al* [151] 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 perto da superfície do metal. Isto pode ser entendido a partir da Regra de Ouro de Fermi:

$$\gamma_{rad} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mu_{if}|^2 \rho(v_{if}) \quad (2.91)$$

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 $\rho(v_{if})$ 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.

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).

2.6.3 Efeito na não-linearidade óptica

É natural considerar o envolvimento da plasmônica com a óptica não-linear, já que concentradores de luz podem aumentar consideravelmente a intensidade do campo nas vizinhanças das estruturas metálicas.

Os metais por si só já apresentam alta resposta óptica não-linear. O ouro, por exemplo, apresenta uma susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem

($\chi^{(3)} \approx 1 \text{ nm}^2/\text{V}^2$) mais de três ordens de grandeza maior do que a maioria dos cristais ópticos não lineares, como o niobato de lítio (LiNbO_3). Entretanto sua utilização é limitada pois os metais nobres não apresentam a transparência necessária para a maioria das aplicações .

De fato, há muitos exemplos na literatura relacionados com a exploração das características ópticas não-lineares de diversos materiais na presença de estruturas plasmônicas [19, 152-154].

O grande aumento do campo local, proporcionado pelas nanoestruturas é o responsável pelo aumento da resposta óptica não linear. A susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem, por exemplo, é proporcional a quarta potência do campo, conforme mostra a Equação (2.92):

$$\chi_{eff}^{(3)} \propto |\eta_{CL}|^2 \eta_{CL}^2 \chi^{(3)} \quad (2.92)$$

onde, $\chi_{eff}^{(3)}$ é a susceptibilidade não linear efetiva de terceira ordem, η_{CL} é o fator de correção devido ao campo local e $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade não-linear de terceira ordem do meio sem NPs metálicas.

Recentemente foi reportado um exemplo de óptica não linear relativística, na qual a produção de harmônicos até a septuagésima ordem (correspondente ao comprimento de onda de 47nm, na região do UV extremo), em gás argônio situado no meio do espaço entre duas estruturas metálicas de ouro formando uma “nanoantena gravata borboleta” [15]. A Figura 2.31 ilustra o experimento realizado e uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura das estruturas metálicas empregadas.

O principal interesse na chamada “plasmônica não linear”, reside na possibilidade de manipular a luz com a intenção de fabricar dispositivos ativos como chaves limitadores integrados, entre outros [15].

Figura 2.31 – Esquema e imagem de MEV das “nanoantenas gravatas borboletas” utilizadas na geração de radiação UV extrema utilizando um laser de Ti:safira tradicional. Devido ao grande aumento do campo local, os elétrons ao redor de um átomo de argônio são acelerados gerando a radiação UV extrema [15].

2.6.4 Guias de onda plasmônicas de longo alcance

Como foi visto, os plasmons polártons de superfície oferecem a possibilidade de confinar luz em regiões muito menores do que o seu comprimento de onda, já que não são limitados pela difração. Entretanto, as perdas ôhmicas limitam a utilização de guias de onda plasmônicas baseadas na interface metal dielétrico [15, 17, 140]. Nestes casos, a distância de propagação geralmente não supera 100 μm [140]. Contudo, quando a espessura do filme metálico é inferior a algumas dezenas de nanômetros, tipicamente, a maior parte do modo óptico propaga-se na superfície ou fora região metálica, diminuindo substancialmente as perdas devido à absorção [140].

Nas ultimas décadas, diversos trabalhos foram realizados para fabricar e caracterizar guias plasmônicos em diferentes geometrias. Um guia de onda plasmônico convencional está mostrado na Figura 2.32. A largura do filme fino metálico é restringida de maneira que o guia suporte um único modo guiado. Nota-se, no guia mostrado, que o plasmon de longo alcance se propaga em um meio simétrico (o metal fica envolto pelo mesmo dielétrico ao longo do guia). É interessante salientar que o modo propagado neste guia apresenta majoritariamente

polarização transversal magnética, com o campo magnético paralelo ao eixo x e o campo elétrico predominantemente contido no plano y-z.

Figura 2.32 – (a) Propagação de plasmons poláritons de superfície ao longo da superfície de um filme metálico. (b) Guia de onda plasmônico de longo alcance convencional.

Recentemente, como uma forma de superar as perdas intrínsecas aos guias plasmônicos convencionais, foi proposto um guia de onda híbrido, composto por um guia de onda dielétrico convencional localizado na proximidade de uma superfície metálica [15]. Neste caso, o guiamento em maiores distâncias foi observado, mantendo o modo óptico confinado em dimensões extremamente pequenas devido ao acoplamento entre o modo em um guia de onda cilíndrico dielétrico e o modo plasmon poláriton de superfície na interface metal dielétrico [155]. Outras geometrias para os guias de onda plasmônicos híbridos foram sugeridos nas últimas décadas, com o objetivo de diminuir as perdas, aumentando assim a distância de propagação e mantendo o modo óptico confinado em dimensões abaixo do comprimento da onda da luz incidente [140, 141].

A pesquisa com guias de onda plasmônicos de longo alcance ainda é recente, mas é possível prever sua aplicação em campos como sensoriamento e dispositivos fotônicos ativos.

No caso da aplicação com sensores, a ideia é justificada pois propagação dos plasmons de superfície é fortemente influenciada por eventos que ocorram nas vizinhanças da superfície metálica [15]. Interferômetros Mach-Zehnder plasmônicos

já foram sugeridos como maneira de aplicar na prática a ideia de sensores químicos para meios gasosos e líquidos [15].

Os guias de onda ativos podem se valer das características que foram apresentadas anteriormente, como a alteração da susceptibilidade não-linear ou da emissão fluorescente na presença de partículas metálicas.

Um atenuador termo-óptico também já foi proposto, onde o metal é colocado entre dois materiais dielétricos de mesmo índice de refração mas com propriedades termo-ópticas diferentes (sílica e um polímero). Assim, à temperatura ambiente o guia apresenta propagação, mas com a aplicação de corrente elétrica nas proximidades do guia plasmônico, o índice de refração do polímero torna-se diferente do índice da sílica, introduzindo uma assimetria no guia de onda, que resulta em atenuação do modo guiado [155]. Neste caso, o dispositivo poderia ser empregado como um sensor de temperatura (Figura 2.33).

Figura 2.33 – Atenuador termo-óptico baseado em um guia de onda plasmônico de longo alcance.

A fabricação dos guias de onda plasmônicos propostos também segue os mesmos procedimentos utilizados na fabricação de dispositivos eletrônicos, como o emprego de litografia óptica para a definição das estruturas, por exemplo. Isso constitui uma vantagem, já que poderá no futuro facilitar a integração entre dispositivos eletrônicos e fotônicos [15]. Um modulador plasmônico poderia fazer o papel de converter sinais elétricos em sinais ópticos, a partir da utilização de uma material não-linear intercalado entre duas superfícies metálicas (Figura 2.34).

Figura 2.34 – Esquema de um modulador plasmônico capaz de modular sinais ópticos a partir de dados obtidos eletricamente através da aplicação de uma tensão $V(t)$ ao longo de um meio óptico não-linear colocado entre duas placas metálicas (mostradas em laranja) [15].

Concluindo, com a crescente necessidade de miniaturização aliada ao aumento de funcionalidades em sistemas ópticos, é de grande importância a exploração de novas maneiras de guiar e manipular a luz. A plasmônica, oferece uma vasta gama de aplicações que já são em grande parte bem compreendidas. Entretanto, ainda há muito a avançar na aplicação prática da plasmônica em dispositivos ópticos e optoeletrônicos, o que faz da nanoplasmônica uma área científico-tecnológica bastante rica e promissora.

3 Materiais e Métodos

3.1 Produção dos alvos para deposição dos Filmes Finos

A primeira etapa do trabalho consistiu no estabelecimento de um procedimento para a fabricação de filmes finos vítreos contendo NPs metálicas. A técnica escolhida neste trabalho para a deposição dos filmes finos foi o *sputtering*-rf.

Para iniciar a deposição dos filmes, primeiramente foram produzidos alvos vítreos de germanato. A composição usada para o alvo foi 60,0 PbO – 40,0 GeO₂ (% peso). Essa composição foi escolhida por ter sido amplamente estudada em trabalhos anteriores do grupo no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos (LTMFO) da Faculdade de Tecnologia de São Paulo (cf. Seção 1). Os critérios utilizados para a produção do alvo vítreo já haviam sido determinados em trabalhos anteriores (temperaturas e tempos de fusão e de tratamento térmico) [109].

A seguir estão detalhadas as etapas de produção dos alvos vítreos.

1. Pesagem e mistura dos reagentes: inicialmente, os béqueres utilizados na pesagem dos reagentes são lavados com detergente neutro e enxaguados em água corrente. Depois de secos, são limpos com álcool isopropílico. São usadas espátulas descartáveis para evitar a contaminação dos reagentes. Os reagentes são pesados em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001\text{g}$ em béqueres individuais e exclusivos. Depois de pesados, os reagentes são misturados mecanicamente dentro de um cadinho com o auxílio de uma espátula. São utilizados cadinhos de alumina para a produção dos alvos de germanato.

2. Fusão dos reagentes: o cadinho de alumina é levado a um forno elétrico resistivo à 1100°C durante 1h. Cabe ressaltar que após a fusão, o cadinho de alumina é descartado e não é reutilizado.

3. Solidificação rápida: o material fundido é vertido rapidamente no molde de grafite pré-aquecido na temperatura de tratamento térmico. Antes de seu uso, o molde é limpo com álcool isopropílico para evitar contaminação da

amostra por eventuais resíduos retidos no molde. O pré-aquecimento do molde é necessário para evitar o choque térmico do alvo.

4. Tratamento térmico: após verter o material fundido no molde de grafite, a mistura é levada rapidamente para outro forno pré-aquecido à 420°C onde permanece sob tratamento térmico durante 1h. O tratamento deve ser realizado para aliviar as tensões internas que surgem após a solidificação do alvo, mantendo a estabilidade do sistema vítreo evitando o surgimento de trincas. A temperatura de tratamento térmico é realizada em temperatura inferior à de transição vítrea (ou T_g) para evitar uma eventual cristalização do alvo. Após o período de tratamento térmico, o forno é desligado e o alvo é mantido dentro do forno até que seja atingida a temperatura ambiente.

O fluxograma da Figura 3.1 apresenta as etapas de preparação dos alvos vítreos.

Figura 3.1 – Fluxograma do processo de produção dos alvos vítreos.

O alvo vítreo produzido apresenta diâmetro de 2,0". (50,8 mm), espessura de aproximadamente 4,0 mm e é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Alvos vítreos PbO-GeO₂ utilizados na deposição dos filmes finos.

Inicialmente, o alvo vítreo era levado diretamente ao equipamento para ser utilizado no processo de deposição dos filmes finos. Entretanto, durante o processo de deposição, o alvo produzido pelo procedimento descrito mostrou-se inadequado, pois ele degradou-se durante a deposição, chegando a apresentar trincas durante o processo, o que impedia a continuidade do procedimento, uma vez que o equipamento de deposição poderia sofrer danos. Diversas tentativas foram feitas de forma a melhorar a estabilidade dos alvos, como aumentar o tempo de tratamento térmico para eliminação de tensões residuais e diminuição da potência durante a deposição. Entretanto, mesmo após longas etapas de tratamento térmico (superiores a 24h), não foi possível impedir a degradação do alvo durante o processo de deposição. Da mesma forma, verificou-se que a potência de rf utilizada durante a deposição deveria ser muito baixa para que o alvo não sofresse danos. No entanto, com a diminuição da potência, o tempo necessário para a obtenção de um filme fino com espessura suficiente para a produção posterior de guias de onda tornava-se excessivamente longo (superior a 10h). A Figura 3.3 mostra um alvo vítreo antes e após uma deposição por *sputtering*-rf.

Figura 3.3 – (à esq.) Alvo vítreo utilizado antes da deposição por RF-*sputtering*. (à dir.) Alvo vítreo após a deposição por RF-*sputtering*.

Para solucionar o problema, o método de fabricação do alvo foi alterado. Após pesquisa na literatura, optou-se pela fabricação de alvos cerâmicos sinterizados. Nesta rota, os reagentes constituintes do alvo são misturados em um almofariz de ágata, levados a um molde com as dimensões do alvo - Figura 3.4 (b) - e em seguida são prensados uniaxialmente ($\sim 4000 \text{ kgf/cm}^2$). O alvo prensado é então submetido a um tratamento térmico de sinterização à 700°C durante 3h, com o objetivo de diminuir a fragilidade do material e melhorar sua resistência mecânica.

A Figura 3.4 ilustra o procedimento utilizado para a fabricação dos alvos cerâmicos sinterizados.

Após a sinterização do material, pode ocorrer retração, e consequente uma diminuição do diâmetro do alvo. Por isso, a temperatura de sinterização e o tempo de processo foram estabelecidos de maneira a diminuir a retração e ainda obter alvos com resistência mecânica suficiente para a sua manipulação durante os processos de deposição. Os alvos produzidos por este processo apresentaram maior durabilidade e possibilidade de utilização de potências maiores sem a ocorrência de degradação, diminuindo o tempo necessário para a obtenção de filmes finos com as espessuras desejadas.

Figura 3.4 – 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).

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

3.2 Deposição dos filmes finos

A deposição dos filmes finos de germanato foi realizada com um equipamento de RF "*Magnetron Sputtering*" (Modelo PV-300 – Projetado pela empresa PrestVácuo), instalado no LTMFO, na Fatec-SP (Figura 3.5 e Figura 3.6).

Figura 3.5 – Esquema do equipamento de RF "magnetron sputtering" instalado na FATEC-SP.

Figura 3.6 – Equipamento de RF magnetron sputtering instalado na FATEC-SP.

A Figura 3.7 apresenta o interior da câmara onde ocorreram as deposições dos filmes de germanato.

Figura 3.7 – Interior da câmara de deposição do equipamento de *sputtering* da FATEC-SP.

Os elementos numerados na Figura 3.7 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 3.7 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-GeO₂ foram depositados pela técnica de *RF magnetron sputtering*. Os filmes utilizados para as caracterizações de transmitância/absorbância e não-linearidade óptica foram depositados sobre substratos quadrados de vidro óptico com dimensão de (1,5 x 1,5) cm². Para as outras análises, foram utilizados substratos de Si (lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 Ω.cm e 3 pol. de diâmetro).

A Tabela 3.1 apresenta os parâmetros de deposição usados para os filmes PbO-GeO₂.

Tabela 3.1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de PbO-GeO₂.

Parâmetros	Condições
Pressão de base (Torr)	~10 ⁻⁵
Pressão de trabalho (mTorr)	3,0 - 7,0
Fluxo de Ar (sccm*)	18,0
Potência RF (W)	40 - 60
Tempo de deposição (h)	1 - 5
Distância entre o substrato e o alvo (cm)	15,0

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

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

3.2.1 Deposição de Filmes Finos contendo NPs metálicas

Para a obtenção de filmes finos com nucleação de nanopartículas (NPs) metálicas é realizada a deposição simultânea do alvo da matriz (GP) e um alvo metálico (prata ou ouro com alta pureza), utilizando-se o sistema de deposição por *co-sputtering*.

Neste caso, foram utilizados simultaneamente dois alvos: o alvo cerâmico de germanato, ao qual foi aplicada maior potência de RF, e responsável pela deposição do filme hospedeiro e o alvo metálico de ouro ou prata (Lesker, pureza 99,99%), sujeito a potência menor e responsável pela inclusão de pequenas concentrações de prata/ouro no filme para a formação de nanopartículas metálicas.

Figura 3.8 – Detalhe do eletrodo contendo o alvo de prata e o shutter em posição intermediária para evitar alta concentração de metal no filme.

As potências aplicadas ao alvo de ouro/prata foram da ordem de 6W. Entretanto, como será descrito posteriormente (cf. Seção 4.1), mesmo com esses valores de potência, os filmes apresentaram clusters micrométricos, que poderiam ser vistos a olho nu. Com isso, para reduzir a quantidade de metal no filme, o anteparo do alvo metálico não foi completamente aberto (Figura 3.8).

Foram utilizadas diversas variações dos parâmetros de processo, cujos maiores detalhes serão apresentados nos resultados (cf. Seção 4.1).

Após a obtenção dos filmes finos, uma etapa de tratamento térmico é realizada para alívio de tensões, obtenção de transparência óptica e nucleação das NPs metálicas.

Os filmes de PbO-GeO_2 produzidos no LTMFO, foram submetidos à tratamentos térmicos em forno elétrico tipo mufla com diferentes temperaturas (350 – 420°C) e períodos de tempo. Após as etapas de tratamento térmico, os filmes apresentaram aumento significativo na transmitância na região do UV-VIS (cf. Seção 4.1).

O tratamento térmico também foi utilizado para promover a nucleação e crescimento das NPs metálicas. A Figura 3.9 ilustra de maneira esquemática o processo de nucleação para o caso da prata. Processo semelhante ocorre para óxido de ouro e óxido de cobre. Cabe acrescentar que a nucleação depende do tratamento térmico e também da matriz utilizada que limita o processo de crescimento das NPs, facilitando ou dificultando a difusão dos íons metálicos.

Figura 3.9 – Representação esquemática da nucleação das NPs metálicas.

Em todos os processos de tratamento térmico, o substrato com o filme era levado a um forno mufla, a temperatura ambiente em ar. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min em todos os casos. Os tempos e temperaturas de tratamento térmico foram variados, a fim de caracterizar os filmes sob diferentes condições de tratamento térmico.

3.2.2 Deposição de Filmes Finos contendo $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

O preparo de filmes finos de germanato codopados com íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ fez uso da deposição simultânea por *sputtering* utilizando o alvo de germanato e um alvo de óxido de itérbio (Yb_2O_3) de 2,0" de diâmetro. Pellets de óxido de érbio

(Er_2O_3), com diâmetro de 1,0 cm foram posicionados sobre o alvo de itérbio durante a deposição para a obtenção de filmes codopados, conforme mostra a Figura 3.10.

Para estes filmes, também foi realizado tratamento térmico após a deposição para alívio de tensões, aumento de transparência e ativação dos íons de TR.

Figura 3.10 – Posicionamento dos “pellets” de Er_2O_3 sobre o alvo de Yb_2O_3 para o preparo de filmes finos por *sputtering*.

3.3 Processos de fabricação dos guias de onda ópticos

Para a fabricação dos guias de onda de germanato foram utilizados como substratos, lâminas de silício tipo P, orientação cristalográfica (100), resistividade de 10 a 20 $\Omega\cdot\text{cm}$ e 75 mm de diâmetro. Foram fabricados dois tipos de guias de onda, tendo como núcleo o filme GP: guias tipo “*rib*” e guias tipo “pedestal”. As Figura 3.11 e Figura 3.12 detalham as etapas de fabricação utilizadas para a obtenção de guias *rib* e pedestal, respectivamente. A descrição de cada uma das etapas mostradas a seguir.

Figura 3.11 – Etapas de produção das guias de onda “rib”.

1. Limpeza da Lâmina

2. Oxidação Térmica

3. Deposição de cromo metálico

4. Deposição de fotorresiste

5. Exposição UV

6. Revelação do fotorresiste

7. Corrosão úmida do cromo com solução nitrato cérico amoniacal

8. Corrosão do SiO₂ por plasma

9. Corrosão úmida do cromo com solução nitrato cérico amoniacal.

10. Deposição por sputtering de filme vítreo e tratamento térmico para ativação de íons de terras-raras e aumento da transmitância óptica.

Figura 3.12 – Etapas de produção das guias de onda “pedestal”

3.3.1 Limpeza das lâminas

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

A qualidade da superfície das lâminas de silício é um requisito essencial para o sucesso da fabricação de dispositivos ópticos ou circuitos integrados. A limpeza química consiste na imersão das lâminas em soluções químicas padronizadas na seguinte sequência [109]:

1. Lavagem em água deionizada (DI) por 5 minutos para a remoção de particulados;
2. Imersão em solução de ácido sulfúrico 4 (H_2SO_4) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) por 10 minutos, cuja temperatura de reação é de 80°C (reação exotérmica). Nesta solução são removidos os compostos orgânicos e promove-se uma oxidação da superfície;
3. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
4. Imersão por 10 minutos em solução de hidróxido de amônio 1 ($\text{NH}_4(\text{OH})$) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) + água deionizada 5 (H_2O), aquecida à 80°C ;
5. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
6. Imersão por 10 minutos em solução de ácido clorídrico 1 (HCl) + peróxido de hidrogênio 1 (H_2O_2) + água deionizada 5 (H_2O), aquecida à 80°C ;
7. Lavagem em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior;
8. Imersão por alguns segundos em solução de ácido fluorídrico 1 (HF) + água deionizada 20 (H_2O), para a remoção do óxido formado nas etapas 4 a 6.

Com a remoção do óxido, as lâminas ficam completamente secas devido ao efeito hidrofóbico do Si e, ao término desta etapa, são levadas imediatamente ao

forno de oxidação, evitando-se que ocorra a contaminação pela exposição prolongada ao ambiente.

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

3.3.2 Oxidação térmica úmida

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

O processo de crescimento térmico de SiO_2 foi realizado em um forno convencional da *Thermo Systems* nas condições mostradas na Tabela 3.2, já utilizadas em trabalho anterior [109].

Tabela 3.2 – Parâmetros de processo para a obtenção do filme SiO_2 térmico.

Parâmetro	Valor
Fluxo de O_2	2 l/min em borbulhador com H_2O aquecido à $96^\circ C$
Temperatura	$1150^\circ C$
Tempo	2 horas
Espessura obtida	1 à $1,2 \mu m$

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

Para a fabricação dos guias tipo pedestal, um filme fino de cromo foi depositado por *sputtering*-RF sobre a lâmina oxidada, conforme mostra a Figura 3.12. Este filme servirá como máscara para a corrosão do óxido de silício e é necessária pois o

fotorresiste utilizado na fotolitografia também é atacado durante o processo posterior de corrosão por plasma.

3.3.4 Litografia óptica

A definição dos guias ópticos sobre os filmes de PbO-GeO₂ (no caso dos guias *rib*) e sobre o óxido de silício (nos guias tipo “pedestal”) foi realizada por um processo litográfico óptico convencional no Laboratório de Sistemas Integráveis e no Laboratório de Microeletrônica da USP (LSI/LME-EPUSP).

Nesta etapa a lâmina (com o filme GP ou com uma camada de SiO₂) é recoberta por um fotorresiste positivo. Neste trabalho foram utilizados dois tipos de fotorresistes: V90 e AZ1518. Após a deposição do fotorresiste é feita a cura, chamada de *pré-bake*, que serve para evaporar o solvente, aumentando a aderência do fotorresiste ao filme. Uma máscara contendo o padrão das linhas é alinhada com a lâmina e inicia-se a exposição à luz UV. Esta luz atravessa as partes transparentes da máscara, sensibilizando o fotorresiste. A luz ultravioleta emitida sensibiliza o fotorresiste, depolimerizando a região exposta (fotorresiste positivo) ou polimerizando esta região (fotorresiste negativo). Então o fotorresiste sensibilizado é revelado, expondo certas regiões da lâmina onde será feita a corrosão do óxido.

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

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

3.3.4.1 Deposição do Fotorresiste

O processo litográfico foi realizado inicialmente utilizando os resistes V90 e AZ 1518 para os guias RIB. Nos guias tipo pedestal, foi utilizado somente o resiste AZ 1518. O procedimento, bem como os parâmetros de processo empregados na litografia óptica estão mostrados na Tabela 3.4:

Tabela 3.3 – Etapas de processo e parâmetros empregados na litografia óptica para a definição dos guias GP.

Etapa de Processo	Guias RIB	Guias Pedestais
1. Secagem com álcool isopropílico no "spinner";	20 s / 3500 rpm	20 s / 3000 rpm
2. Aplicação de promotor de aderência hexametildissilazana (HMDS) no "spinner";	20 s / 3500 rpm	20 s / 3000 rpm
3. Aplicação do fotorresiste no "spinner";	20 s / 3500 rpm	30 s / 3000 rpm
4. Pré-cura	90 s / 105 °C;	50 s / 100 °C;
5. Exposição à luz ultravioleta	15 s;	15 s;
6. Revelação do fotorresiste com o revelador MIF 312	~ 40 s	~ 40 s
7. Cura	5 min / 130 °C;	50 min / 115 °C;

A máscara litográfica utilizada nos processos de fabricação de guias RIB, é composta de uma placa de quartzo (10 x 10 cm) com um filme de cromo, onde os dispositivos foram previamente transferidos por uma exposição por feixe de elétrons. Um "*layout*" da máscara utilizada na definição dos guias é mostrado na Figura 3.13. A máscara utilizada para a obtenção dos guias RIB possui vários conjuntos de linhas com larguras de 1 à 10 μm , separados por linhas de 85 μm de largura. Para os guias tipo pedestal, uma máscara semelhante foi utilizada, mas com conjuntos de linhas com larguras de 1 a 100 μm .

Figura 3.13 - "*Layout*" da máscara utilizada para a definição dos guias de onda GP. (a) guias RIB e (b) guias tipo pedestal.

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

A Figura 3.14 mostra uma imagem de MEV do filme PbO-GeO_2 observada após a revelação dos padrões de guias de ondas.

Figura 3.14 – Padrão de linhas de fotorresiste transferido sobre os filmes produzidos.

3.3.5 Corrosão dos filmes de PbO-GeO_2

Os guias *rib* foram obtidos por uma corrosão parcial dos filmes nas regiões não protegidas pelo fotorresiste. Já, para os guias pedestal, uma corrosão parcial da camada de óxido de silício deve ser realizada antes da deposição do filme vítreo.

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

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

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

O equipamento de corrosão utilizado neste trabalho é um reator de placas paralelas trabalhando no modo RIE (*"Reactive Ion Etching"*) com eletrodos assimétricos do Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). As amostras são posicionadas no eletrodo inferior, o qual está ligado à fonte. Um esquema desse reator é mostrado na Figura 3.15. Na região entre os eletrodos mostra-se a região do plasma, e entre o plasma e o eletrodo inferior mostra-se a região da bainha.

Figura 3.15 – Aspecto do plasma e bainha em um reator RIE.

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

com que os íons positivos que se encontram na periferia do plasma, sejam extraídos em direção à superfície da amostra, reagindo com o filme exposto.

Na Figura 3.16 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 3.16 - Reator de corrosão por plasma utilizado (RIE).

Os padrões dos guias de onda foram definidos nos filmes de PbO-GeO_2 por corrosão por plasma, utilizando diferentes gases durante o processo.

A Tabela 3.4 mostra os parâmetros de processo de corrosão por plasma utilizados para a obtenção de guias *RIB* e *pedestal*. No caso dos guias RIB, foram utilizados dois processos diferentes: um dos processos havia sido estabelecido em trabalho anterior do grupo e utiliza o gás SF_6 ; o segundo processo de corrosão por plasma, desenvolvido neste trabalho, foi realizado com a mistura dos gases Argônio e Hidrogênio. Já no caso dos guias tipo pedestal, a tabela mostra os parâmetros de

processo utilizados para a corrosão do SiO₂. No guia pedestal, a amostra era rapidamente mergulhada em uma solução de ácido nítrico, logo após o término do processo de corrosão por plasma, com o objetivo de diminuir a rugosidade do filme. A máscara de cromo foi removida por uma solução de nitrato cérico amoniacal.

Tabela 3.4 – Processos de corrosão por plasma para a produção de guias de onda baseados em filmes GeO₂-PbO.

Parâmetro	Condição Guias RIB (SF ₆)	Condição Guias RIB (Ar + H ₂)	Condição Guias Pedestal
Pressão de Trabalho (mTorr)	100	50	50
Potência (W)	50 - 100	100 - 150	50
Gás	SF ₆	Ar + H ₂	CHF ₃ +O ₂
Fluxo de gás (sccm)	25	33 (Ar), 41,7(H ₂)	40 (CHF ₃), 40(O ₂)
Tempo de corrosão (min)	5,0	5,0	10 – 90

3.3.6 Remoção do fotorresiste

A remoção do fotorresiste foi realizada com a solução Microstrip 2001 ("*Positive Photo Resist Stripper*") nos guias obtidos após corrosão com plasma de SF₆ ou com dimetilsulfóxido (DMSO) para os guias definidos após corrosão com mistura de Ar+H₂. Neste caso as lâminas foram imersas na solução por 15 minutos e lavadas em água DI por 5 minutos para neutralização da solução anterior. A remoção total do fotorresiste pelo método em questão é de grande relevância para o sucesso do guiamento. Optou-se por este método, pois a corrosão por plasma de O₂, em processos anteriores [109], mostrou-se ineficiente para a remoção total do fotorresiste.

3.4 Técnicas de caracterização

Para a caracterização dos filmes finos foram usadas as seguintes técnicas de caracterização: perfilometria, elipsometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX) e espectrometria de

transmitância no UV-VIS. Uma breve descrição de cada técnica será apresentada a seguir.

3.4.1 Perfilometria

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

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 uso nas simulações teóricas dos guias de onda.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa

variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

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

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O microscópio Eletrônico de Transmissão foi utilizado para a verificação da nucleação das NPs metálicas nos filmes e sua morfologia. O microscópio utilizado neste trabalho (Philips CM200, 200 kV), pertence ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da USP (IFUSP). O equipamento permitiu também a análise por difração de elétrons e da composição química em regiões selecionadas da amostra, através de um detector EDS.

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

3.4.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (EDX)

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

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

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

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

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

A análise por RBS baseia-se na detecção, em ângulo traseiro, de partículas do feixe espalhadas pela amostra. Seus princípios são conhecidos desde a experiência de Rutherford em 1911 [156]. 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, induz-se a emissão de raios-X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons (preferencialmente prótons ou partículas alfa) com alguns MeV de energia. Os raios-X são detectados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido, e o sinal armazenado em um analisador multicanal. Limitado pela absorção na janela do detector, o método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com $Z > 10$, com limite de detecção de $\mu\text{g/g}$ e precisão de 5 a 30% em amostras muito reduzidas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng/cm^2 de massa [156].

3.4.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As análises de AFM foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da USP, com o objetivo de obter as imagens topográficas e rugosidades das superfícies dos filmes finos.

No Microscópio de Força Atômica (AFM), uma ponta presa a um cantilever varre a superfície da amostra, através de uma cerâmica piezoelétrica que a movimenta. Um laser incide sobre o cantilever e é refletido para um conjunto de fotodetectores. O sinal elétrico obtido é enviado para o computador mantendo constante a deflexão do cantilever (modo de contato) ou a amplitude de oscilação

(modo contato intermitente ou não-contato). As correções na altura z são então gravadas juntamente com as respectivas posições x,y da amostra, gerando a imagem topográfica da amostra [157].

3.4.7 Espectrometria de Transmitância e Absorbância no UV-VIS

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

A transmitância foi medida no espectrômetro *Ocean Optics*, mostrado na Figura 3.17. 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 faixa de comprimentos de onda que o equipamento pode medir é de 200 a 820nm. 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 e foi realizada para verificar os espectros de transmitância.

Figura 3.17 – Espectrômetro Ocean Optics usado nas medidas de transmitância.

3.4.8 Emissão óptica nas regiões do Visível e do Infravermelho

Para verificar a incorporação dos íons de TR nos filmes finos, medidas de luminescência foram realizadas no LTMFO. Para tanto o filme é excitado por um laser de 980nm, com 200mW. O sinal é focalizado em um monocromador ligado a um fotodiodo de Germânio com sistema de resfriamento eletrônico para aumentar a relação sinal-ruído (para as medidas no infravermelho) ou a uma fotomultiplicadora (para as medidas não região do Visível). O fotodiodo/fotomultiplicadora é ligado a um amplificador “*lock-in*” e um computador, para o processamento do sinal. A Figura 3.18 mostra o arranjo experimental utilizado.

Figura 3.18 – Arranjo experimental para a obtenção do espectro de emissão no Infravermelho e no Visível com a substituição do fotodiodo por uma fotomultiplicadora.

Foram também realizados experimentos nos filmes finos dopados com íons de TR com e sem NPs metálicas para a obtenção dos tempos de decaimento radiativos dos níveis do Er^{3+} . Neste caso, o laser de excitação era modulado eletronicamente com um gerador de funções e o sinal proveniente do fotodiodo de germânio (ou da fotomultiplicadora) era ligado a um osciloscópio a partir do qual a curva de decaimento era obtida.

3.4.9 Caracterização Óptica Não-Linear dos Filmes

A seguir estão apresentadas as metodologias utilizadas para a caracterização óptica não linear dos filmes finos empregando as técnicas de Varredura-Z e Chave

Kerr. Os experimentos foram realizados no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.4.9.1 Varredura Z (Z-Scan)

A técnica de Varredura Z (Z-scan) foi utilizada para a caracterização do índice de refração não linear e absorção não-linear dos filmes finos com e sem NPs metálicas.

Para a técnica de varredura Z, foi utilizada uma lente de distância focal de 10 cm, uma base transladora, com um motor de passos controlado por computador. Um laser de Nd:YAG, operando em 532nm com largura de pulsos de 100ps foi usado como fonte de luz. Para a eliminação de efeitos térmicos, um seletor de pulsos que opera a uma baixa taxa de repetição (~10-100 Hz) é utilizado. Os fotodetectores utilizados são ligados a um integrador do tipo “boxcar” para o processamento do sinal. Com o objetivo de melhorar a relação sinal-ruído, um canal de referência é usado. A

Figura 3.19 mostra uma representação esquemática do arranjo experimental.

Figura 3.19 – Arranjo experimental utilizado para a técnica de Varredura-Z.

3.4.9.2 Chave Kerr

A Chave Kerr foi utilizada para a caracterização da amplitude e da dinâmica temporal da não linearidade óptica dos filmes finos com e sem NPs metálicas. Para essa técnica, um laser de Ti:Safira, operando em 800nm, pulsado a uma taxa de repetição de 82MHz, com largura de pulsos de 150fs foi utilizado neste experimento. O feixe laser é dividido em dois e a razão de intensidades dos feixes é de 1:10. A polarização do feixe forte (feixe de excitação) é fixada em 45° em relação ao feixe fraco (feixe de prova). Os dois feixes são focalizados por uma lente de 10cm de distância focal e a superposição temporal é ajustada por uma linha de atraso montada sobre um translador controlado por computador. As amostras são posicionadas no foco da lente e, após esse ponto, um polarizador é colocado no feixe de prova, ajustado para apresentar polarização perpendicular à polarização original do feixe de prova. Quando os dois feixes encontram-se sobrepostos temporalmente, o feixe de prova sofre uma rotação em sua polarização, devido à birrefringência induzida pelo feixe de excitação. Nesta situação, uma fração do feixe de prova é transmitido pelo polarizador “cruzado”. O sinal é registrado com um fotodetector e um amplificador “lock-in”. A Figura 3.20 apresenta o esquema do arranjo utilizado neste experimento.

Figura 3.20 – Arranjo utilizado para a técnica Chave Kerr.

3.4.10 Caracterização Óptica dos Guias

As técnicas e as montagens experimentais utilizadas na caracterização óptica dos guias de onda fabricados pelos processos descritos anteriormente são apresentadas a seguir. Esta caracterização foi feita através de medidas de atenuação para determinar as perdas por propagação dos guias de onda no comprimento de onda de 632,8 nm e 1050 nm. Também foram obtidos os perfis de campo próximo dos guias, como será descrito a seguir.

Para a caracterização da atenuação dos guias, foi utilizada a técnica de vista superior. Nesta análise, as lâminas de Si com os dispositivos implementados foram clivadas na orientação cristalográfica. O acoplamento do laser nos guias de ondas é feito através de uma fibra óptica posicionada na borda clivada da lâmina, como mostra a Figura 3.21.

Supondo que a intensidade do espalhamento da luz na superfície do filme seja proporcional à potência luminosa guiada, pode-se medir a atenuação no guiamento a partir de imagens do espalhamento dos guias de ondas. Estas imagens são capturadas por uma câmera CCD interligada a um microcomputador e posicionada acima dos guias de ondas. O posicionamento e identificação dos guias analisados são realizados com auxílio de um estereomicroscópio. A Figura 3.22 mostra a montagem experimental para a medida de atenuação nos guias produzidos no visível e no infravermelho.

Figura 3.21- 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.

Figura 3.22 – Montagem experimental usada nas medidas de atenuação óptica.

Para minimizar as perdas por acoplamento a luz proveniente do laser foi acoplada aos guias de onda por meio de uma fibra óptica especial (*lensed-tip fiber optics*) com um ponta de $2\mu\text{m}$ (*LaseOptics*), mostrada na Figura 3.23. Este mesmo método foi empregado para as medidas de ganho óptico nos guias de onda, através do arranjo que será mostrado posteriormente.

Figura 3.23 – Fibra óptica utilizada para acoplar a luz proveniente dos lasers aos guias de onda produzidos.

As imagens gravadas são analisadas por um programa de tratamento de imagens que possibilita medir a variação luminosa no guia de ondas. A Figura 3.24

mostra um exemplo do gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do número de pixel. Um ajuste dos pontos medidos é feito conforme mostra a Figura 3.24.

Figura 3.24 – Gráfico da intensidade luminosa capturada pela câmera CCD em função do comprimento do guia de onda.

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.

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

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

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

A amplificação óptica na região do infravermelho (em torno de 1530 nm) foi determinada utilizando um laser de diodo de 980 nm como bombeamento com

potência máxima de 100 mW. Um laser diodo de 1530 nm forneceu o feixe de sinal de prova para ser amplificado. Os feixes de bombeamento e de sinal foram multiplexados por um WDM 980 nm / 1550 nm e acoplados às guias de onda. A potência do feixe de prova (sinal) foi menor do que $\sim 10 \mu\text{W}$ para evitar a saturação de ganho. O sinal de saída foi coletado com uma fibra óptica e enviado a um analisador óptico espectral para avaliar o ganho. A Figura 3.25 apresenta um esquema do arranjo utilizado nas medidas de ganho óptico no infravermelho.

Figura 3.25- Arranjo experimental para as medidas de Ganho Óptico nos guias de onda.

3.4.11 Microfabricação de guias de onda em vidros

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

A composição (em % peso) da amostra utilizada para a fabricação dos guias de onda por escrita direta por laser de femtosegundos foi a seguinte: 17,1 GeO_2 - 72,8 PbO - 10,1 Ga_2O_3 (GPG). A composição utilizada foi diferente da utilizada na produção de filmes finos pois já havia sido observado em trabalho anterior do grupo [109] que nos vidros GP, as guias de onda escritas não são estáveis, desaparecendo após um período de tempo. Estudos estão sendo realizados com o intuito de instigar o motivo do ocorrido. A referida amostra foi preparada no LTMFO da FATEC-SP. Para esse trabalho, a amostra foi dopada com 2% em peso de óxido

de érbio. O processo de produção do vidro seguiu os mesmos passos descritos para a produção de alvos vítreos (cf. Seção 3.1). A temperatura de fusão e tratamento térmico foram 1100 e 392°C. Esses parâmetros seguiram critérios estabelecidos anteriormente a partir de trabalhos realizados pelo grupo.

O sistema laser utilizado foi um amplificador regenerativo Ti:Safira (*Libra Ultrafast Amplifier Laser System, Coherent*) emitindo pulsos com comprimento de onda centrado em 800 nm, largura de pulso de 150 fs, energia máxima de 1 mJ e taxa de repetição de 1 kHz. O pulso laser é gerado por um oscilador de modo travado (*mode-locked oscillator*). Usualmente um oscilador ultrarrápido opera com taxa de repetição em torno de 100 MHz, e a energia do pulso fica em torno de nanojoules. No sistema usado, o pulso é formado em um oscilador ultrarrápido (*Vitesse*) e o bastão de Ti:Safira é bombeado por um laser Q-Switched (*Evolution*).

O vidro é colocado em posicionadores XYZ controlados por computador (*Newport Motorized XYZ Translate Stage*) e para a realização da escrita, a amostra é submetida a uma varredura perpendicular a direção do feixe de laser, com velocidades entre 0,05 e 0,5 mm/s. A energia do feixe laser é variada para obtermos guias escritas com 5 e 10 μJ (correspondendo a 5 e 10 mW de potência) com uma placa de meia onda, um polarizador e um filtro óptico variável. A potência utilizada para a escrita é medida usando um medidor de potência (*Thorlabs Ultima*) com o LM 10 HTD como detector.

Um microscópio e uma câmera CCD, posicionadas acima da amostra, são utilizados para alinhar o feixe e garantir que as varreduras sejam paralelas com as faces do vidro. Uma lente objetiva de microscópio, com abertura numérica de 0,3 é utilizada para focalizar o feixe do laser para que apresentasse um diâmetro de poucos micrômetros e $\approx 10\mu\text{m}$ de profundidade de foco a uma posição $\sim 200\mu\text{m}$ abaixo da superfície do vidro. Este valor deve ser maior que a profundidade de foco, para evitar danos à superfície da amostra. O arranjo experimental utilizado para a escrita dos guias de onda está apresentado na Figura 3.26 e a Figura 3.27 mostra o detalhe do posicionamento da amostra para a realização da escrita por laser de fs.

(a)

(b)

Figura 3.26 – Ilustração do arranjo usado para gravação em vidros (a). Imagem do arranjo experimental utilizado na escrita dos guias de onda (b).

(a)

(b)

Figura 3.27 – Desenho esquemático do processo de escrita no interior da amostra vítrea (a). Imagem do detalhe da focalização do laser de femtosegundos na amostra vítrea (b).

Após a escrita dos guias de ondas, as amostras tiveram suas faces polidas manualmente, não passando por um processo de polimento óptico. O comprimento final das guias de onda foi de 0,9 cm. Em seguida foi realizada a caracterização dos guias de onda, conforme procedimento mostrado a seguir.

3.4.12 Caracterização dos guias escritos no vidro

As perdas por propagação nos guias de onda dopados com érbio e distribuição de modos através das imagens de campo próximo (caracterização

passiva) bem como o ganho óptico (caracterização ativa), como será descrito a seguir.

Para o alinhamento e caracterização preliminar, um laser de HeNe (632 nm), foi acoplado nos guias de onda. As perdas foram obtidas medindo a potência de saída com auxílio de uma lente objetiva de 20x, uma Iris e um medidor de potência. A distribuição de modos foi ampliada por uma lente objetiva de microscópio de 20x e direcionada a uma câmera CCD.

Os guias também foram caracterizados em 1530nm, já que é nesta região que os íons de érbio possibilitam a obtenção de amplificação óptica.

A amplificação óptica na região do infravermelho (em torno de 1530nm) foi determinada utilizando um laser de diodo de 980nm como bombeamento com potência máxima de 250mW. Um laser sintonizável (1520 – 1575 nm) forneceu o feixe de sinal de prova para ser amplificado. Os feixes de bombeamento 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 -20dBm ($\sim 10\mu\text{W}$) 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 3.28 apresenta um esquema do arranjo utilizado nas medidas de ganho óptico no infravermelho.

Figura 3.28 – Arranjo utilizado para as medidas de ganho.

4 Resultados

Na primeira parte deste capítulo são mostrados os resultados relacionados a caracterização de Filmes Finos de germanato (PbO-GeO_2) com e sem NPs metálicas, obtidos pelo processo de deposição por *sputtering*-RF. As características ópticas lineares e não-lineares dos filmes com e sem NPs metálicas também são apresentadas.

Em seguida, na segunda seção, os resultados relacionados com os filmes finos de mesma composição, dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ são exibidos. Estes filmes servirão como meio ativo para os guias de onda amplificadores. A influência do ouro na emissão fluorescente dos íons de Er^{3+} , bem como no tempo de vida radiativo também são apresentados.

A terceira parte deste capítulo mostra os guias de onda produzidos a partir dos filmes GP, seguindo a metodologia apresentada no capítulo anterior. A influência dos parâmetros de processo de produção na qualidade dos filmes é apresentada, através de análises topográficas, como MEV e AFM e pela caracterização óptica passiva. Por fim, são apresentadas as caracterizações passivas e ativas dos amplificadores ópticos baseados nos filmes codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A influência da presença do ouro nas características dos melhores guias também é apresentada.

Na última parte deste capítulo, os resultados da caracterização dos guias de onda escritos em amostras vítreas volumares pela técnica de escrita direta por laser de fs são expostos.

4.1 Filmes Finos $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ com e sem NPs de ouro

4.1.1 Obtenção e caracterização dos filmes finos nanoestruturados

Foram obtidos neste trabalho filmes finos de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ com e sem NPs metálicas com diferentes concentrações de prata e ouro. A Tabela 4.1 apresenta as espessuras dos filmes obtidos por perfilometria e as taxas de deposição

correspondentes, assim como a potência de RF utilizada em cada um dos alvos usados durante a deposição. Todas as amostras apresentadas na Tabela 4.1 foram obtidas utilizando plasma de argônio, a deposição foi realizada com pressão de trabalho de 3,5 mTorr, o tempo de deposição foi 120 min e a distância entre os alvos e os substratos foi 15 cm.

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados na deposição dos filmes GP. Em todos os processos, foi utilizado argônio, com pressão de 3,5mTorr. O tempo de processo foi 120min e a distância entre alvo e substrato foi de 15cm.

Amostra	Potência (W) Alvo GeO ₂ -PbO	Potência (W) / Abertura do Shutter (%) do alvo metálico	Espessura (Å)	Taxa de Deposição (Å/min)
GP	40	--	3920 ± 124	32
GPAg1	40	8 / 100	4869 ± 56	38
GPAg2	50	6 / 100	5051 ± 35	47
GPAg3	50	6 / 50	4766 ± 29	40
GPAu1	50	6 / 50	4350 ± 71	36
GPAu2	50	6 / 25	4405 ± 29	36

Para controlar a concentração de NPs metálicas nos filmes, a potência de RF nos alvos metálicos teve que ser reduzida até 6W. Entretanto, mesmo com valores baixos de potência aplicados aos alvos metálicos, altas concentrações de metal no filme foram obtidas (superior a 20%), como está mostrado na Tabela 4.2. Nestes casos, após o tratamento térmico para a nucleação das NPs metálicas, ocorria a formação de clusters micrométricos, que eram perceptíveis a olho nu (Figura 4.1).

Para prevenir a formação de clusters e reduzir a concentração de metal nos filmes, o anteparo (*shutter*) do alvo metálico não foi aberto completamente durante a deposição (cf. Seção 3.2.1). Isto foi feito, pois uma maior redução na potência de RF aplicada ao alvo comprometeria a estabilidade do plasma de argônio. A abertura do anteparo utilizada durante a deposição também está mostrada na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Imagens obtidas por microscopia óptica dos filmes GPAg1 e GPAg2.

As medidas de Fluorescência de Raios-X (Tabela 4.2) mostraram que a composição do filme sem metal é bastante similar à composição do alvo (cf. Seção 3.1), indicando que a estequiometria foi mantida. Dos processos em que foi realizado o *co-sputtering* do alvo GP com um alvo metálico, filmes finos GP contendo até 21,4 em % peso de prata e 7,9 em % peso de ouro foram obtidos, dependendo da potência de RF e da abertura do anteparo dos alvos metálicos utilizadas durante o processo de deposição.

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

Amostra	Ge (% peso)	Pb (% peso)	Metal (% peso)
GP	37,7	62,2	--
GPAg1	30,4	48,2	21,4
GPAg2	22,7	65,3	12,0
GPAg3	26,2	69,3	4,5
GPAu1	23,5	68,5	7,9
GPAu2	20,6	73,9	5,4

O espectro de transmitância óptica dos filmes sem NPs metálicas está apresentado na Figura 4.2. Nota-se que a transmitância do filme após a deposição é de apenas $\approx 2\%$ em 430 nm. Com a realização dos tratamentos térmicos em diversas temperaturas, observou-se que a transmitância do filme sofre um grande aumento, apresentado uma transmitância de $\approx 100\%$ após a realização de

tratamento térmico à 400°C durante 5h. Os padrões de franjas apresentados nos espectros de transmissão óptica se devem a interferência entre os feixes de luz refletidos nas superfícies do filme e do substrato. Este fenômeno não é observado para os filmes sem tratamento térmico devido a alta absorção óptica apresentada pelos filmes.

As medidas de absorção óptica dos filmes contendo NPs metálicas estão apresentadas na Figura 4.3. O filme fino que não foi submetido a tratamentos térmicos apresenta comportamento parecido com os filmes finos depositados sem o alvo metálico e que não haviam sido submetidas a tratamento térmico, apresentando alta absorção óptica em todo o espectro visível. As amostras que foram depositadas com metal apresentaram bandas de absorção intensas devido à Ressonância dos Plasmons Superficiais (RPS) do ouro ou da prata após serem submetidas a tratamentos térmicos. Como pode ser visto na Figura 4.3, a presença das bandas de RPS indica que ocorreu nucleação de NPs de ouro/prata nos filmes finos e que o procedimento usado é adequado para a nucleação de NPs metálicas em filmes finos. Para a amostra contendo grandes concentrações de prata (GPAg1), é possível observar uma banda de RPS intensa e larga, apresentando máxima absorção em 500nm, conforme mostra a Figura 4.3. Para o filme com concentrações menor de prata, a banda de RPS ficou centralizada em 470nm e apresenta menor largura. As amostras contendo NPs de ouro apresentam bandas de absorção de RPS com pico em 590nm, como pode ser visto na Figura 4.3. Em nenhum dos casos, observou-se o aparecimento de bandas de absorção para comprimentos de onda superiores a 800nm após o tratamento térmico.

Figura 4.2 – Transmitância da amostra GP sem NPs metálicas tratada termicamente em diferentes temperaturas e períodos de tempo.

Figura 4.3 – Espectro de Absorção das amostras com e sem NP metálicas.

As Figura 4.4 e Figura 4.5 elucidam a influência do tratamento térmico na absorção óptica das amostras GPAG3 e GPAu1 e consequentemente na nucleação das NPs metálicas. Observa-se a intensificação da banda de RPS e um deslocamento do pico de máxima absorção para comprimentos de onda maiores com período de tratamento térmico (Figura 4.4) e com o aumento da temperatura de tratamento térmico (Figura 4.5).

Figura 4.4 – Espectro de absorção das amostras do grupo GPAG3 submetidos a tratamento térmico à 420°C durante diferentes períodos de tempo.

Figura 4.5 – Espectro de Absorção das amostras GPAu1 e GPAG3 sem tratamento térmico e tratadas termicamente por diferentes temperaturas e períodos de tempo.

As micrografias obtidas por MET das amostras GPAg3 e GPAu1 tratadas termicamente à 370 e 420°C por 10h são apresentadas nas Figura 4.6 e Figura 4.7 respectivamente, bem como a difração de elétrons e análises químicas obtidas por EDS durante a análise das amostras ao microscópio. As análises dos padrões de difração de elétrons e EDS confirmam que as partículas observadas nas micrografias são de prata/ouro metálico. Os histogramas mostram a distribuição de tamanho das NPs metálicas nos filmes. Para a amostra GPAg3 submetida a tratamento térmico à 370°C durante 10h, partículas com tamanho médio em torno de 8,8 e 18,8 nm foram observadas. Para o mesmo filme, submetido a tratamento térmico à 420°C durante 10h, nota-se uma diminuição na concentração de partículas menores (<10nm) e um aumento na concentração de partículas de maior tamanho (>30nm). De fato, foi possível observar a formação de agregados de NPs de prata na amostra tratada à 420°C, apresentando tamanhos médios em torno de 17,5nm.

Figura 4.6 – Imagens de MET para a amostra GPAG3 tratada termicamente durante 10h à 370°C (a) e 420°C (b). Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas com a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)

Figura 4.7 – Imagens de MET para a amostra GPAu1 tratada termicamente durante 10h à 370°C (a) e 420°C (b). Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas com a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)

O filme GPAu1, tratado termicamente a 370°C por 10h apresentou partículas com diâmetros médios de 2,1 e 3,8nm. O tamanho médio das partículas para a mesma amostra tratada termicamente a 420°C durante 10h foi de 5,9nm.

Estes resultados mostram então a possibilidade de nucleação por meio de tratamento térmico, bem como a interferência do tempo e da temperatura na nucleação.

No presente trabalho foi dado prosseguimento à produção de guias de onda contendo apenas NPs de ouro, por tratar-se de primeiro trabalho do grupo com este enfoque. Além disso a literatura é escassa no que diz respeito à guias de onda nanoestruturados.

4.1.2 Caracterização das constantes ópticas do Filme GP

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

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

O método de Swanepoel baseia-se na análise das franjas de interferência que surgem no espectro de transmissão do filme, devido a interferência entre os feixes incidentes na superfície do filme e na superfície do substrato. O método apresenta bons resultados quando o filme analisado apresenta baixa absorção óptica na região de análise, pois caso contrário, a observação das franjas de interferência é prejudicada. Também é desejável que o filme não seja muito fino, para que o número de franjas presente no espectro seja maior, possibilitando melhor acurácia na análise.

Para a análise que será mostrada a seguir, foi utilizado um filme de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$, com uma espessura de $1,6\mu\text{m}$. A deposição foi feita utilizando plasma de argônio, com uma potência aplicada ao alvo de 60W, sob uma pressão de trabalho de 5mW. Estes parâmetros de processo foram utilizados na deposição de todos os

guias, para garantir a validade dos resultados. O espectro de transmissão do filme está mostrado a seguir:

Figura 4.8 – Espectro de transmissão do filme GP após tratamento térmico a 400°C durante 3h.

Foi obtido um espectro com um número grande número de franjas, que facilita a aplicação do método de Swanepoel e garante confiabilidade dos resultados obtidos, procedimentos para a análise se baseiam na posição dos pontos de máximos e mínimos e a transmitância associada a cada um desses pontos, conforme foi mostrado anteriormente. O resultado obtido para o índice de refração do filme em função do comprimento de onda está mostrado na Figura 4.9. Foi realizado um ajuste teórico aos pontos obtidos experimentalmente, usando a Equação de Sellmeir:

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

Figura 4.9 – Índice de refração do filme de germanato em função do comprimento de onda. O ajuste teórico mostrado foi realizado com a Equação de Sellmeir.

Os coeficientes de Sellmeir, obtidos para o filme estão mostrados na Tabela 4.3 a seguir:

Tabela 4.3 – Coeficientes de Sellmeir do filme PbO-GeO₂

Coeficientes de Sellmeir
$B_1 = 1,390$
$B_2 = 1,171$
$B_3 = 9,469 \cdot 10^{-1}$
$C_1 = 3,265 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$
$C_2 = 3,458 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2$
$C_3 = 5,775 \cdot 10^1 \mu\text{m}^2$

Verificou-se que o índice de refração apresentado pelo filme GP está próximo de 2,00 para 500 nm. Também, conforme esperado, o valor do índice diminui com o comprimento de onda, atingindo ~ 1,89 para a região do infravermelho próximo em ~ 1530nm.

O coeficiente de absorção do filme em função do comprimento de onda também foi obtido e está mostrado na Figura 4.10:

Figura 4.10 – Coeficiente de absorção do filme em função do comprimento de onda. A linha é um guia para os olhos.

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

O valor de espessura obtido pela análise de Swanepoel, a partir da Equação (2.28), é de $1,67 \pm 0,01 \mu\text{m}$, está bem próximo do valor de espessura do filme, obtido por perfilometria ($1,6 \mu\text{m}$), conforme será visto na Seção 4.3.

4.1.3 Caracterização óptica não-linear dos filmes finos nanoestruturados

Os filmes produzidos para a caracterização óptica não-linear foram obtidos seguindo as condições apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção de filmes GP para a caracterização óptica não linear.

Parâmetro	Condição
Potência (W) - Alvo $\text{GeO}_2\text{-PbO}$	50
Potência (W) - Alvo metálico	6
Abertura do shutter (%) – Alvo metálico	25
Pressão de Base (Torr)	10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de deposição (min)	240

Foram obtidos filmes GP com e sem NPs metálicas. Os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em ar a 370°C por dez horas. Como foi observado anteriormente, a etapa de tratamento térmico ocasiona um aumento na transmitância óptica do filme na região do UV e visível, bem como possibilita a nucleação e crescimento das NPs metálicas (cf. Seção 4.1).

A espessura dos filmes foi medida por perfilometria. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.5. A composição química dos filmes, apresentada na Tabela 4.5 foi analisada por Fluorescência de Raios-X e os coeficientes de absorção linear foram obtidos a partir dos espectros de absorbância dos filmes, descontando a

influência do substrato e da refletividade dos filmes, de acordo com a seguinte equação:

$$\alpha_0(\lambda) = \frac{A(\lambda) \cdot \ln(10) + 2 \cdot \ln(1 - R(\lambda))}{d} \quad (4.2)$$

onde A é a absorbância do filme, obtida pelo espectro de absorção, R é a refletividade do filme e d é a espessura do filme fino.

Os espectros de absorção dos filmes utilizados para a caracterização não linear estão mostrados na Figura 4.11.

Tabela 4.5 – Características dos filmes finos utilizados na caracterização óptica não-linear.

Filme	Espessura (μm)	Composição (%mol)	α_0 ($\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$)	α_0 ($\times 10^2 \text{ cm}^{-1}$)
			532nm	800nm
GP	1,06	56 PbO – 44 GeO ₂	65	40
GPAg	823,3	47PbO – 37 GeO ₂ – 16 Ag	639	1,40
GPAu	1,23	45 PbO – 36 GeO ₂ – 19 Au	266	1,80

Na Figura 4.11, também é possível observar as bandas de RPS da prata e do ouro, centradas em 500 e 575 nm, respectivamente. Imagens obtidas por MET dos filmes (Figura 4.12 e Figura 4.13) mostram a presença das NPs metálicas e sua correspondente distribuição de tamanhos, bem como as análises obtidas por difração de elétrons e EDX, comprovando que de fato as partículas observadas são de ouro/prata metálicas.

Figura 4.11 – Espectro de absorvância dos filmes GP sem NPs metálicas (vermelho) e contendo NPs de prata (azul) e ouro (preto)

Figura 4.12 – Imagens de MET para a amostra GP com prata tratada termicamente durante 10h à 370°C.

Figura 4.13 – Imagens de MET para a amostra GP com ouro tratada termicamente durante 10h à 370°C. Para cada amostra são mostrados os padrões de difração, análise de EDS e histogramas mostrando a distribuição de tamanho das NPs metálicas (à dir.)

No presente trabalho, a não-linearidade óptica dos filmes foi caracterizada em 532 nm (regime de picossegundos), através da técnica de varredura Z (*Z-scan*) e em 800nm (regime de femtosegundos), através da técnica da chave Kerr.

Antes das medidas nos dois comprimentos de onda, os sistemas experimentais foram calibrados usando-se dissulfeto de carbono (CS_2) em uma cubeta de 1mm, de forma a determinar as intensidades dos feixes utilizadas durante os experimentos. A intensidade dos feixes foi ajustada para que fosse possível obter um sinal mensurável no detector, mas que fosse suficientemente baixo para evitar a degradação do filme durante o experimento. De fato, já é conhecido que experimentos com Varredura-Z em filmes finos podem ser largamente afetados por danos fotoinduzidos, levando a erros de medidas. Por isso, medidas sequenciais em três regimes de intensidade (alta – baixa – alta) foram realizadas com o intuito de certificar-se de que não ocorriam mudanças nas características dos filmes durante os experimentos. Os valores de n_2 do CS_2 utilizados para a calibração dos sistemas e obtenção das intensidades utilizadas estão apresentados na Tabela 4.6.

Utilizando os valores de n_2 mostrados na Tabela 4.6, foi possível determinar a intensidade dos feixes utilizados durante as medidas de não-linearidade óptica. No experimento de varredura Z, as medidas foram feitas à intensidade $I_0 = 560 \text{ MW/cm}^2$ e, na chave Kerr, as intensidades dos feixes fraco (feixe de prova) e forte (feixe de

excitação) foram, respectivamente, 45 MW/cm² e 342 MW/cm² (aproximando-se da razão entre as intensidades de 1:10).

Tabela 4.6 – índices de refração do CS₂ utilizados para a calibração dos sistemas experimentais.

Comprimento de onda (nm)	n_2 (cm ² /W) do CS ₂	Referência
532	$3,0 \times 10^{-14}$	[13]
800	$3,1 \times 10^{-15}$	[158]

As curvas de Varredura-Z em 532 nm correspondentes à refração não-linear (detector com íris – “*closed aperture Z-scan*”) e à absorção não-linear (detector aberto – “*open aperture Z-scan*”) dos filmes GP sem NPs metálicas e GP contendo NPs de ouro estão apresentadas na Figura 4.14. Não foi possível realizar as medidas de Varredura-Z nos filmes contendo NPs de prata, devido à alta absorção óptica apresentada por estas amostras em 532nm, impossibilitando a detecção de qualquer sinal transmitido pela amostra. Tentou-se aumentar a intensidade do feixe incidente, entretanto maiores potências causavam a degradação do filme quando este passava pela região focal do laser.

A partir da Figura 4.14 é possível concluir que a amostra sem NPs metálicas apresentou não-linearidade desprezível, já que o valor de transmitância manteve-se constante enquanto a amostra era deslocada ao longo do foco do laser. Por outro lado, a amostra contendo NPs de ouro apresentou um perfil de Z-scan, mostrando que o material comportou-se como meio focalizador ($n_2 > 0$). Da mesma forma, a absorção não-linear do filme sem NPs metálicas mostrou-se desprezível, ao passo que é possível observar absorção não-linear positiva ($\alpha_2 > 0$) para o filme fino contendo NPs de ouro. As linhas sólidas na Figura 4.14 representam o ajuste do perfil de Varredura-Z aos dados experimentais, seguindo o procedimento apresentado em [126].

A partir dos gráficos apresentados na Figura 4.14, foram obtidos os valores de $n_2 = (6 \pm 1) \times 10^{-10}$ cm²/W e $\alpha_2 = (1.7 \pm 0.3) \times 10^4$ cm/GW, para os filmes contendo NPs de ouro.

Figura 4.14 – Perfis de Varredura-Z associados à refração e à absorção não-linear (respectivamente) do filme GP sem NPs metálicas (a) e (b) e do filme GP contendo NPs de ouro (c) e (d).

A Figura 4.15 apresenta o sinal Kerr normalizado, obtido pela técnica da chave Kerr para os filmes contendo NPs de prata e ouro em função do tempo de atraso entre os pulsos de excitação e de prova à 800nm. Mais uma vez, o filme contendo GP sem NPs metálicas não apresentou sinal mensurável e por isso não está mostrado. O sinal correspondente ao CS₂ também está apresentado para ilustrar a resolução do sistema experimental. O sinal Kerr do CS₂ é assimétrico, pois ele possui dois tempos de decaimento: um rápido, < 50 fs e outro mais lento de ~ 2 ps.

Os perfis simétricos, correspondentes aos filmes GP contendo NPs de ouro e prata, indicam que o tempo de resposta da não-linearidade é menor do que 100 fs. Isto é confirmado quando os sinais Kerr dos filmes finos são comparados com um sinal de autocorrelação do laser, obtido através de um cristal de β -BaB₂O₄ (BBO), gerador de segundo harmônico (Figura 4.16). O sinal de autocorrelação do laser de fs é uma medida do tempo de duração dos pulsos do laser. Neste caso, a largura do

sinal de autocorrelação foi ≈ 150 fs. Desta forma, a medida do tempo de resposta da não-linearidade ficou limitada pela duração do pulso do laser utilizado no experimento.

A partir dos sinais Kerr, foram obtidos os valores dos módulos de n_2 para os filmes contendo NPs de ouro. Desta forma, determinou-se que $|n_2| = (10 \pm 1) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Em 800 nm, não foi possível medir os coeficientes de absorção não-linear dos filmes a partir de sua limitação óptica, mesmo quando foi utilizada a máxima intensidade disponível ($501 \text{ MW}/\text{cm}^2$). Isto indica que a absorção não-linear dos filmes contendo NPs de ouro estava abaixo do limite de detecção do sistema experimental ($< 60,2 \text{ cm}/\text{GW}$).

Discussões acerca da fundamentação dos resultados apresentados serão feitas na Seção 5.1. Os resultados anteriores mostram que os perfis de campo próximo dos guias de maior largura mostraram-se elípticos, como esperado, dada a geometria do guia de onda.

Figura 4.15 - Sinal Kerr normalizado dos filmes GP dopados com ouro comparado ao do CS₂.

Figura 4.16 – Sinal Kerr normalizado dos filmes GP dopados com ouro e prata comparados ao do cristal BBO.

4.2 Obtenção e caracterização de Filmes Finos GP codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com e sem NPs de ouro

Para a produção de guias de onda amplificadoras, também foram utilizados os filmes finos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Os filmes foram obtidos utilizando as condições de processo apresentadas na Tabela 4.7.

Foram utilizados três pellets de Er_2O_3 , preparados no LTMFO sobre o alvo de Yb_2O_3 (Lesker – pureza de 99,99%) durante a deposição, ocupando ~9,4 % da área do alvo.

Tabela 4.7 – Parâmetros de processo utilizados na obtenção de filmes GP codopados com Er/Yb.

Parâmetro	Condição
Potência (W) - Alvo $\text{GeO}_2\text{-PbO}$	60
Potência (W) - Alvo $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$	30
Pressão de Base (Torr)	10^{-5}
Pressão de Trabalho (mTorr)	5,0
Tempo de deposição (min)	240

O espectro de emissão luminescente dos filmes com érbio foi obtido, bem como os tempos de vida radiativos. A influência do ouro também será apresentada. Entretanto, conforme será visto adiante, guias de onda baseados em filmes nanoestruturados depositados por *co-sputtering* podem apresentar altas perdas, devido à absorção óptica causada pelas NPs metálicas, principalmente na região do visível e infravermelho próximo, se a deposição do metal não for muito bem controlada. Além disso, o equipamento usado permite que apenas dois alvos sejam utilizados simultaneamente durante a deposição. Desta forma, não é possível, com o equipamento utilizado, fazer a codopagem com NPs metálicas e íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, já que um terceiro alvo seria necessário. Além disso, maior controle sobre a concentração de íons de TR e NPs seria possível, com a utilização de alvos independentes.

Desta forma, com o objetivo de observar a influência da presença das NPs metálicas nas características ópticas dos guias de onda uma outra metodologia também foi adotada neste trabalho. Nesta abordagem, os filmes nanoestruturados de ouro foram depositados sobre o filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, após a definição dos guias de onda, conforme mostra a Figura 4.17.

Figura 4.17 – Filme de ouro depositado sobre os guias de onda.

Entretanto, antes de depositar ouro sobre os guias de onda, substratos transparentes foram utilizados com o objetivo de verificar a viabilidade de obtenção de um filme nanoestruturado de ouro. Também foram avaliadas as características ópticas destes filmes no substrato de vidro para diferentes parâmetros de deposição. Com isso, lâminas de vidro óptico foram utilizadas como substratos, para permitir a obtenção do espectro de absorção dos filmes e determinar a região onde ocorre a

banda de ressonância dos plasmons superficiais, no caso de formação de NPs metálicas.

Para a realização das deposições, foi utilizado um alvo de ouro metálico. A deposição foi realizada por *sputtering*-rf, com plasma de argônio. As potências variaram de 5 a 10W e os tempos de deposição variaram de 10 a 20min. A distância alvo-substrato foi mantida em 15 cm e a pressão de trabalho utilizado foi 5 mTorr. Os valores de potências e tempos de deposição utilizados foram propositalmente baixos para evitar a formação de filmes muito espessos, ou com aglomerados muito grandes, já que nesses casos, altas perdas por absorção no metal seriam introduzidas.

Filmes visualmente uniformes foram obtidos após o processo de deposição. Os espectros de absorção dos filmes obtidos logo após a deposição estão mostrados na Figura 4.18. Fotos dos filmes obtidos também foram incluídas. As diferentes cores obtidas mostram como diferentes tempos e potências de deposição podem alterar a RPS. Observando as curvas de absorbância, nota-se que a frequência e largura das bandas associadas à ressonância dos plasmons superficiais (RPS) variam com a potência e tempo de deposição.

A amostra obtida com maior aplicação de potência-RF no alvo metálico durante a deposição (10W) foi também a que apresentou maior valor de absorbância em toda a região do espectro obtido. A banda associada à RPS, neste caso, mostrou-se bastante larga (iniciando em ~500nm e estendendo-se até o infravermelho). Isto provavelmente indica a formação de aglomerados. À medida que a potência e os tempos de deposição diminuem, também diminui-se a possibilidade de ocorrer aglomeração de NPs e, por isso a largura das bandas de RPS sofrem redução. O comprimento de onda de RPS também se desloca para valores menores, indicando a diminuição do tamanho médio das NPs metálicas.

Somente a amostra obtida com potência de RF de 5W durante 20min submetida a um tratamento térmico à 400°C durante 1h (em ar). Neste caso, foi possível notar que ocorreu diminuição no valor de largura de banda e comprimento de onda de RPS na amostra Isto também indica que com o tratamento térmico, o tamanho médio das NPs diminuiu, assim como a ocorrência de aglomerados

metálicos. Desta forma, estes parâmetros serão utilizados para a deposição do filme nanoestruturado de ouro na superfície dos guias de onda, a fim de sejam estudadas as influências das nanoestruturas de ouro sobre as características passivas e ativas dos guias de onda.

Figura 4.18 – Absorbância das amostras que sofreram deposição de ouro sobre substrato de vidro para diferentes intervalos de tempo e potência utilizados nos processos de deposição e diferentes condições de tratamento térmico. As fotos das amostras estão indicadas, juntamente com os espectros de absorção.

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

Para verificar a incorporação dos íons de TR no filme fino, foi realizada uma medida de emissão luminescente nas regiões do visível e infravermelho próximo, excitando o filme com um laser de 980nm. O filme utilizado nas medidas foi depositado sobre um substrato de Si, previamente oxidado.

Verificou-se que logo após a deposição, não era possível observar emissão luminescente, provavelmente porque após o processo, a maior parte dos íons não se encontrava na forma trivalente. De forma a “ativar” os íons de érbio, um tratamento térmico foi realizado após as deposições, à 400°C, durante 1h. Após o

tratamento, foi possível observar as emissões características do érbio nas regiões do visível, referente ao processo de conversão ascendente e do infravermelho (cf. Seção 2.5).

Na Figura 4.19 é possível observar o espectro de emissão do filme na região do visível (Figura 4.19a) e do infravermelho próximo (Figura 4.19b). Foram observadas bandas de emissão relacionadas a processos de conversão ascendente centradas em 407, 480, 520, 550, 660, 800 e 850nm, correspondentes às transições $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. A banda relacionada à emissão em 1530nm também foi observada (correspondente à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Um pedaço dos filmes codopado com Er^{3+}/Yb^{3+} foi separado. Nestes pedaços, foi realizada uma deposição de ouro, na qual foram aplicados 5W de potência RF ao alvo, durante 20 min, em atmosfera de argônio, sob pressão de 5mTorr.

Logo após o processo, foi realizada a medida de emissão. Entretanto não foi possível obter o espectro de emissão e no infravermelho. A mesma amostra foi submetida a tratamento térmico em 400°C, durante 1h. Testes anteriores haviam demonstrado que esse tratamento térmico é necessário para ativar os íons de érbio e nuclear de forma adequada as NPs de ouro, atuando no estreitamento da banda de RPS das NPs de ouro. (Figura 4.18). Após o tratamento, o filme fino teve sua emissão caracterizada, a partir da excitação em 980nm. Os espectros de emissão estão apresentados na Figura 4.19, juntamente com os espectros obtidos para os filmes sem ouro depositado sobre a superfície.

Nota-se que a emissão no visível, na presença da NPs metálicas é bastante intensificada na presença do filme nanoestruturado depositado sobre a superfície do filme GP. Um aumento superior a 260% pode ser observado para a emissão em 550nm. Também verificou-se um incremento na emissão luminescente na região do infravermelho, entretanto o aumento foi menor do que na região visível (~ 30%). Resultados similares para a região do visível foram obtidos em amostras vítreas volumares com NPs de prata, entretanto com aumento da emissão menos significativo [24, 159].

(a)

(b)

Figura 4.19 – Espectro de emissão do filme de PbO-GeO₂ dopado com Yb₂O₃ e Er₂O₃ com e sem ouro depositado sobre a superfície na região (a) do visível e (b) do infravermelho próximo.

4.2.2 Caracterização do tempo de vida luminescente dos Filmes Finos codopado com Er³⁺/Yb³⁺ com e sem NPs de ouro

As curvas de decaimento radiativo para as emissões em 408, 480, 520, 550, 660 e 1530 nm estão apresentadas nas Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22. Os valores de tempo de vida obtidos a partir da análise das curvas experimentais estão mostrados na Tabela 4.8.

(a)

(b)

Figura 4.20 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^2H_{9/2}$ (408nm) e (b) $^4F_{7/2}$ (480nm) nos filmes GP codopados com Er³⁺/Yb³⁺ sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).

(a)

(b)

Figura 4.21 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4H_{11/2}$ (520nm) e (b) $^4S_{3/2}$ (550nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).

(a)

(b)

Figura 4.22 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4F_{9/2}$ (670nm) e (b) $^4I_{13/2}$ (1530nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} sem e com NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 30W).

O aumento da taxa radiativa e diminuição do tempo de vida na presença de NPs metálicas era esperado, de acordo com a literatura [2, 7]. Como não foi observada uma variação significativa nos valores de tempo de vida, provavelmente devido a predominância das interações entre íons de TR, um novo filme foi preparado, seguindo as mesmas condições expostas na Tabela 4.7, com exceção da potência de RF aplicada ao alvo de Yb/Er , que foi diminuída pela metade (15W), com o intuito de reduzir a concentração de íons de TR. Uma camada de ouro, idêntica à do filme dopado com Er/Yb sob potência de 30W, foi depositada sobre um pedaço do filme com menor concentração de íons de TR. As curvas de decaimento radiativo do filme com menor concentração de Er/Yb para as emissões centradas em

408, 520, 550 e 660nm estão mostradas nas Figura 4.23 e Figura 4.24. Os tempos de vida radiativos, obtidos através do ajuste das curvas experimentais estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.8 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda

Emissão (nm)	Sem ouro		Com ouro	
	Tempo de vida (μ s)	A	Tempo de vida (μ s)	A
408	$t_1 = 0,6 \pm 0,2$	$A_1 = 0,36 \pm 0,07$	$t_1 = 1,2 \pm 0,1$	$A_1 = 0,57 \pm 0,05$
	$t_2 = 4,3 \pm 0,4$	$A_2 = 0,64 \pm 0,06$	$t_2 = 5,2 \pm 0,4$	$A_2 = 0,45 \pm 0,05$
478	$t_1 = 17,8 \pm 0,5$	$A_1 = 1,00 \pm 0,02$	$t_1 = 21,8 \pm 0,3$	$A_1 = 0,97 \pm 0,01$
520	$t_1 = 1,5 \pm 0,3$	$A_1 = 0,23 \pm 0,03$	$t_1 = 2,7 \pm 0,5$	$A_1 = 0,23 \pm 0,05$
	$t_2 = 7,8 \pm 0,3$	$A_1 = 0,79 \pm 0,03$	$t_2 = 8,2 \pm 0,3$	$A_2 = 0,74 \pm 0,06$
550	$t_1 = 4,1 \pm 0,9$	$A_1 = 0,34 \pm 0,17$	$t_1 = 6,3 \pm 0,4$	$A_1 = 0,92 \pm 0,12$
	$t_2 = 8,6 \pm 0,8$	$A_2 = 0,66 \pm 0,17$	$t_2 = 12,9 \pm 3,8$	$A_2 = 0,15 \pm 0,13$
660	$t_1 = 0,6 \pm 0,3$	$A_1 = 0,19 \pm 0,04$	$t_1 = 4,8 \pm 0,3$	$A_1 = 0,67 \pm 0,05$
	$t_2 = 10,4 \pm 0,3$	$A_2 = 0,82 \pm 0,02$	$t_2 = 15,7 \pm 1,1$	$A_2 = 0,41 \pm 0,05$
1530	$t_1 = (2,41 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$A_1 = 1,66 \pm 0,02$	$t_1 = (2,61 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$A_1 = 1,60 \pm 0,01$

Destaca-se o resultado do tempo de vida em 660nm, onde foi possível notar uma diminuição significativa no tempo de vida radiativo na presença das NPs de ouro. Neste caso, o tempo para a amostra com e sem o filme nanoestruturado de ouro, aplicado sobre o guia, foi de 30 e 48 μ s, respectivamente.

(a)

(b)

Figura 4.23 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4F_{7/2}$ (408nm) e (b) $^4H_{11/2}$ (520nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} (com menor concentração de íons de TR) sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 15W).

Figura 4.24 – Tempos de vida os decaimentos radiativos a partir dos níveis (a) $^4S_{3/2}$ (520nm) e (b) $^4F_{9/2}$ (550nm) nos filmes GP codopados com Er^{3+}/Yb^{3+} (com menor concentração de íons de TR) sem NPs de ouro (potência no alvo de Er/Yb de 15W).

Tabela 4.9 – Tempos de vida das emissões dos guias de onda.

Emissão (nm)	Sem ouro		Com ouro	
	Tempo de vida (μs)	A	Tempo de vida (μs)	A
478	$t_1 = 30 \pm 1$	$A_1 = 0,67 \pm 0,02$	$t_1 = 27,4 \pm 1,2$	$A_1 = 0,67 \pm 0,02$
520	$t_1 = 15,2 \pm 0,1$	$A_1 = 0,80 \pm 0,06$	$t_1 = 14,3 \pm 1,0$	$A_1 = 0,79 \pm 0,07$
	$t_2 = 45,3 \pm 0,1$	$A_2 = 0,13 \pm 0,06$	$t_2 = 44,2 \pm 1,0$	$A_2 = 0,17 \pm 0,07$
550	$t_1 = 6,7 \pm 0,4$	$A_1 = 0,44 \pm 0,02$	$t_1 = 5,4 \pm 0,9$	$A_1 = 0,31 \pm 0,04$
	$t_2 = 27,2 \pm 0,9$	$A_2 = 0,47 \pm 0,02$	$t_2 = 22,0 \pm 1,1$	$A_2 = 0,57 \pm 0,05$
660	$t_1 = 9,4 \pm 0,5$	$A_1 = 0,53 \pm 0,02$	$t_1 = 9,3 \pm 0,9$	$A_1 = 0,77 \pm 0,08$
	$t_2 = 48 \pm 1$	$A_2 = 0,53 \pm 0,02$	$t_2 = 30 \pm 5$	$A_2 = 0,30 \pm 0,08$

4.2.3 Caracterização Química a partir de RBS e PIXE

Para determinar a concentração de íons de TR no filme depositado conforme os parâmetros apresentados na Tabela 4.7, foram realizadas análises de RBS e PIXE.

A Figura 4.25 apresenta o espectro de RBS do filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O ajuste do espectro foi realizado com auxílio do software RUMP, com o objetivo de estimar a composição química do filme.

Figura 4.25 – Espectro de RBS do filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A curva em azul indica o ajuste realizado para a obtenção da composição do filme fino.

A estequiometria do filme obtida pela análise de RBS foi $\text{Ge}_{0,570}\text{Pb}_{0,475}(\text{Er}+\text{Yb})_{0,08}\text{O}_{1,90}$. Entretanto, apenas com análise do filme por RBS, não é possível determinar a relação de concentração de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , já que a diferença de energia de borda dos dois elementos é menor do que a resolução do detector [134]. Com a análises de PIXE, contudo, é possível distinguir a concentração dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} independentemente. A Figura 4.26 mostra o espectro de PIXE para o filme codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

A estimativa quantitativa da concentração dos íons de TR foi realizada através da combinação das técnicas de RBS e PIXE. Foram utilizados os picos $\text{La}_{1,2}$ do érbio e do itérbio. A análise do espectro de PIXE foi realizada com auxílio do software AXIL. As estimativas das concentrações são realizadas a partir da área dos picos $\text{La}_{1,2}$ e considerando as eficiências de fluorescência dos elementos érbio e itérbio.

Com isto, a concentração de íons de Er^{3+} estimada é $N_{\text{Er}} 3,3 \cdot 10^{19}$ íons/cm³ e a concentração de íons de Yb^{3+} estimada é $N_{\text{Yb}} 2,0 \cdot 10^{21}$ íons/cm³. Estes valores foram utilizados na simulação teórica do ganho óptico dos guias, conforme será mostrado a seguir (cf. Seção 4.3.3).

Figura 4.26 – Espectros de PIXE do filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

4.3 Produção e Caracterização de guias de onda dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para amplificação óptica

Neste trabalho foram produzidos dois tipos de guias de onda: guias tipo *rib* e guias tipo pedestal”. Imagens de MEV e AFM dos dois tipos de guias de onda serão mostrados na primeira parte desta seção, de forma a ilustrar a influência dos parâmetros de processo para a definição dos guias de onda. Em seguida serão apresentados os resultados das caracterizações passivas, compreendendo as perdas e perfis de campo próximo, obtidos experimentalmente. Os resultados obtidos foram comparados com simulações teóricas, que também serão apresentadas. Na terceira seção, a caracterização ativa, envolvendo as curvas de ganho dos guias para amplificação em 1530nm, sob bombeamento em 980nm serão mostradas. Por fim, um filme fino de ouro foi depositado na superfície dos melhores guias, e os resultados da caracterização passiva e ativa destes guias serão apresentados na última seção deste capítulo.

4.3.1 Caracterização por MEV e AFM

4.3.1.1 Guias de onda tipo “*rib*”

A produção de guias de onda *rib* foi realizada a partir de filmes finos codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , obtidos com os parâmetros apresentados na Tabela 4.7. Foram obtidos filmes com espessura de 1,0 a 1,6 μm que foram preparados por meio de deposição em substratos de silício após processo de oxidação térmica (cf. Seção 3.2.2).

Para a definição dos guias de onda *rib*, foram realizadas as etapas litográficas e as linhas foram definidas através da corrosão parcial do filme a partir de uma etapa de corrosão por plasma. conforme mostrado na Seção 3.3. Diferentes processos de corrosão por plasma foram usados e respectivos parâmetros de processo estão mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros de processo utilizados na corrosão por plasma de filmes GP codopados com Er/Yb.

Parâmetro	Guia GPSF6	Guia GPAR
Resiste utilizado	V90	AZ 1518
Pressão de Trabalho (mTorr)	100	50
Potência (W)	50 e 100	100
Gás	SF ₆	Ar + H ₂
Fluxo de gás (sccm)	25	33 (Ar), 41,7(H ₂)
Tempo de corrosão (min)	5,0	5,0

Após a corrosão, foi realizado o processo de remoção do fotorresiste. Esta etapa é fundamental, pois resíduos de resiste podem comprometer o desempenho do guia de onda, por introduzir perdas por espalhamento e absorção. Verificou-se que ocorria alta aderência do resiste nos filmes vítreos e por isso esta etapa foi realizada de três maneiras diferentes: a partir a utilização de plasma de O₂ no reator de corrosão por plasma RIE, com a solução *Microstrip* e com dimetilsulfóxido (DMSO) – (CH₃)₂SO (cf. Seção 3.3.6). O plasma de O₂ mostrou-se ineficiente na retirada do resiste após o processo de corrosão. A solução *microstrip*, por outro lado, foi muito mais eficiente na remoção do resiste V90, utilizado na produção dos guias *rib* GPSF6. Entretanto, foi necessário trocar o resiste para o AZ 1518, por falta de disponibilidade do resiste V90 e a solução *microstrip* se mostrou bastante ineficiente neste caso. Com o DMSO foi possível realizar a remoção do resiste AZ1518, conforme mostram as imagens de MEV do guia GPAR, na Figura 4.27.

A Figura 4.28 mostra imagens de MEV obtidas para os guia GPSF6. É possível observar a presença de algumas inclusões na superfície do guia. Nestes guias a solução *microstrip* foi utilizada para remover o resiste após a corrosão, conforme procedimento estabelecido em trabalho anterior do grupo [33, 109]. Provavelmente as inclusões observada são provenientes de resíduo do fotorresiste que permaneceu nos filmes, mesmo após a utilização da solução *microstrip*.

Figura 4.27 – Guias *rib* GPAR, que utilizaram resiste AZ 1518 para a definição fotolitográfica dos guias após remoção por (a) plasma de O₂, (b) solução microstrip e (c) DMSO.

Figura 4.28 – Imagens de MEV obtidas para os guias GPSF6.

Análises de Microscopia de Força Atômica também foram realizadas, com o objetivo de verificar o perfil dos guias após os processos de corrosão por plasma. As Figura 4.29 e Figura 4.30 mostram imagens de AFM obtidas para os guias GPSF6 e GPAR, respectivamente. Destacam-se os guias GPSF6, submetidos à corrosão à 50W. Nestes guias, a corrosão foi irregular, e o guiamento óptico não foi observado.

As imagens também evidenciam a rugosidade nos guias. A rugosidade é influenciada pelos processos de deposição e corrosão. Resíduos de resiste do processo litográfico também podem contribuir para o aumento da rugosidade. Os valores de rugosidade RMS, que estão relacionados às perdas por espalhamento, também foram determinados a partir das análises de AFM.

(a)

(b)

Figura 4.29 – Imagens de AFM obtidas para os guias GPSF6 corroídos com (a) 50W e (b) 100W..

Figura 4.30 – Imagens de AFM obtidas para os guias GPAR.

As espessuras dos filmes e alturas dos guias (h_{core}) após o processo de corrosão foram obtidos por perfilometria e as rugosidades de superfície, obtidas pelas análises de AFM. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.11. A altura do guia GPSF6, que sofreu corrosão à 50W não está mostrado na devido à sua corrosão irregular. Esta amostra não apresentou guiamento e foi excluída das análises subsequentes.

Tabela 4.11 – Espessuras dos filmes, rugosidades e alturas dos guias (h_{core}) dos guias *rib* codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ após o processo de corrosão.

Guias	Espessura do filme (μm)	h_{core} (Å)	Rugosidade superior (Å)	Rugosidade inferior (Å)
Guia SF6	1,0	148 ± 47	31,6	64,2
Guia Ar	1,6	680 ± 60	103,1	88,2

4.3.1.2 Guias de onda do tipo “pedestal”

Nos guias tipo “pedestal”, o óxido de silício sofreu uma corrosão parcial antes da deposição do filme vítreo que servirá como núcleo do guia, por apresentar um índice de refração mais alto que o do SiO_2 , conforme foi mostrado na Seção 3.3. A espessura do filmes depositados foi de $\sim 1,0\mu\text{m}$.

Inicialmente, diferentes guias foram produzidos, conforme procedimento apresentado anteriormente (cf. Seção 3.3). Nestes guias, variou-se a altura do degrau de SiO_2 . Filmes GP codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram depositados sobre os degraus de óxido de silício.

As imagens de MEV para os guias pedestais estão mostrados na Figura 4.31. Nota-se baixa rugosidade na superfície superior do guia, em contraste com a alta rugosidade nas regiões externas aos guias. Esta alta rugosidade pode contribuir ara o aumento das perdas por propagação devido ao espalhamento da luz nas paredes laterais dos guias.

A partir da análise das imagens de AFM dos guias pedestais, mostradas na Figura 4.32, foi possível determinar a rugosidade RMS na superfície superior de 3,7 Å. Já na superfície inferior, a rugosidade RMS foi de 823 Å.

Figura 4.31 – Imagens de MEV obtidas para os guias GP codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tipo “pedestal”.

Em baixo

Em cima

Figura 4.32 – Imagens de AFM obtidas para os guias GP codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ tipo “pedestal”.

4.3.2 Caracterização Passiva dos Guias de onda

4.3.2.1 Guias tipo “rib”

Os resultados de perdas por propagação em 632,8nm e em 1050nm, obtidos para os guias GPSF6 (100W) de diferentes larguras estão mostrados na Figura 4.33. As perdas na região do infravermelho apresentaram menores valores (perda mínima de aproximadamente 4,3 dB/cm). Na região visível a perda mínima foi de ~ 5,4 dB/cm e as perdas foram maiores para guias de onda de menor largura. Para a

realização destas medidas, vários guias de mesma largura foram medidos, de forma a obter resultados estatisticamente satisfatórios. Observou-se que em muitos casos ocorria espalhamento de luz nos guias. Isto pode ter ocorrido muito provavelmente devido a presença de inclusões na superfície dos guias (como foi visto na Figura 4.27) e no interior dos guias, devido a possíveis contaminações que possam ter ocorrido durante o processo de deposição dos filmes GP codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Figura 4.33 – Perda de propagação na amostra GPSF6 em função da largura dos guias de onda.

A seguir são mostradas as imagens dos padrões de campo próximo dos guias GPSF6 (100W) medidos experimentalmente em 633nm (Figura 4.34).

Os resultados anteriores mostram que os perfis de campo próximo dos guias de maior largura mostraram-se elípticos, como esperado, dada a geometria do guia de onda.

Figura 4.34 – Perfis de campo próximo em 632,8nm dos guias GPSF6 e as respectivas larguras.

As imagens dos perfis de intensidade de campo próximo não estabelecem, por si só, se o guia é monomodo ou multimodo. Para verificar experimentalmente se mais de um modo guiado está presente em um determinado guia, altera-se ligeiramente, a posição de alinhamento da fibra óptica de acoplamento. Em guias monomodos não são observadas alterações nas imagens de perfil de campo próximo. Já nos guias multimodos, a mudança no alinhamento favorece a visualização de diferentes modos guiados. Cabe ainda ressaltar que existe limitação em nosso arranjo em relação ao ângulo de incidência do laser em relação à face de entrada do guia de onda, o que pode impossibilitar a excitação de modos de ordens superiores. A Figura 4.35 mostra a obtenção dos modos TEM01 e TEM02 para um guia de 10 μm a fim de comprovar que o guiamento é multimodo. Para realizar a visualização de outros modos guiados, bastou modificar ligeiramente a posição e ângulo do feixe laser incidente. No caso dos guias GPSF6, observou-se que guias com largura menor do que 9 μm apresentaram um único modo de propagação.

Para os demais guias, apenas as imagens de perfis de campo próximo do modo fundamental serão apresentadas, lembrado que o procedimento para a

caracterização dos guias com relação ao número de modos guiados (monomodo ou multimodo) adotado foi o mesmo em todos os casos.

Figura 4.35 – Perfil de campo próximo em 632,8nm do guia GPSF6 de 10 μm . Modo TEM01 (a) e TEM02 (b).

A Figura 4.37 mostra os perfis para guias GPSF6 de 10 e 5 μm de largura em 1050 nm. Neste caso, os guias com larguras menores que 8 μm mostraram-se monomodos.

Figura 4.36 – Perfil de campo próximo em 1050 nm do guia GPSF6 de 10 μm . Modo TEM01 (a) e TEM02 (b).

A Figura 4.37 mostra as perdas por propagação dos guias GPAR. Estes guias foram obtidos após corrosão do filme GP com uma mistura dos gases hidrogênio e argônio durante o processo de corrosão, conforme já foi explicado. Na Figura 4.27 foi mostrada a morfologia destes guias e como foi realizada a retirada do fotorresiste residual.

As perdas mínimas encontradas em 632nm e 1050nm foram, respectivamente de 5 dB/cm e 1 dB/cm. Os resultados mostram que as perdas são muito menores no infravermelho, o que era esperado pois o coeficiente de absorção dos filmes nessa região é menor, conforme os resultados da análise de Swanepoel revelaram (Figura 4.9). Ainda, a presença de centros espalhadores prejudica o guiamento na região do visível devido ao espalhamento Rayleigh [31]. As perdas apresentadas por estes guias também foram menores do que as perdas obtidas para os guias que

foram corroídos somente por SF_6 (Figura 4.33). Neste caso, o principal motivo para esta melhora deve-se provavelmente ao maior degrau de corrosão, obtido com a mistura $\text{Ar}+\text{H}_2$, devido a sua maior taxa de corrosão (Tabela 4.11).

Figura 4.37 – Perda de propagação na amostra GPAR em função da largura dos guias de onda.

Os perfis de campo próximo também foram obtidos para os guias GPAR em 632,8 e 1050nm. A Figura 4.38 mostra os perfis para guias de 10 e 5 μm de largura em 632,8 e 1050nm, respectivamente. Os guias GPAR com larguras menores que 8 μm mostraram-se monomodos. Cabe acrescentar que, da mesma forma que no caso do GPSF6, foi medido o modo TEM_{01} a fim de comprovar guiamento multimodo, em 632 e 1050nm, para o guia de 10 μm .

Figura 4.38 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR em 632,8nm para guias de (a)10 e (b) 5 μm e em 1050nm para guias de (c)10 e (d) 5 μm .

As Figura 4.39 e Figura 4.40 mostram os perfis de campo próximo simulados para os guias GPSF6 e GPAR, respectivamente, para guias de 10 μm em 632 e 1050nm. Observou-se, na simulação, que guias com larguras menores do que 9 μm suportam apenas um modo de propagação nos guias GPSF6 em na região do

infravermelho. Na região do visível (633nm), os guias de onda com larguras superior a 8 μm são multimodo. Cabe acrescentar que todas as simulações dos perfis de campo próximo realizadas neste trabalho foram obtidas com auxílio do software Selene.

Já nos guias GPAR, devido às maiores dimensões de espessura do filme e altura de corrosão, apenas os guias com largura inferior a 8 μm apresentaram propagação monomodo no infravermelho. Na região do visível (633nm), os guias de onda com larguras superior a 7 μm são multimodo.

Cabe acrescentar que as diferenças existentes entre os resultados das simulações e os obtidos experimentalmente são decorrentes de fatores que não são considerados no cálculo, tais como rugosidade do filme, variação do índice de refração causadas por possíveis heterogeneidades na composição do material, possíveis contaminações. Tais questões já foram anteriormente reportadas na literatura [10].

Figura 4.39 – Perfis de campo próximo simulados para guias GPSF6 de largura de 10 μm mostrando os modos (a) TE₀₀ e (b) TE₀₁ em 632,8nm e (c) TE₀₀ e (d) TE₀₁ em 1050nm.

Figura 4.40 – Perfis de campo próximo simulados para guias GPAR de largura de $10\mu\text{m}$ mostrando os modos (a) TE₀₀ e (b) TE₀₁ em 632,8nm e (c) TE₀₀ e (d) TE₀₁ em 1050nm.

Para a simulação do ganho nos guias amplificadores, é necessário obter mais informações a respeito dos modos guiados, como larguras horizontal e vertical dos modos e fatores de sobreposição. Assim, uma análise quantitativa dos modos guiados em 980nm (comprimento de onda que será usado como bombeamento nos guias amplificadores) e 1530nm (comprimento de onda que será usado como sinal nos guias amplificadores) foi realizada com auxílio dos softwares SELENE e MATLAB. Um algoritmo foi desenvolvido para obter as larguras horizontal e vertical do perfil de campo próximo simulado e o fator de sobreposição.

A Figura 4.41 ilustra os perfis de campo próximo simulados para os guias GPSF6 para 1530nm. A partir da simulação dos perfis de campo próximo, foi possível verificar que guias de menor largura apresentam pior confinamento lateral. Isto pode ser observado nas curvas da evolução das larguras horizontal e vertical dos perfis em função da largura do guia (Figura 4.42). As larguras dos modos foram determinadas quando a intensidade do feixe é de $1/e^2$ (~13,5%) do valor de intensidade máxima. Observa-se que à medida que a largura dos guias diminui, a

largura dos perfis de campo próximo atinge um valor mínimo e depois cresce bastante, indicando um valor crítico de largura do guia, a partir do qual os guias de onda falham em manter o confinamento do feixe. Isto também pode ser observado na Figura 4.41, que mostra que o perfil de campo próximo para o guia de 10 μm fica mais confinado na região dos guias, quando comparado com o guia de 2 μm .

Figura 4.41 – Perfis de campo próximo dos guias GPSF6 para guias de 10 e (b) 2 μm .

A partir da simulação dos perfis de campo próximo em 980 e 1530nm, é possível determinar o valor dos fatores de sobreposição, a partir da Equação (2.63), considerando a distribuição de íons de érbio homogênea ao longo do guia (cf. Seção 2.5.3). Os fatores de sobreposição devem ser determinados, para que seja possível realizar as simulações de ganho nos guias em questão. Os fatores de sobreposição indicam como os modos se sobrepõem à região do guia dopado com érbio, já que é apenas essa porção do modo guiado que contribuirá para o processo de amplificação óptica. Neste trabalho, os limites utilizados para a integração foram determinados pela largura do guia e espessura do filme. Os fatores de sobreposição estão apresentados na Figura 4.43. Nota-se que os valores dos fatores de sobreposição são ligeiramente maiores em 980nm. Também verifica-se que nos guias com larguras menores, o valor dos fatores de sobreposição diminui, o que era esperado, já que o confinamento para guias de onda de menores larguras é prejudicado. Os valores de sobreposição máximos foram 0,86 e 0,78 para 980 e 1530nm, respectivamente.

Figura 4.42 – Perfis de campo próximo dos guias GPSF6 para guias de (a) 10 e (b) 5 μm .

Figura 4.43 – Fator de sobreposição para 980 e 1530nm para o guia GPSF6 em função da largura dos guias.

Os perfis de campo próximo simulados para os guias GPAR estão apresentados na Figura 4.44. Comparando com o guia anterior (Figura 4.41), nota-se que o confinamento lateral é melhor. Isto é evidenciado pelas curvas de largura de modos em função da largura do guia (Figura 4.45).

Os fatores de sobreposição para os guias GPAR estão mostrados na Figura 4.46. Observa-se que nestes guias, os fatores de sobreposição máximo foram $\sim 0,91$ e 0,89 para 980 e 1530nm, respectivamente. Os fatores de sobreposição foram

maiores para o guia GPAR, indicando um melhor desempenho na amplificação óptica por estes guias.

(a)

(b)

Figura 4.44 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR para guias de (a) 10 e (b) 2 μm .

(a)

(b)

Figura 4.45 – Perfis de campo próximo dos guias GPAR para guias de (a) 10 e (b) 5 μm .

Figura 4.46 – Fator de sobreposição para 980 e 1530nm para o guia GPAR em função da largura dos guias.

4.3.2.2 Guias de onda do tipo “pedestal”

Os guias foram definidos através da corrosão parcial do SiO_2 . O núcleo do guia de onda é formado pelo filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, que é depositado após a etapa de corrosão do SiO_2 . Inicialmente, a profundidade de corrosão da camada de SiO_2 foi variada, a partir da variação do tempo do processo de corrosão. Foram obtidas diferentes lâminas, com profundidades de corrosão do SiO_2 variando de 40 a 820nm. Sobre as lâminas obtidas foi depositado o filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 4.7. Ao final do processo foi obtido um núcleo de aproximadamente 1,0 μm sobre a camada de SiO_2 .

As perdas por propagação medidas pela técnica da vista superior (“*top-view technique*”) em 632,8nm estão mostradas na Figura 4.47. A perda mínima apresentada foi superior a 5,0 dB/cm, para os guias com profundidade de corrosão do SiO_2 de 820nm. Estes guias são os que apresentam profundidade de corrosão do SiO_2 mais próxima da espessura do filme vítreo depositado, indicando que menores perdas por propagação são obtidas quando a espessura do filme depositado e a altura da corrosão do SiO_2 possuem valores próximos. Pelo gráfico, também é

possível observar que, em geral, mesmo guias com menor largura apresentam perdas mais baixas, quando comparadas aos outros guias com diferentes profundidades de corrosão do óxido de silício.

Durante as medidas, foram observadas muitas partículas espalhadoras no interior de todas os guias. Além disso, alguns guias na lâmina estavam interrompidos. Isso indica que as perdas medidas poderiam ser menores, através da melhora do processo de fabricação.

Para o guia de melhor desempenho, foi realizada a caracterização das perdas por propagação em 1050nm (Figura 4.48). De forma análoga aos guias *rib*, o guia pedestal também apresentou menores valores de perda na região do infravermelho.

Os guias pedestais não foram simulados, pois havia a necessidade da elaboração de um novo modelo, baseado na geometria destes guias. O estudo do desenvolvimento do modelo para a simulação teórica do comportamento de guias pedestais ainda está em andamento.

Os perfis de campo próximo foram medidos em 632,8 e 1050nm. A Figura 4.49 mostra os perfis em 632,8 e 1050nm para guias de 100 e 30 μm , respectivamente. Todos os guias pedestal com largura inferior a 8 μm mostraram-se monomodos.

Figura 4.47 – Perda de propagação em função da largura dos guias de onda pedestal para diferentes alturas de corrosão do SiO_2 . A espessura do filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi de $\sim 1\mu\text{m}$.

Figura 4.48 – Perda de propagação em função da largura dos guias de onda pedestal.

(a)

(b)

Figura 4.49 – Perfis de campo próximo dos guias tipo Pedestal em (a) 632,8nm e (b) 1050nm para guias de 100 μm de largura.

(a)

(b)

Figura 4.50 – Perfis de campo próximo dos guias tipo Pedestal em (a) 632,8nm e (b) 1050nm para guias de 30 μm de largura.

4.3.3 Caracterização do Ganho Óptico dos Guias de onda

4.3.3.1 Guias de onda do tipo “rib”

Para esta caracterização, foram utilizados dois lasers de diodo (980 nm - bombeamento e 1530nm – sinal) que foram multiplexados por um WDM. Os feixes foram então acoplados aos guias de onda e a partir dos espectros obtidos, foi possível obter o ganho óptico para os diversos guias. A potência dentro do guia foi estimada, considerando que a perda por acoplamento pode ser expressa da seguinte maneira:

$$perda_{acopl} \approx 10 \log \frac{4a^2 W_H W_V}{(a^2 + W_H^2)(a^2 + W_V^2)} \quad (4.3)$$

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

Algumas dificuldades encontradas durante as medidas de ganho óptico merecem destaque. Nem todos os guias produzidos apresentavam ganho e isto pode ser causado por uma série de fatores, como a presença de partículas espalhadoras e inomogeneidades localizadas. A formação de clusters de érbio e ou itérbio também podem influenciar da maneira negativa a performance dos guias amplificadores. A clivagem também é determinante, pois nos pontos onde a borda da lâmina de silício não foi bem clivada as perdas por inserção podem ser muito mais altas do que os valores estimados pela Equação 4.3.

No caso do guia GPSF6, foi possível obter ganho para um guia de largura de 4µm. A potência do bombeamento foi variada, e a potência do feixe de prova foi mantida em ~6,3 nW (-50 dBm). A Figura 4.51 mostra um guia de onda sendo bombeado em 980nm. A emissão na região do verde deve-se ao processo de conversão ascendente, onde dois fótons de bombeamento são absorvidos e um fóton de menor comprimento de onda é emitido (cf. Seção 2.5).

Figura 4.51 – Guia de onda no arranjo para medidas de ganho óptico da Fatec-SP.

Figura 4.52 – Ganho óptico em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).

O gráfico da Figura 4.52 mostra a evolução do ganho em função da potência de bombeamento. Foi observado um ganho máximo de $\approx 1,47\text{dB}$ em uma guia de $1,4\text{ cm}$ de comprimento ($\approx 1,05\text{ dB/cm}$). A curva também indica que para potências superiores a 3 mW , ocorre saturação do ganho óptico.

Para os guias GPAR, foi possível medir os guias com largura de 10 e $5\text{ }\mu\text{m}$. Neste caso, a potência de bombeamento foi variada (0 a 100 mW , na saída da fibra) e a potência do sinal foi mantida em $1\text{ }\mu\text{W}$. As curvas de ganho em função do bombeamento estão apresentadas na Figura 4.53. Foi observado um ganho máximo de $\approx 4,5\text{ dB}$ para o guia de onda com $10\text{ }\mu\text{m}$ de largura e $1,5\text{ cm}$ de comprimento ($\approx 3,0\text{ dB/cm}$), portanto, superior ao caso anterior (guia GPSF6).

Figura 4.53 – Ganho óptico em função da potência de bombeamento para guias GPAR de (a) 10 μm e (b) 5 μm. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).

Os guias GPAR apresentaram os melhores resultados de ganho. Isto era esperado, já que as perdas por propagação foram menores neste guia. Os valores dos fatores de sobreposição nos comprimentos de onda de bombeamento e sinal também foram maiores para os guias GPAR. Também esperava-se que o ganho óptico no guia de 5 μm apresentasse menores valores, já que este guia apresentou maior perda por propagação e menor fator de sobreposição.

4.3.3.2 Guias de onda do tipo “pedestal”

O ganho óptico nos guias tipo “pedestal” amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ também foi caracterizado. Neste caso, a potência do sinal foi mantida em 1 μW e a potência de bombeamento variada de 0 a 100mW, na saída da fibra. O comprimento dos guias utilizados neste experimento foi de 1,5cm. As curvas de ganho em função da potência de bombeamento estimada no guia de onda estão mostradas na Figura 4.54, para os guias de 30, 40, 70 e 100 μm de largura. Os guias com larguras inferiores a 30 μm foram caracterizados, entretanto não foi observado intensificação sinal óptico, provavelmente devido às maiores perdas apresentados pelos guias de menor largura.

Figura 4.54 – Ganho óptico para os guias pedestais em função da potência de bombeamento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}\sim 6,3\text{nW}$ (-50dBm).

Observou-se que o ganho óptico máximo foi superior a 6 dB em um guia de 30 μm de largura ($\sim 4,0$ dB/cm). Nota-se também que o comportamento do ganho em todos os guias é bastante similar, diferindo apenas no valor de ganho máximo. Isto pode ser explicado pelo fato de que as perdas por propagação para guias com largura superior a ~ 20 μm não variam muito. O mesmo deve ocorrer para os fatores de sobreposição. Basta observar as curvas apresentadas nas Figura 4.43 e Figura 4.46, onde nota-se que os valores dos fatores de sobreposição variam menos para guias de maior largura. Assim, no caso dos guias pedestais, o único fator limitante para o ganho máximo é a perda por acoplamento entre os sinais ópticos no interior do guia de onda e as fibras de entrada e saída.

4.3.3.3 Simulação do Ganho Óptico

Para realizar a simulação do ganho óptico, foi utilizada a teoria apresentada na Seção 2.5.3. O software Matlab foi utilizado para as simulações e um algoritmo foi desenvolvido. Para a simulação, os parâmetros dos guias de onda, fatores de

sobreposição, concentração de érbio e itérbio, seções de choque de emissão e absorção, tempos de vida dos níveis envolvidos e as perdas por propagação precisam ser fornecidos. Foi utilizado o modelo de 6 níveis, conforme foi mostrado na Figura 2.24.

A Tabela 4.12 mostra os parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores.

Inicialmente, os valores de potência de bombeamento e sinal devem ser fornecidos. As equações de taxa (cf. Seção 2.5.3) são resolvidas baseadas nas informações iniciais, para a determinação da população em cada um dos níveis do modelo utilizado. Como foi visto anteriormente, a resolução das equações de taxa no regime estacionário envolve um sistema não-linear de 6 equações. Em seguida, as soluções para as equações de propagação dos feixes de sinal, bombeamento e ASE devem ser encontradas para determinar a potência óptica após uma distância a um passo Δz , na direção de propagação dos feixes. As equações de taxa são novamente resolvidas, utilizando as potências encontradas após o passo Δz . Com as novas populações dos níveis após a propagação dos feixes a distância Δz , as equações de propagação são utilizadas mais uma vez. Isto repete-se até que todo o comprimento do guia de onda (que também deve ser fornecido) seja avaliado.

Nas simulações foram utilizados os parâmetros de um guia de onda tipo *rib*, com 10 μm de largura e 1,5 cm de comprimento. As seções de choque de absorção e emissão dos íons de érbio e itérbio foram obtidos de estudos anteriores do grupo para vidros com a mesma composição do filme utilizado neste trabalho [36, 160]. Os valores de C_{up} , C_{14} e C_{cr} foram obtidos a partir de trabalhos similares, mas baseados em matrizes vítreas de sílica e fosfato [116]. A Figura 4.55 mostra a evolução do ganho óptico simulado em função da potência de bombeamento para guias de diferentes comprimentos e larguras.

Tabela 4.12 – Parâmetros utilizados nas simulações dos guias de onda amplificadores codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Parâmetro	Símbolo	Valor	Ref.
Comprimento de onda do sinal	λ_s	1,53 μm	--
Comprimento de onda do bombeamento	λ_p	980 nm	--
Seção de choque de emissão do Er^{3+} em 1,53 μm	σ_{e21}^{Er}	$6,4 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	[36]
Seção de choque de absorção do Er^{3+} em 1,53 μm	σ_{a12}^{Er}	$5,9 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	[36]
Seção de choque de absorção do Er^{3+} em 980nm	σ_{a13}^{Er}	$2,58 \times 10^{-25} \text{ m}^2$	[116]
Seção de choque de emissão do Yb^{3+} em 980nm	σ_{e65}^{Yb}	$1,25 \times 10^{-24} \text{ m}^2$	[160]
Seção de choque de absorção do Yb^{3+} em 980nm	σ_{a56}^{Yb}	$1,2 \times 10^{-24} \text{ m}^2$	[160]
Coeficiente de conversão ascendente	C_{up}	$8,5 \times 10^{-25} \text{ m}^3/\text{s}$	[116]
Coeficiente de relaxação cruzada entre os íons de Er^{3+}	C_{14}	$8,5 \times 10^{-25} \text{ m}^3/\text{s}$	[116]
Coeficiente de relaxação cruzada dos íons de Er^{3+} para os íons de Yb^{3+}	C_{cr}	$7,0 \times 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$	[116]
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{13/2}$ do Er^{3+}	τ_{21}	$2,41 \times 10^{-3} \text{ s}$	Este trabalho
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+}	τ_{32}	$2,0 \times 10^{-6} \text{ s}$	[116]
Tempo de vida do nível $^4\text{I}_{9/2}$ do Er^{3+}	τ_{43}	$1,0 \times 10^{-9} \text{ s}$	[116]
Tempo de vida do nível $^4\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+}	τ_{65}	$1,4 \times 10^{-3} \text{ s}$	[116]
Perda por propagação em 1530nm	α	1,0 dB/cm	Este Trabalho
Perda por propagação em 980nm	β	1,0 dB/cm	Este Trabalho
Fator de sobreposição em 1,53 μm	Γ_s	0,89	Este Trabalho
Fator de sobreposição em 980 nm	Γ_p	0,91	Este Trabalho
Concentração de íons de Er^{3+}	N_{Er}	$3,3 \cdot 10^{19} \text{ íons/cm}^3$	Este trabalho
Concentração de íons de Yb^{3+}	N_{Yb}	$2,0 \cdot 10^{21} \text{ íons/cm}^3$	Este trabalho

Figura 4.55 – Ganho óptico simulado em função da potência de bombeamento para (a) diversos comprimentos de guias de onda com 10 μm de largura e (b) para guias de onda com 5 e 10 μm de largura e 1,5 cm de comprimento. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{signal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{signal}}=1,0\mu\text{W}$.

Observa-se que em baixas potências, o ganho óptico não é suficientemente alto para superar as perdas por propagação. Assim, para cada comprimento de guia de onda observa-se que há um limiar de potência de bombeamento, a partir do qual o ganho óptico é efetivamente observado. O ganho máximo obtido na simulação foi $\sim 6,5$ dB para o guia de onda de 1,5 cm de comprimento e 10 μm de largura. O guia com 5 μm de largura apresentou menor ganho máximo ($\sim 4,5$ dB), o que é decorrente dos menores fatores de sobreposição neste guia.

A Figura 4.56 apresenta o ganho óptico em função do comprimento do guia. Observa-se que guias de maior comprimento apresentam maior ganho, entretanto a potência de bombeamento necessária para atingir o ganho máximo também é proporcionalmente maior. Assim, para cada potência de bombeamento, há um valor ótimo de comprimento do guia. Estes dados são importantes, pois com eles é possível prever qual o comprimento ótimo para um determinado sistema, dada a potência de bombeamento em que o dispositivo irá operar.

Figura 4.56 – Ganho óptico simulado em função do comprimento do guia de onda para diversas potências de bombeamento e 10 μm de largura. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1530\text{nm}$, $P_{\text{sinal}}=1,0\mu\text{W}$.

A Figura 4.57 apresenta o ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada. Observa-se que no regime de pequenos sinais ($P_{\text{sinal}} < 1.10^{-4} \text{ W}$ neste caso) o ganho não varia com a potência do sinal de entrada. Entretanto, para sinais de entrada muito altos ocorre a saturação do ganho, uma vez que a taxa de absorção estimulada fica comparável com a taxa de emissão estimulada. Neste caso, ocorre diminuição do ganho, pois a inversão de população é prejudicada.

Figura 4.57 – Ganho óptico simulado em função da potência do sinal de entrada para diversas potências de bombeamento em guia com 10 μm de largura. O comprimento do guia simulado foi 1,5 cm. $\lambda_{\text{ext}}=980\text{nm}$, $\lambda_{\text{sinal}}=1530\text{nm}$.

4.3.4 Caracterização dos Guias de onda Nanoestruturados

A obtenção dos guias de onda contendo as nanoestruturas metálicas foi realizada através da deposição de ouro sobre os guias de onda produzidos. Um filme fino de ouro foi depositado sobre os guias por *sputtering* RF, com plasma de argônio (pressão de trabalho de 5 mTorr), sob 5W durante 20min. O filme foi posteriormente tratado termicamente à 400°C, durante 1h, em ar. Os resultados das caracterizações dos guias *rib* e pedestal estão mostradas a seguir.

4.3.4.1 Guias de onda do tipo “*rib*”

Primeiramente foram testadas as amostras *rib* com ouro depositado sobre a superfície sem um tratamento térmico após o processo de deposição por *sputtering*. Contudo, não se observou guiamento em nenhum dos casos. Em seguida as amostras foram tratadas termicamente por à 400°C, durante 1h. O guiamento só ocorreu no infravermelho para a amostra GPAR. Assim, foram obtidos os perfis de campo próximo para 1050nm, que são mostrados na Figura 4.58.

Observa-se que os perfis de campo próximo apresentam espalhamento de luz na direção da superfície contendo as nanoestruturas metálicas. Isto provavelmente ocorre devido a presença de modos “vazantes” (“*leaky modes*”), indicando que parte da luz está se propagando na região da interface metal / filme GP. Os guias apresentados possuem 1,5 cm de comprimento e foram produzidos por meio do mesmo processo utilizado nas caracterizações anteriores, com exceção da presença da camada de ouro na superfície. De fato, quando a amostra era analisada ao microscópio, era possível observar que a luz conseguia se propagar nas regiões externas aos guias de onda, onde não ocorria guiamento antes da deposição da camada de ouro.

O ganho óptico foi, em seguida, avaliado para estes guias na região do infravermelho, em 1530nm. Notou-se maior facilidade na obtenção dos ganhos ópticos em relação à amostra sem a camada de ouro. A Figura 4.59 apresenta os

resultados obtidos para os ganhos ópticos nos guias GPAR, na presença das NPs de ouro. Verifica-se que é possível medir o ganho em guias de onda de até $2\text{ }\mu\text{m}$.

Figura 4.58 – Perfis de campo próximo dos guias de onda GPAR com NPs depositadas na superfície. As larguras dos guias estão indicadas.

Observa-se ainda que o ganho óptico máximo que foi observado após a deposição de ouro foi de 6,5dB para um guia de 4 μ m de largura e 1,5cm de comprimento ($\sim 4,3$ dB/cm). Este valor é superior ao valor máximo que foi obtido através da simulação teórica para o guia de 10 μ m. Cabe ainda ressaltar que caso do guia de onda *rib*, foi observado ganho inferior a 3,0 dB para largura de 5 μ m e potência estimada de 50 mW.

Figura 4.59 – Ganho dos guias de onda GPAR com NPs depositadas na superfície.

A fim de verificar a estrutura do filme nanoestruturado depositado sobre os guias, uma análise de AFM foi realizada. A Figura 4.60 mostra que o filme de ouro apresenta-se como pequenas ilhas, de ~ 20 nm de diâmetro. A espessura depositada do filme de ouro também foi determinada por AFM e foi de ~ 10 nm.

Figura 4.60 – Imagens de AFM obtidas para filme nanoestruturado de ouro.

4.3.4.2 Guias tipo “pedestal”

Os guias pedestal apresentaram alta perda por propagação no visível e no infravermelho após a deposição das NPs metálicas, o que impossibilitou medidas de ganho óptico e perfis de campo próximo.

Entretanto, foi possível medir os espectros de emissão do érbio na região do visível e infravermelho, com auxílio do microscópio e do espectrômetro. Observou-se que a deposição de NPs de ouro sobre a superfície dos guias introduziu uma perda na intensidade luminescente tanto no visível quanto no IR. Neste caso, provavelmente a formação de clusters metálicos pode ter prejudicado a performance do guia de onda.

4.4 Caracterização das Guias de onda obtidas por escrita direta por laser de fs

A caracterização passiva das guias de onda escritas por laser de fs consistiu na obtenção dos padrões de campo próximo dos guias de onda e das medidas de perdas por propagação.

O padrão de campo próximo obtido para uma guia escrita com energia de pulso de 5μJ e à velocidade de 0,05mm/s está mostrada na Figura 4.61. É possível observar que o perfil de campo próximo apresenta um formato elíptico, que se deve ao astigmatismo inerente do feixe de escrita utilizado no processo.

Para determinar a mudança de índice de refração ocorrida na região exposta ao feixe de escrita, foi utilizada a equação de onda escalar inversa, mostrada a seguir:

$$n(x, y) \approx N_{ef} - \frac{\nabla^2 \sqrt{I(x, y)}}{2sk_0^2 \sqrt{I(x, y)}} \quad (4.4)$$

onde $k_0 = 2\pi/\lambda$ (número de onda no vácuo), s é o índice de refração do substrato (neste caso, $s \approx 2,0$), N_{ef} é o índice de refração efetivo do modo guiado e $I(x, y)$ é a distribuição de intensidades do padrão de campo próximo, obtida a partir da Figura 4.61. Com isto, a variação do índice de refração Δn é dada pela Equação 4.5.

Figura 4.61 – Perfil de campo próximo em 632,8nm do guia de onda escrito com energia de pulso de 5μJ e velocidade de 0,05mm/s. As linhas em branco representam o feixe de laser durante o processo de escrita. A ilustração acima destaca o vidro GPG dopado com Er₂O₃ durante o processo de escrita.

$$\Delta n(x,y) = n_s - Nef \quad (4.5)$$

Com isto, foi determinado que a máxima variação de índice de refração na região exposta foi aproximadamente 6×10^{-3} .

A perda por propagação mínima obtida a 1530nm foi aproximadamente 4,8 dB/cm para a guia de onda escrita com 5μJ e 0,05 mm/s.

O ganho óptico foi analisado variando o comprimento de onda do sinal de prova de 1520 a 1575nm, sob bombeamento em 980nm (Figura 4.62). O procedimento de medida consistiu em três passos:

1. O feixe de bombeamento e o feixe de sinal estão presentes. A potência de saída no comprimento de onda do feixe de sinal é medida por um analisador óptico. Esta potência é denominada $P_{ASE+sinal}$.
2. O feixe de bombeamento é desligado e um novo valor de potência de saída (P_{sinal}) é obtido.
3. O bombeamento é ligado e o sinal de saída é desligado. Com isto é obtida a Emissão espontânea amplificada (P_{ASE}).

Deve-se tomar o cuidado nos ajustes do analisador óptico espectral. A resolução de largura de banda do instrumento deve ser mantida constante nas três medidas, para que os dados obtidos sejam confiáveis.

A Figura 4.62 apresenta o ganho interno (nesse caso, o ganho interno é característico do material, não sendo consideradas perdas devidas ao acoplamento) em função do comprimento de onda do sinal para um guia GPG dopado com Er_2O_3 escrito com 5μJ de energia e velocidade de varredura de 0,05mm/s.

Figura 4.62 – Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal para um guia GPG dopado com Er_2O_3 escrito com $5\mu\text{J}$ de energia e velocidade de varredura de $0,05\text{mm/s}$.

Figura 4.63 – Ganho interno em função da velocidade de escrita para guias escritos com potências de 5 e 10 mW (correspondentes a energias de pulso de 5 e $10\mu\text{J}$, respectivamente), em 1535nm .

O maior ganho foi obtido para um comprimento de onda de sinal de prova de 1535 nm , como mostrado na Figura 4.62. As medidas subsequentes foram realizadas neste comprimento de onda para avaliar a dependência do ganho interno com a velocidade de varredura e energia de feixe durante a escrita (Figura 4.63), onde pode-se notar que os maiores ganhos são obtidos para a menor velocidade de varredura ($0,05\text{ mm/s}$).

Também foi medida a variação do ganho interno em função da potência de bombeamento (Figura 4.64). Neste trabalho, a potência de bombeamento máxima disponível era de 280 mW . Com a finalidade de comparar os resultados obtidos

neste trabalho com outros apresentados na literatura, foi feita uma extrapolação do ganho para uma potência de bombeamento de 500 mW, onde um ganho interno de ~5 dB/cm mostrou-se possível, desprezando uma possível saturação do ganho. Maiores detalhes serão discutidos no capítulo seguinte.

Essas medidas foram realizadas com o intuito de determinar as melhores condições para o processo de escrita por laser de fs.

Figura 4.64 – Ganho interno em função da potência de bombeamento. O *inset* mostra o ganho interno extrapolado para potência de bombeamento de 500mW.

5 Discussões

5.1 Deposição dos Filmes Finos

Através da metodologia mostrada no Capítulo 3, foi possível obter filmes finos de germanato com e sem NPs metálicas. A amostra GP, sem NPs metálicas, apresentou intensa absorção óptica na região do azul, logo após o processo de deposição (Figura 4.2). Esta absorção pode ser causada pela presença de dímeros de Pb^{2+} , que podem se formar durante o processo de deposição, devido a alta concentração de chumbo no filme [161]. Quando a amostra é submetida a tratamento térmico em temperaturas superiores a 400°C , esta banda de absorção desaparece, indicando que a concentração de dímeros Pb^{2+} diminui, favorecendo a formação de monômeros de Pb^{2+} , que apresentam absorção óptica na região UV ($\approx 355\text{nm}$). O mecanismo que governa este processo ainda carece de maiores investigações. A alta concentração de metais pesados neste filme também contribui para a elevação do seu índice de refração linear. Os resultados da análise de Swanepoel indicaram que o filme GP obtido apresenta um índice de $\sim 2,00$ para 500nm e $\sim 1,89$ para 1400nm . O alto índice observado nestes filmes está relacionado com a alta polarizabilidade apresentada pelos metais pesados no filme fino [13]. Também observou-se que o coeficiente de absorção é menor na região do infravermelho e aumenta para regiões próximas a 400nm . O aumento da absorção óptica na região do UV está relacionada à transição interbandas no filme [162]. Este aumento é um indicativo de que em comprimentos de onda na região do visível, a propagação da luz será mais atenuada devido às perdas por absorção nessa região. O alto índice de refração apresentado pelo filme possibilita a obtenção de guias de onda com alto contraste de índice de refração, se o SiO_2 for utilizado como cobertura, por exemplo. Nestes guias, o alto confinamento óptico pode possibilitar a fabricação de guias e sistemas ópticos mais compactos [10-12].

Para as amostras que foram depositadas com o alvo GP e o alvo metálico de ouro ou prata simultaneamente, o tratamento térmico promoveu a redução dos íons metálicos, além de fornecer a energia necessária para a nucleação e crescimento das NPs metálicas. Geralmente as partículas metálicas de ouro e prata apresentam

RPS na região visível do espectro. A intensidade da banda de absorção devido à RPS está relacionada à concentração de NPs metálicas na amostra. A largura da banda de RPS varia com a forma, distribuição de tamanho das NPs e com a presença de agregados [7, 144]. Geralmente, NPs grandes e agregados são responsáveis por um deslocamento da RPS para comprimentos de onda maiores [7, 144]. O comprimento de onda da RPS também varia com a forma das NPs. Portanto, as largas bandas de absorção observadas para as amostras com maior concentração de metais (GPAg1 e GPAg2) indicam que ocorreu a formação de agregados metálicos, responsáveis pela absorção óptica nas regiões do vermelho e infravermelho. Como foi mencionado anteriormente, clusters micrométricos foram observados nestas amostras.

Por outro lado, as bandas de absorção de RPS nas amostras com menor concentração de metais (GPAg3, GPAu1 e GPAu2) são menos largas, indicando que os as NPs contidas nestes filmes apresentam menores tamanhos.

A análise do efeito do tratamento térmico sobre as propriedades ópticas dos filmes contendo NPs metálicas foi realizada para as amostras GPAg3 e GPAu2. A amostra GPAg3 tratada termicamente a 370°C durante 10h apresentou uma banda de RPS com pico em 490nm. Quando a mesma amostra é submetida a um tratamento térmico com temperatura mais alta (420°C durante 10h), a posição do pico desloca-se para 500nm (Figura 4.4). Para a amostra GPAu2 tratada termicamente a 370°C durante 10h, o comprimento de onda do pico é $\approx$ 560nm que desloca-se para $\approx$ 580nm, quando a amostra é tratada termicamente a 420°C, durante 10h (Figura 4.5). O aumento da intensidade da banda de RPS e o deslocamento para comprimentos de onda maiores são um indício de que a concentração de NPs metálicas no interior do filme aumentou e de que o tamanho médio das NPs metálicas no filme está crescendo em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico.

As imagens de MET mostraram que ocorreu o crescimento das partículas para temperaturas de tratamento térmico superiores, confirmando, assim, as observações feitas a partir dos espectros de absorção óptica. A difração de elétrons, aliada a análise de EDS foi utilizada para confirmar que as NPs presentes no filme

são prata/ouro metálico e também elucidou a natureza amorfa do filme fino, mesmo após diversos tratamentos térmicos empregados para nucleação e crescimento das NPs metálicas.

A caracterização óptica não-linear dos filmes finos produzidos foi conduzida, com o objetivo de verificar a influência das NPs metálicas de ouro na susceptibilidade óptica não-linear de terceira ordem dos filmes obtidos nesta tese. Através das medidas de Varredura-Z e chave Kerr, foi possível obter os valores do índice de refração não-linear n_2 e do coeficiente de absorção não-linear α_2 dos filmes finos com NPs de ouro. Os principais resultados estão mostrados na Tabela 5.1. A partir dos resultados de varredura Z, pôde-se observar que o índice de refração não-linear da amostra contendo NPs de ouro em 532nm $n_2 = (6 \pm 1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ é quatro ordens de grandeza maior do que no CS₂ ($3,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$), duas ordens de grandeza maior do que o do filme sem NPs de ouro ($6,0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$). Também foi possível obter o valor da absorção não-linear $\alpha_2 = (1,7 \pm 0,3) \times 10^4 \text{ cm/GW}$, muito maior do que para a amostra sem NPs de ouro $\alpha_2 = 1200 \text{ cm/GW}$. Os valores obtidos para n_2 e α_2 são atribuídos à presença de NPs metálicas, já que o filme sem NPs e com tratamento térmico não apresentou sinal na técnica de varredura Z, indicando que não-linearidade dos filmes sem NPs é desprezível. É importante salientar que diversas medidas em diferentes taxas de repetição (6 – 200 Hz) foram realizadas para verificar a influência de efeitos térmicos na não-linearidade, entretanto não foram notadas diferenças significativas nos perfis de Varredura-Z para as diferentes taxas de repetição, indicando que a contribuição térmica é pequena. Assim, apenas foram mostrados os resultados para a taxa de repetição de 6 Hz. Outro cuidado necessário é verificar se há modificação nas características do filme durante as medidas. Para isto, medidas sequenciais em três regimes de intensidade diferentes (alta-baixa-alta) foram realizadas, para certificar que os filmes não alteram suas características com a incidência do laser usado durante a caracterização. As amostras contendo NPs de prata não puderam ser medidas através da Varredura-Z, devida à grande absorção óptica em 532 nm, devido a banda de RPS.

Da mesma forma, através dos resultados obtidos pela técnica da chave Kerr, em 800nm, foi obtido o valor do módulo do índice de refração não-linear $|n_2| = (10 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ dos filmes contendo NPs de ouro. O sinal simétrico obtido indica que a resposta da não-linearidade é $< 100\text{fs}$. Não foi possível medir a absorção não-linear do filme contendo NPs a partir da medida de transmissão óptica em função da intensidade do laser, o que indica que o valor de α_2 é menor do que 60 cm/GW , o limite de detecção do arranjo utilizado nos experimentos. Novamente, a não linearidade óptica observada deve-se à presença de NPs metálicas nestes filmes, já que a amostra que não continha NPs também não apresentou sinal não mensurável.

Há três possíveis contribuições para a susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ [163]:

- **Contribuição intrabanda $\chi_{intra}^{(3)}$:** envolve transições dentro da banda de condução s-p.
- **Contribuição interbanda $\chi_{inter}^{(3)}$:** envolve transições entre a banda d e a banda s-p.
- **Contribuição dos “hot-elétrons” ou “elétrons quentes” $\chi_{hot-elet}^{(3)}$**

Em 800nm espera-se que a contribuição predominante seja intrabandas, já que a energia dos fótons provenientes do laser (1,56 eV) não é alta o suficiente para induzir uma transição eletrônica ressonante entre a banda d e a banda de condução. De qualquer forma, transições não ressonantes não podem ser completamente excluídas. Já em 532nm, um grande número de elétrons é promovido para estados acima do nível de Fermi E_F , deixando estados desocupados abaixo de E_F . Com isto elétrons com distribuição de energias fora do equilíbrio são gerados e o tempo de termalização neste caso é menor do que 1 ps. A parte imaginária da contribuição dos “elétrons quentes” $Im\chi_{inter}^{(3)} > 0$, indicando a presença de um sinal de absorção óptica não linear positiva, como foi observado nos experimentos de Varredura-Z em 532nm.

Com os resultados obtidos pelas técnicas, foi possível fazer uma estimativa do indicador de mérito, $F=n_2/\alpha_2\lambda$. Quanto maior for o indicador F, melhor é o material

para aplicações em dispositivos fotônicos de chaveamento totalmente óptico [163]. Os indicadores de mérito calculados estão apresentados na Tabela 5.1 para filmes GP depositados por *sputtering-rf*, submetidos ou não a tratamentos térmicos após sua obtenção.

A partir da Tabela 5.1, é possível concluir que os filmes finos GP sem NPs metálicas que não sofreram tratamento térmico [163] apresentam uma susceptibilidade óptica não-linear muito maior do que o filmes sem NPs metálicas que foram submetidos a tratamento térmico após o processo de deposição, que sequer apresentaram sinal nas medidas de Varredura-Z e chave Kerr. Também se observa que a presença de NPs de ouro e prata nos filmes melhora a sua resposta não-linear nos dois comprimentos de onda estudados, quando comparados aos mesmos filmes sem NPs metálicas e que não sofreram tratamento térmico.

Observa-se na Tabela 5.1, que o Indicador de Mérito F aumentou na presença de NPs metálicas de ouro em 532 e 800nm.

Outro importante indicador de mérito $W = \Delta n / (\lambda \alpha_0)$ para o chaveamento totalmente óptico pode ser considerado, onde α_0 é o coeficiente de absorção linear e Δn é a máxima variação de índice de refração que pode ser induzida no material. Em 532nm, W é $\approx 0,22$ para o filme contendo NPs de ouro, considerando a intensidade do laser usada no experimento ($560\text{MW}/\text{cm}^2$) e $\alpha_0 = 2,7 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$. O valor de W necessário para aplicações em chaveamento óptico deve ser maior do que 0,27 [163]. Em 800nm, o valor do índice de refração não linear é muito menor do que em 532nm. Entretanto, o valor do coeficiente de absorção linear em 800nm também é duas ordens de grandeza menor do que em 532nm ($\alpha_0 = 1,8 \times 10^2 \text{cm}^{-1}$). Neste caso é possível obter um índice de mérito $W=0,3$ para o filme GP com NPs de ouro, já que é possível aumentar a intensidade do laser sem que ocorram danos ao filme.

É importante ressaltar que, se por um lado, baixos coeficientes de absorção não-lineares são desejáveis para a obtenção de chaves totalmente ópticas, por outro uma absorção não linear elevada, pode indicar que o material seja um promissor limitador óptico. No caso do filme GP dopado com ouro, a alta absorção não-linear em 532nm indica que o mesmo é um bom candidato para aplicações em limitadores

ópticos ultrarrápidos na região do visível; já o alto índice de refração não-linear em 800nm, aliado à baixa absorção óptica nessa região, torna os filmes adequados para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico.

Tabela 5.1 – Parâmetros não-lineares dos filmes estudados e resultados de outras referências para comparação do comportamento dos materiais.

Material	λ (nm)	Duração do pulso	n_2 (cm ² /W)	α_2 (cm/GW)	$n_2/\alpha_2\lambda$	Ref.
GP sem NPs e sem tratamento térmico	532	15 ps	$6,0 \times 10^{-12}$	1200	$9,4 \times 10^{-2}$	[14]
GP sem NPs e sem tratamento térmico	800	150 fs	$(2 \pm 1) \times 10^{-13}$	$(3 \pm 1) \times 10^3$	$8,3 \times 10^{-4}$	[164]
GP com NPs de ouro e tratado termicamente	532	80 ps	$(6 \pm 1) \times 10^{-10}$	$(1,7 \pm 0.3) \times 10^4$	$6,3 \times 10^{-1}$	Este Trabalho
GP com NPs de ouro e tratado termicamente	800	100 fs	$(10 \pm 2) \times 10^{-13}$	< 60	$> 2,1 \times 10^{-1}$	Este Trabalho

5.2 Filmes codopados com Er³⁺/Yb³⁺

Através da metodologia proposta e anteriormente apresentada (cf. Seção 3.2.2) foi possível obter filmes finos de germanato a partir da deposição simultânea com um alvo de germanato e outro de Yb₂O₃ e com “pellets” de Er₂O₃ posicionados na parte superior do alvo de Yb₂O₃. Foi possível observar a emissão nas regiões do visível e no infravermelho características dos íons de Er³⁺, para comprimento de onda de excitação de 980nm. A observação destas emissões indica que é viável a fabricação de guias de onda ativas baseadas em filmes germanatos que apresentem ganho óptica na região do infravermelho, na 3ª janela de comunicações.

As emissões observadas na região do visível para os filmes obtidos neste trabalho já haviam sido medidas em vidros com composições similares às do filme utilizado neste trabalho em trabalhos anteriores do grupo [38, 165, 166]. As emissões em 480, 523, 547, 660, 800 e 850nm correspondem a absorção de dois fótons provenientes do bombeamento e a emissão em 408nm é proveniente de um processo de absorção de três fótons, conforme está mostrado no diagrama de níveis do Er^{3+} e Yb^{3+} (Figura 5.1). Como foi observado na análise química por RBS e PIXE, a concentração de íons de itérbio muito maior do que a concentração de íons de érbio. Com isto, pode-se considerar que a excitação dos íons de érbio é predominantemente realizada por transferência de energia dos íons de itérbio para os íons de érbio. Isto é corroborado pelo fato do comprimento de onda da excitação estar em ressonância com a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , cuja força do oscilador é muito maior do que a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} [165]. A transferência de energia entre os íons de itérbio e érbio é dependente da concentração relativa dos íons de érbio e itérbio e dos tempos de vida que participam do processo de transferência de energia [165]. Neste caso, a alta concentração de itérbio colabora para uma transferência de energia eficiente dos íons de Yb^{3+} para os íons de Er^{3+} .

Figura 5.1 – Níveis de Energia do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e o processo de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} .

Quatro processos de transferência de energia predominantes podem participar no processo de conversão ascendente de frequências, como está mostrado na Figura 5.1 [165].

Os íons de Yb^{3+} são excitados do nível $^2F_{7/2}$ para o nível $^2F_{5/2}$ a partir do bombeamento em 980nm. A energia é então transferida para os íons de Er^{3+} , que são excitados do nível $^4I_{15/2}$ para o nível $^4I_{11/2}$. Um segundo evento de transferência de energia pode ocorrer, promovendo os íons de Er^{3+} do nível $^4I_{11/2}$ para o nível $^4F_{7/2}$. Transições não radiativas ocorrem a partir do nível $^4F_{7/2}$ para os próximos níveis de menor energia ($^2H_{11/2}$ e $^2S_{3/2}$) e originam as emissões nas regiões do verde e do vermelho, correspondentes às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Nota-se ainda que, além do decaimento não radiativo para o nível $^4F_{9/2}$ a partir do nível $^4S_{3/2}$, um evento de transferência de energia representado por (3) na Figura 5.1 pode ocorrer, promovendo os íons do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4F_{9/2}$. A emissão em 480nm é originada pela transição $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. As emissões em 800 e 850nm são provenientes das transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente. Já a emissão em 408nm pode ser provenientes de dois caminhos: 1) O nível $^4F_{9/2}$ é povoado a partir da transição não radiativa a partir do nível $^4F_{7/2}$. Em seguida, a transferência de energia (4) promove o íon de Er^{3+} para o nível $^2H_{9/2}$. 2) A partir da absorção de estado excitado correspondente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ seguida por uma transferência de energia, promovendo os íons de érbio para o nível $^2H_{9/2}$. A transição $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ origina a emissão em 408nm.

A emissão no infravermelho, centrada em 1530nm é proveniente da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Embora a absorção de estado excitado entre os íons de érbio possa ocorrer, os processos de transferência de energia devem ser predominantes, dada a alta concentração de íons de itérbio no filme.

Nota-se que a emissão relacionada à conversão ascendente sofreu aumento de superior a 700% para as emissões no violeta e azul, ~450% para a emissão em

520nm, ~300% na região em 550nm, ~280% na região centrada em 660nm e 500% para as emissões em 800 e 850nm. O aumento observado deve estar relacionado ao aumento do campo local nas vizinhanças das partículas metálicas no filme nanoestruturado de ouro depositado sobre a superfície do filme GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Também observa-se que as emissões nas regiões próximas à RPS do ouro foram muito mais afetadas do que emissão centrada em 1530nm, onde o aumento observado foi de apenas ~30%. Como a excitação foi feita para comprimentos de onda fora da RPS, os aumentos observados são, majoritariamente, decorrentes do aumento do campo local (Efeito Purcell) e não da transferência de energia das NPs metálicas para os íons de TR [3, 149].

Em trabalhos anteriores do grupo já havia sido observado o aumento da emissão luminescente para vidros de germanato contendo NPs metálicas e dopados apenas com íons de érbio [24] e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [38, 165, 166], mas contendo NPs metálicas de prata. Nas amostras preparadas com NPs de prata e dopadas apenas com íons de Er^{3+} , o aumento da emissão da conversão ascendente foi muito maior para as emissões na região do verde do que para as emissões na região do vermelho. Entretanto, nas amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, o aumento da luminescência na presença das NPs metálicas ocorreu em todo o intervalo de 400 a 900nm, sem que fosse verificado um aumento mais pronunciado em regiões específicas do espectro que estivesse mais próximas do RPS da prata, como no caso anterior. Este último resultado é bastante similar ao observado nesta tese e isto pode ser atribuído a influência combinada dos processos de transferência de energia entre os íons de Er^{3+} e Yb^{3+} e o aumento do campo local nas vizinhanças das NPs metálicas. A emissão em 1530nm, por outro lado, sofreu um aumento menor do que na região entre 400 e 900nm o que deve estar relacionado ao fato do comprimento de onda de emissão estar afastado do pico de RPS do ouro e o comprimento de onda de emissão. De fato, outros trabalhos apresentados na literatura já haviam mostrado que é possível obter aumento da luminescência da emissão centrada em 1530nm do Er^{3+} [167]. Este aumento também está relacionado ao aumento do campo local nas proximidades das NPs metálicas.

Os resultados relacionados aos tempos de vida dos decaimentos radiativos, por outro lado, não mostraram alteração significativa quando comparadas às

amostras com e sem o filme de ouro nanoestruturado (cf. Seção 4.2.2). Isto deve ter ocorrido devido à grande contribuição que as interações entre os íons de TR exercem sobre os tempos de vida radiativos. Quando a concentração de íons de TR é muito alta em uma matriz, processos de transferência de energia são facilitados. Nestes casos nota-se diminuição do tempo de vida observado experimentalmente [2, 3, 7].

Os tempos de vida teóricos para o érbio em uma matriz GP foram calculados em trabalhos anteriores do grupo, com a teoria de Judd-Ofelt [36]. A Tabela 5.2 mostra os tempos de vida teóricos e os obtidos neste trabalho para os filmes sem ouro. Observa-se que nas amostras produzidas neste trabalho, os tempos de vida observados experimentalmente são muito menores do que os tempos de vida calculados a partir da análise de Judd-Ofelt. Esta redução mostra que há uma contribuição importante das interações interiônicas. Isto ainda é corroborado pelo fato de ser necessário utilizar uma exponencial de segunda ordem para o ajuste das curvas de decaimento radiativo (em rigor, os decaimentos são melhor descritos pela teoria de Inokuti-Hirayama) [168].

Tabela 5.2 – Tabela comparativa de tempos de vida calculados teoricamente e obtidos experimentalmente em filmes com diferentes concentrações de íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Transição	Comprimento de onda (nm)	Tempo de vida calculado por Judd-Ofelt (μs)	Tempo de vida – filme com maior concentração de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (μs)	Tempo de vida – filme com menor concentração de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (μs)
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	670	410	$10,4 \pm 0,3$	48 ± 1
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	550	420	$8,6 \pm 0,8$	$27,2 \pm 0,9$
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	530	80	$7,8 \pm 0,3$	$45,3 \pm 0,1$

Amostras com menor quantidade de íons de TR foram produzidas, para verificar se a influência do filme metálico poderia ser observada, com menor contribuição das interações entre os íons de TR. Observando a Tabela 5.2, nota-se que o filme com menor concentração de íons de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresenta maiores tempos de vida, quando comparado à amostra com maior concentração de íons de

TR. Isto é mais um indicativo de que a interação entre os íons de TR é função de sua concentração no filme.

Para o filme obtido com menor concentração de íons de TR, também foi observada uma redução significativa do tempo de vida para a emissão em 660nm, quando foi adicionado o filme de ouro nanoestruturado sobre sua superfície. Esta redução de ~37,5% indica que há contribuição do filme nanoestruturado de ouro para o aumento das taxas radiativas dos íons de érbio. Isto deve ocorrer devido ao aumento do campo local nas proximidades nas NPs metálicas, confirmando a previsão de Purcell [3, 149].

Mais experimentos, que ficaram fora do escopo desta tese, poderiam ser realizados, como a produção de filmes com diferentes concentrações de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} ; os parâmetros de produção do filme nanoestruturado de ouro também podem ser alterados. Estas investigações adicionais teriam o objetivo de elucidar os processos de transferência de energia, bem como verificar a influência dos filmes metálicos nanoestruturados na emissão luminescente.

5.3 Caracterização dos guias de onda codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Tendo-se constatado a possibilidade de realizar a dopagem dos filmes GP a partir do processo de *sputtering*, foram produzidas guias de onda codopadas, seguindo as etapas de processo descritas anteriormente (cf. Seção 3.3). Dois tipos de guias foram produzidos: guias tipo *rib* e guias tipo pedestal. Para os guias tipo *rib*, foram usados diferentes processos de corrosão por plasma, com o objetivo de verificar a influência dos gases de processo e potência de RF na corrosão do filme GP. A taxa de corrosão obtida para as amostras que sofreram corrosão à 100 W com SF_6 foi $\sim 2,96\text{nm/min}$. Já para as amostras corroídas com a combinação de $\text{Ar}+\text{H}_2$ à 100 W, a taxa de corrosão foi $\sim 13,6\text{ nm/min}$. Concluiu-se assim que a utilização da combinação $\text{Ar}+\text{H}_2$ é mais eficiente para a fabricação de guias de onda pois permite profundidades de corrosão maiores. De qualquer forma, foi observado guiamento mesmo para os guias corroídos com SF_6 , onde a altura da corrosão foi de apenas $\sim 14\text{nm}$. Para o outro caso, a altura de corrosão foi de 70nm . Entretanto, tentativas foram feitas para obter diferentes guias a partir do processo de corrosão por plasma de SF_6 , através da variação no tempo de corrosão, entretanto, o processo não se mostrou reprodutivo. Por esse motivo, outras tentativas foram incluídas, que envolveram o uso de SF_6 , com outros parâmetros de processo, bem como o uso de SF_6 com Argônio, todas elas sem sucesso.

A qualidade dos guias obtidos pôde ser avaliada através das imagens de MEV. Foi observado que a amostra que sofreu corrosão com o plasma de SF_6 submetido a 50W de potência apresentou corrosão irregular, impedindo a formação da estrutura do guia de onda *rib*. Processo de retirada do fotorresiste após a corrosão por plasma também foi estudada. Verificou-se, no caso dos guias que sofreram corrosão com plasma de SF_6 , que a solução Microstrip foi eficiente na remoção do fotorresiste. Entretanto, para as amostras corroídas com plasma de $\text{Ar}+\text{H}_2$, o DMSO mostrou-se mais adequado. Cabe-se acrescentar que, em ambos os casos, verificou-se que a remoção de fotorresiste com plasma de O_2 não foi eficiente. Nestas amostras, o fotorresiste manteve-se sobre a superfície dos guias.

Os guias de onda tipo pedestal, obtidos a partir da corrosão por plasma do SiO_2 e posterior deposição do filme GP também foram obtidos. A rugosidade na região do guia foi inferior à 1,0nm. Contudo, as regiões adjacentes aos guias de onda apresentaram rugosidade superior à 80nm. Isto ocorre devido ao crescimento colunar do filme GP nas regiões externas ao guia, como mostram as micrografias obtidas por MEV (Figura 4.31). A principal causa para o crescimento colunar de filmes finos é a formação de “sombras” em superfícies irregulares [169]. Nos guias pedestal, a rugosidade da camada de óxido de SiO_2 é, portanto, determinante no processo de crescimento do filme que é depositado posteriormente. Percebe-se, assim, que nas regiões onde o SiO_2 estava protegido pela máscara de cromo, o filme de GP apresentou crescimento em camadas, ou Frank - Van der Merwe [170]. Entretanto, nas regiões desprotegidas, que foram atacadas pela plasma, provavelmente a rugosidade da camada de SiO_2 ficou muito elevada, contribuindo para crescimento colunar do filme GP nessas regiões.

A partir os guias pedestal e *rib* produzidas, foi possível obter as perdas por propagação em 633 nm e 1050 nm. As perdas na região do infravermelho apresentaram-se menores, provavelmente devido à ocorrência do espalhamento Rayleigh, que é mais intenso para os comprimentos de onda da luz visível [31, 102]. Os menores valores de perda por propagação obtidos foram da ordem de 1,0 dB/cm para os guias *rib* de maior largura, corroídos com plasma de $\text{Ar}+\text{H}_2$. Conforme foi dito anteriormente, valores ainda menores para as perdas por propagação poderiam ter sido obtidos, com uma otimização no controle de contaminantes e particulados durante as diversas etapas de processo necessárias para a obtenção dos guias. De forma a estabelecer comparação com resultados da literatura, a Tabela 5.3 apresenta valores de perdas por propagação para diversos tipos de guias de onda baseados em materiais vítreos contendo GeO_2 . A Figura 5.2 apresenta a nomenclatura utilizada na Tabela 5.3 para definir as dimensões dos guias.

Figura 5.2 – Estrutura utilizada na simulação dos guias de onda tipo “rib”.

Tabela 5.3 – Resultados de perdas por propagação para guias de onda de germanato encontrados na literatura.

Composições dos guias	Tipos de guia	Dimensões dos guias (μm)	Perdas por propagação (dB/cm)	Comprimentos de onda (nm)	Ref.
GeO ₂	planar	-	0,7	633	[171]
GeO ₂ -SiO ₂	planar	-	0,8	633	[172]
GeO ₂ -PbO-BaO-ZnO-K ₂ O	planar	-	2,1	633	[44]
Na ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -GeO ₂	rib	H _{core} : 0,4 h _{core} : 0,2 W _{core} : 12	0,48	1482	[94]
GeO ₂ /material orgânico	canal	H _{core} : 1,9 h _{core} : 1,9	2,5	1550	[88]
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	rib	H _{core} : 1,0 h _{core} : 0,014 W _{core} : 10	7,0	633	Este trabalho
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	rib	H _{core} : 1,0 h _{core} : 0,014 W _{core} : 10	5,0	1050	Este trabalho
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	rib	H _{core} : 1,6 h _{core} : 0,07 W _{core} : 10	5,0	633	Este trabalho
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	rib	H _{core} : 1,6 h _{core} : 0,07 W _{core} : 10	1,0	1050	Este trabalho
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	pedestal	H _{core} : 1,6 W _{core} : 10	10,0	633	Este trabalho
PbO-GeO ₂ codopadas com Er ³⁺ e Yb ³⁺	pedestal	H _{core} : 1,6 W _{core} : 10	2,5	1050	Este trabalho

A comparação entre os valores de perdas, deve-se considerar a geometria do guia bem como suas dimensões. Geralmente, guias que apresentam larguras menores possuem maiores perdas por espalhamento.

A máscara litográfica utilizada para os guias pedestais permitiu que guias de 1 a 100 μm fossem obtidas. De qualquer forma, em geral, os guias pedestais apresentaram maiores perdas do que os guias *rib*. Alta rugosidade foi observada na região externa aos guias, devido ao crescimento colunar do filme GP. Esta rugosidade pode contribuir para o aumento nas perdas por propagação nos guias pedestais. Desta forma, o processo de corrosão do SiO_2 , anterior à deposição do filme GP é bastante importante pois a introdução de rugosidade na superfície do SiO_2 contribui para que o crescimento do filme GP não seja homogêneo. Também é importante notar que a profundidade de corrosão da camada de SiO_2 e a espessura do filme GP são determinantes o comportamento do guia. Nos casos onde a espessura do filme GP foi muito superior à altura de corrosão do SiO_2 , as perdas por propagação encontradas foram maiores (Figura 4.47).

De qualquer forma, o guia pedestal apresenta uma grande vantagem em relação aos guias *rib*, já que os mesmos são definidos pela corrosão do filme de SiO_2 , antes da deposição do núcleo (filme GP) o que garante a reprodutibilidade e permite o uso de diferentes composições químicas que possam ser necessárias para a produção de novos guias de onda. Assim, não são necessárias etapas de processo adicionais, que além de consumir tempo, têm a desvantagem de acrescentar rugosidade lateral aos guias, proveniente do processo de corrosão. Os guias pedestais também são então interessantes para a pesquisa de novos materiais em guias de onda, sem haja a primeira necessidade de encontrar os parâmetros adequados, referentes às etapas de corrosão, à escolha do resiste e remoção do mesmo, para cada tipo de material. Nestes guias pedestais, por exemplo, o material a ser corroído será sempre SiO_2 , cujo processamento já é conhecido. De qualquer forma, mais estudos devem ser considerados, de forma a otimizar algumas características destes guias, como as referidas rugosidades.

Foi possível observar a distribuição de intensidades na saída dos guias *rib* e pedestal. Em geral, em guias com largura menor do que 7 μm ocorre guiamento monomodo, que foi corroborado pelas simulações com o software Selene.

Entretanto, ressalta-se que devido à limitação existente em nosso arranjo em relação ao ângulo de incidência do laser e a face de entrada do guia de onda a excitação de modos de ordens superiores não foi possível.

A partir das simulações dos modos fundamentais TE₀₀, foi possível calcular os fatores de sobreposição em 980 e 1530nm. Os fatores de sobreposição indicam como se dá o confinamento do feixe guiado. Se o confinamento não foi adequado nos guias de onda, grande parte do campo não excitará os íons de TR presentes nos guias e, portanto, menor ganho óptico será alcançado. Verificou-se que os guias de maior largura também apresentam bom confinamento e fatores de sobreposição mais próximos de 1. Guias com menor largura apresentam maiores perdas e menores fatores de sobreposição, como consequência do baixo confinamento da luz.

Os ganhos internos máximos obtidos nos guias codopados com Er³⁺/Yb³⁺ produzidos neste trabalho estão mostrados na Tabela 5.4. Os guias *rib* GPAR apresentaram ganho óptico máximo de 3,0dB/cm para um guia de 10 µm de largura. Já para os guias GPSF6, o ganho máximo que foi observado foi de ~1,0dB/cm para um guia de 4 µm de largura. Entre os guias *rib*, o guia GPAR apresentou o maior ganho, o que já era esperado, pois esses guias apresentaram menores perdas por propagação, em relação aos guias GPSF6. Para os guias tipo pedestal, o maior ganho foi obtido para guias com largura de 30 µm. Cabe ressaltar que nos guias tipo *rib*, as maiores larguras obtidas foram de 10 µm, em decorrência da máscara utilizada no processo de litografia.

Tabela 5.4 – Comparação dos guias de onda amplificadoras produzidos neste trabalho.

Guia	Largura do Guia (µm)	Potência no guia (mW)	Ganho interno (dB/cm)
GPSF6 (100W)	4	4,5	1,0
GPAR	10	32	3,0
GPAR	5	58	2,0
PEDESTAL	30	11	4,0

Simulações teóricas foram realizadas e valores de ganho máximo próximos aos experimentais foram encontrados. A simulação, entretanto, é muito sensível à concentração dos dopantes nos guias, que deve ser bem estimada para minimizar as diferenças entre os valores simulados e teóricos. Cabe lembrar ainda que existe a possibilidade de formação de clusters de TR, bem como uma distribuição não homogênea dos íons ao longo do guia de onda, não incluídas nas simulações. Nestes casos nem todos os íons de TR contribuem para os processos envolvidos na obtenção do ganho óptico [92]. Também é importante salientar que alguns parâmetros utilizados na simulação foram obtidos a partir de valores reportados na literatura, para guias de onda codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ semelhantes aos deste trabalho (C_{14} , C_{up} , C_{CR}) mas com outras composições, como vidros silicatos e fosfatos, por exemplo [116]. Isto também deve introduzir erros que podem aumentar as diferenças entre os valores de ganho obtidos experimentalmente e os obtidos a partir da teoria apresentada. Contudo, a completa caracterização do material ainda envolveria a fabricação de guias de onda com diferentes concentrações de íons de TR e ainda assim, alguns dos parâmetros utilizados na simulação são difíceis de ser obtidos experimentalmente. De qualquer forma, os erros introduzidos não foram significativos e não inviabilizaram a simulação teórica, pois as diferenças entre os parâmetros da composição utilizada neste trabalho e das observadas na literatura devem ter a mesma ordem de grandeza [116].

A simulação teórica do ganho óptico indicou a maneira através da qual o comprimento e largura do guia de onda amplificador influenciam o ganho óptico que pode ser obtido. O estudo teórico da influência da potência de bombeamento e de sinal no ganho óptico também foi apresentado. Com relação ao comprimento do guia, observou-se que o ganho óptico aumenta praticamente linearmente com o comprimento do guia até alcançar um valor máximo (Figura 4.56). A partir desse valor, o aumento no comprimento do guia de onda causará diminuição no valor do ganho observado. Isto ocorre porque à medida que o feixe de bombeamento se propaga no guia de onda, sua intensidade diminui, o que faz com que a inversão de população ao longo do comprimento do guia não seja uniforme. A partir do ponto em que a inversão de população deixa de ocorrer, o meio tenderá a absorver o sinal em 1530nm, a partir da transição dos íons de $\text{Er}^{3+} \ ^4I_{15/2} \rightarrow \ ^4I_{13/2}$, fazendo com que o

sinal que havia sido amplificado diminua de intensidade no interior do próprio guia devido à perda por absorção. Assim para guias longos, maior potência de bombeamento é necessária para que seja possível alcançar inversão de população ao longo de todo o comprimento do guia. Além disto, para cada potência de bombeamento há um comprimento ótimo do guia de onda para a obtenção do máximo valor de ganho.

Na simulação de guias de onda de diferentes larguras (Figura 4.55 (b)), notou-se que o guia de maior largura foi o que apresentou maior ganho. Isto também foi verificado experimentalmente nos guias GPAR de 10 e 5 μm . Este efeito era esperado, pois as perdas por propagação são maiores, conforme foi mostrado na Figura 4.48 e os fatores de sobreposição nos comprimentos de onda de sinal e bombeamento são menores nos guias de menor largura. É importante lembrar que nos experimentos realizados, uma fibra especial, com diâmetro de modo de 2 μm foi utilizada tanto na entrada, quanto na saída dos feixes de sinal e bombeamento. Com isso, os guias de menor largura apresentam menores perdas por acoplamento, já que suas dimensões são mais próximas da fibra utilizada para o acoplamento da luz na entrada e na saída dos guias (cf. Eq. (4.3)). Com menores perdas por acoplamento, a potência de bombeamento máxima no interior do guia de onda de menor largura é maior, possibilitando uma inversão de população também maior. Assim há um compromisso entre as dimensões do guia e a maneira como é realizado o acoplamento de luz, que geralmente é feito por meio de fibras ópticas externas. Na caracterização do ganho óptico, o acoplamento entre os guias de onda e as fibras ópticas de entrada e saída deve ser tal que permita que grandes perdas por inserção não prejudiquem a análise. Além das dimensões do guia e das fibras de acoplamento, a qualidade das superfícies após a clivagem também é importante, pois pequenas irregularidades podem aumentar bastante as perdas por acoplamento, o que pode inviabilizar a obtenção de ganho. A realização de um polimento nas bordas da lâmina pode diminuir esse tipo de problema [113]. Há estudos na literatura apresentando outras maneiras de realizar o acoplamento entre guias de onda e fibras ópticas, dada a sua importância para praticamente todos os dispositivos utilizados em óptica integrada. Neste trabalho, a opção por um guia do tipo “*lensed tip*” monomodo foi feita tanto para a inserção quanto para a captura do sinal de saída do guia. Com estes guias, a entrada de luz espalhada no sistema de

detecção é bastante minimizada, mas por outro lado, sua utilização aumenta o compromisso com o alinhamento do sistema que fica bastante sensível a vibrações mecânicas.

Nos guias pedestais, observou-se que foram os guias com largura de 30 μm que apresentaram o maior ganho. Mesmo assim, os outros guias, de maior largura apresentaram comportamento bastante similar (Figura 4.54); apenas o ganho máximo variou entre os guias, aumentando para guias de largura gradativamente menores. Nestes guias, a perda por propagação para guias com largura maior de que $\sim 20 \mu\text{m}$ é aproximadamente constante (Figura 4.48). Também observa-se que os fatores de sobreposição para guias de maior largura não variam significativamente para guias com largura superior a $\sim 9 \mu\text{m}$. Assim, para os guias pedestais, apenas as perdas por acoplamento devem variar entre os diferentes guias de onda. Neste caso, os guias de menor largura apresentam maior ganho óptico, já que menores perdas por acoplamento permitem maior potência de bombeamento no interior do guia e, com isso, maior inversão de população, como já foi dito anteriormente.

Com relação da influência da variação da potência de bombeamento no ganho óptico, observa-se que para baixos valores de potência, o ganho é negativo, ou seja, o aumento da intensidade do sinal não é suficientemente elevado para superar as perdas por propagação. Assim, há um limiar de potência de bombeamento que deve ser fornecido, para que seja observado, de fato, a amplificação do sinal. O limiar de potência de bombeamento é maior em guias de maior comprimento, pois para que haja ganho é preciso superar as perdas por propagação e absorção do sinal ao longo do guia de onda.

A simulação da influência do ganho em função da potência do sinal (Figura 4.57) mostrou que para baixas potências de sinal, o ganho se mantém constante. Contudo, a medida que a potência de sinal aumenta, observa-se uma rápida diminuição no valor do ganho. Esta é a saturação para sinais de alta potência e ocorre devido a maior a possibilidade de ocorrer absorção estimulada no comprimento de onda do sinal. Com isto, a inversão de população ao longo do guia de onda é dominada pela potência de sinal e a competição entre emissão e absorção estimulada desfavorece a inversão de população. Como consequência, o

ganho óptico diminui. Foram realizados experimentos para verificar a influência da potência de sinal. Contudo, não foi observada variação significativa no valor do ganho, pois a máxima potência de sinal disponível era de $\sim 150 \mu\text{W}$, muito menor do que o necessário para verificar a saturação do ganho.

A Tabela 5.5 mostra uma comparação de diversos parâmetros de amplificadores ópticos dopados com érbio e, em alguns casos, codopados com itérbio.

É importante salientar que a apresentação dos dados de ganho nas diversas publicações podem ser realizadas de diferentes formas. Em alguns casos as perdas por acoplamento são desconsideradas e apenas as perdas por propagação são subtraídas [92]. Outras publicações ainda consideram tanto as perdas por propagação quanto as perdas por absorção relacionada aos íons de Er^{3+} [12]. Esses motivos tornam a comparação dos resultados apresentados neste trabalho com outros guias difícil. Em geral, considera-se que o ganho interno está relacionado com o material do guia e concentração de íons de TR [12, 116]. A consideração das perdas por acoplamento pode ser realizada, mas na maioria dos casos, esse tipo de perda pode ser otimizado, seja com a utilização de coberturas anti-reflexivas, tanto nas fibras de acoplamento quanto nas entradas dos guias [133] ou com o polimento lateral dos guias [116]. Assim, o ganho interno reflete melhor as características do material, que é o objeto de estudo neste trabalho.

Comparando os valores de ganho obtidos neste trabalho com um resultado recente de amplificadores ópticos produzidos com TeO_2 [133], verifica-se que as amostras produzidas neste trabalho apresentam um ganho pouco inferior ao do referido material. Entretanto, salienta-se que a concentração de íons de érbio naquele caso foi em torno de sete vezes maior do que a empregada neste trabalho e, mesmo assim, foi necessário uma potência de bombeamento 1 ordem de grandeza superior para obter um ganho equivalente de $2,8 \text{ dB/cm}$. Outro amplificador óptico, baseado em germanato, também já foi publicado [173], mas com um ganho menor para potência de bombeamento equivalente a que foi empregada no presente estudo. Com relação à publicação mais recente, guias *rib* produzidos a partir de Ta_2O_3 dopados com Er^{3+} foram apresentados [12]. Esses guias apresentam alto índice de refração (2,1) e resultados de ganho pouco superiores aos que foram

obtidos nos guias GP, para potências de bombeamento semelhantes. Entretanto, na referida publicação, uma quantidade maior de érbio foi empregada para a obtenção do ganho óptico, o que pode ter contribuído naquele caso, para o maior valor de ganho apresentado.

Guias de onda amplificadoras baseadas em SiO_2 codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ também foram apresentadas recentemente [92]. Esses guias apresentam alto ganho óptico. Entretanto, a alta perda por propagação apresentada (8,1 dB/cm) contribuiu para que o ganho, mesmo alto, não fosse suficiente para superar as perdas no guia de onda.

Um dos melhores amplificadores ópticos baseados em filmes finos fosfatos foi apresentada por Kik et al [84]. Para potência de bombeamento equivalente à empregada no presente trabalho, o ganho interno apresentado foi de 4,1 dB/cm. Este resultado provavelmente está relacionado à alta concentração de érbio empregada, que foi cerca de 12 vezes superior a utilizada neste trabalho. Isso leva a concluir que nos guias GP, o ganho óptico apresentado poderia ainda ser maior, se maior concentração de érbio for utilizada.

Cabe acrescentar que os resultados referentes à sílica e ao fosfato apresentados na Tabela 5.5 são de materiais com menores índices de refração ($\sim 1,5$). Em geral esses materiais também apresentam alta energia de fônons ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$), o que limita a aplicação na região do visível do espectro.

No caso dos germanatos, tais limitações não acontecem o que pode permitir, no futuro, seu emprego em amplificadores para a região do visível. Ainda, o alto índice de refração, proporcionado pela presença dos metais pesados, permite aplicações em dispositivos ópticos ultrarrápidos, por exemplo, dada sua alta susceptibilidade óptica não-linear. Além disso, esses guias podem apresentar maior confinamento do feixe no guia, proporcionando maior interação com os íons de TR presentes no material [116].

De qualquer forma, observa-se que os guias apresentados neste trabalho podem apresentar altos ganhos, mesmo com baixas potências de bombeamento. Cabe ainda acrescentar que os resultados de ganho obtidos neste trabalho poderiam ser otimizados com alterações forma como acoplamento é realizado. Isto

poderia ser feito por meio da utilização de fibras ópticas com diâmetro de modo semelhante ao diâmetro de modo do guia de onda e polimento das faces de entrada e saída dos guias de onda.

Tabela 5.5 – Resultados de diversos guias de onda amplificadoras encontrados na literatura. As correções para o cálculo de ganho podem incluir as perdas por propagação (PP), perdas por absorção (PA) ou não apresentar correções. Para o cálculo da eficiência do ganho, sempre são utilizados os valores de Ganho corrigidos, quando fornecidos.

Referência	[84]	[133]	[173]	[92]	[12]	Este Trabalho	Este Trabalho
Material	P ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-La ₂ O ₃ dopado com Er ³⁺	TeO ₂ dopado com Er ³⁺	Zn ₂ Si _{0,5} Ge _{0,5} O ₄ dopado com Er ³⁺	Er _{0,1} Yb _{1,9} SiO ₅	Ta ₂ O ₃ dopado com Er ³⁺	PbO-GeO ₂ codopado com Er ³⁺ /Yb ³⁺	PbO-GeO ₂ codopado com Er ³⁺ /Yb ³⁺
Geometria do guia de onda	"Strip-loaded"	rib	canal	"Strip-loaded"	rib	rib	pedestal
Concentração de érbio (10 ²⁰ cm ⁻³)	5,3	2,2	0,8	--	2,7	0,3	0,3
Concentração de itérbio (10 ²⁰ cm ⁻³)	--	--	--	--	--	20,0	20,0
Ganho interno (dB/cm)	4,1	2,8	0,40	7,05 (-0,82)*	2,25	3,0 (1,57)*	4,0 (1,73)*
Considerações sobre o cálculo da ganho	Com correções (PP, PA)	Sem correções	Com correções (PP, PA)	Sem e com* correções (PP)	Com correções (PP, PA)	Sem e com* correções (PP, PA)	Sem e com* correções (PP, PA)
Potência de bombeamento dentro do guia (mW)	21	200	30	~ 62	20	32	11
Eficiência de ganho – Ganho / potência de bombeamento (dB.cm ⁻¹ .mW ⁻¹)	0,20	1,4x10 ⁻²	1,32x10 ⁻²	-1,7 x10 ⁻²	0,11	4,9x10 ⁻²	0,16
Comprimento de onda de bombeamento (nm)	983	1480	974	1480	977	980	980

Como foi dito anteriormente, outras caracterizações que estavam fora do escopo desta tese poderiam ser realizadas, a fim de encontrar os valores corretos das contribuições da conversão ascendente e transferência de energia entre os íons de érbio e itérbio. De qualquer maneira, o modelo utilizado pode ser aplicado para prever o comportamento da amplificação em guias de onda codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Outros estudos pertinentes ainda poderiam ser realizados, como a dependência do ganho com a polarização, a obtenção do espectro de ganho para sinais de diferentes comprimentos de onda e a determinação da largura de banda na qual os guias amplificadores estudados neste trabalho podem operar. Ainda assim, os resultados que foram mostrados indicam que estes filmes são promissores e podem ser aplicados como dispositivos amplificadores ópticos na região de 1530nm.

Nas medidas de guiamento feitas nos guias onde o filme nanoestruturado de ouro foi depositado, somente o guia GPAR apresentou guiamento, e somente na região do infravermelho. O guia pedestal nanoestruturado não apresentou guiamento de luz nos comprimentos de onda do visível e infravermelho. Isto está de acordo com recentes estudos realizados sobre as características da propagação dos plasmons-polártons de superfície em guias de onda que suportam a propagação de plasmons de superfície de longo alcance, baseados na estrutura dielétrico – metal – dielétrico [141]. Nestes guias, o comprimento de propagação (distância na qual a energia da onda diminui por um fator igual a e) tende a zero quando a frequência óptica é igual à frequência de RPS. Isto ocorre pois a energia flui em direções diferentes no metal e no dielétrico devido ao fato da constante dielétrica do metal ser negativa e a constante dielétrica do dielétrico ser positiva [141]. Além disso há a dissipação ôhmica, que está presente em todas as frequências, limitando o comprimento de propagação nestes guias [140, 141]. No caso do guia GPAR, a banda de RPS encontra-se centrada em $\sim 500\text{nm}$. Assim, em 633nm, o comprimento de propagação deve ser muito menor do que em 1050nm, o que foi comprovado experimentalmente, o que justifica as menores perdas por propagação na região infravermelho.

No caso do guia pedestal, a alta rugosidade apresentada pelo filme, na parte exterior ao guia de onda pode ter atuado como pequenos sítios onde o ouro se acumulou, formando agregados que apresentam alta absorção óptica em todo os

espectro visível e infravermelho. A larga banda de RPS (Figura 4.18) pode ter prejudicado o guiamento em todo espectro.

Nas imagens de distribuição de intensidades de campo próximo dos guias GPAR nota-se que ocorre uma deformação que está relacionada aos “*leaky modes*” (modos vazantes). Isto ocorre pois o ouro apresenta maior índice de refração, fazendo com que a luz se propague na região da interface filme GP / filme ouro. Ao realizar as medidas de ganho, também observou-se maior facilidade no alinhamento e acoplamento da luz, mesmo em guias que geralmente não apresentam bom guiamento, como no caso do guia de 2 μm de largura, por exemplo. De fato, foi observada propagação da luz mesmo nas regiões onde não havia guias definidas. Este efeito pode estar relacionado ao acoplamento de luz no filme metálico e a subsequente propagação dos plasmons-polárítons de superfície.

Ao medir o ganho interno, foi possível obter $\sim 4,3$ dB/cm para um guia *rib* GPAR de 4 μm , com nanoestruturas de ouro. Este valor foi o maior ganho obtido durante as caracterizações dos guias estudados com nanoestruturas de ouro. Este ganho é $\sim 100\%$ maior do que o ganho obtido por um guia com 5 μm . O fato do guia de 4 μm ter apresentado o melhor resultado não era esperado, inicialmente, já que a perda por propagação nestes guias são maiores do que nos guias de maior largura. O ganho óptico foi medido em outros guias de 4 μm , na mesma lâmina, para verificar a reprodutibilidade do resultado, o que foi comprovado. A Figura 4.59 mostra resultados que correspondem à diferentes guias de 4 μm de largura que se encontravam sobre o mesmo substrato.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para o melhor desempenho dos guias de 4 μm , com nanoestruturas de ouro, no que se refere ao ganho óptico:

- A RPS depende do tamanho médio e da forma das NPs metálicas depositadas. Além disso, a formação de agregados pode deslocar a RPS para o comprimentos de onda maiores. Nos guias muito maiores do que 4 μm , a maior área pode contribuir para a formação de aglomerados maiores, o que poderia comprometer o guiamento na região do bombeamento (980nm) e limitar o ganho nos guias de maior

largura. A distribuição das NPs metálicas em cada um dos guias poderia ser verificada com uma análise de AFM, por exemplo;

- A fibra utilizada para acoplamento da luz em diâmetro de modo de $2\mu\text{m}$, que possibilita menor perda de acoplamento para os guias menores; isso torna possível maior potência de bombeamento no interior do guia, o que pode levar a obtenção de maior ganho óptico.

O aumento observado no ganho óptico também deve estar relacionado com o aumento da luminescência no infravermelho, na presença de NPs metálicas, conforme está mostrado na Figura 4.19. De fato, a observação de que há influência plasmônica na emissão do infravermelho do érbio já foi reportada anteriormente [167, 174].

A Figura 5.3 ilustra o guia de onda com o filme nanoestruturado de ouro depositado sobre a superfície do guia do onda, onde observa-se que a espessura total do filme GP é de $1,6\mu\text{m}$. A espessura do filme nanoestruturado de ouro, medido por AFM foi de $\sim 10\text{ nm}$. A imagem de AFM Figura 4.60 mostra que o filme de ouro obtido apresenta estrutura de pequenas ilhas, conforme o mecanismo de crescimento Volmer-Weber para filmes finos [169, 170]. O diâmetro médio de cada ilha é $\sim 20\text{ nm}$. Estudos anteriores já mostraram que a distância entre os íons de TR e as NPs metálicas para que haja aumento na emissão luminescente não deve ser superior a 20 nm [3, 7]. Estudos recentes em filmes dopados com íons de TR e filmes de prata mostraram que a distância ideal para que o aumento da luminescência é de $\sim 15\text{ nm}$ [150]. Distâncias muito pequenas entre íons e NPs metálicas favorecem o “*quenching*” por transferência de energia dos emissores para o metal conforme já explicado anteriormente [3, 7, 150].

Com isto, é possível distinguir duas regiões no guia de onda: uma região que sofrerá a influência do filme nanoestruturado e outra região que está fora do “campo de atuação” das NPs metálicas, já que a distância entre o filme nanoestruturado de ouro e os íons de TR é superior a $20\mu\text{m}$. Fazendo a razão entre as espessuras do filme sob influência das NPs metálicas e a espessura do filme fora da região sob influência, nota-se que apenas 1,27% do filme GP está sob influência maior do filme nanoestruturado. Há ainda a possibilidade de ocorrência de difusão de ouro para o filme GP, mas ela deve ser pequena, devido ao grande peso atômico do ouro. Ainda

assim, foi observado aumento na luminescência do Er^{3+} , tanto na região do visível, como no infravermelho e no ganho óptico em 1530nm. O aumento do ganho óptico, muito provavelmente, está relacionado com o aumento do campo local, principalmente na interface entre o filme nanoestruturado de ouro e o filme GP, pois a frequência de excitação não estava em ressonância com a frequência dos plasmons superficiais de ouro. A facilidade em acoplar a luz aos guias foi maior na presença das nanoestruturas de ouro, o que possibilitou que fosse obtido ganho em diversos guias que na ausência das NPs de ouro não apresentaram ganho. Salienta-se que para a obtenção do ganho óptico, cada guia foi medida diversas vezes, para que se pudesse verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os melhores resultados de acoplamento e guiamento obtidos devem estar relacionados com o fato da maior parte do campo estar confinado na região do filme GP e não na interface com o filme de ouro, o que poderia introduzir grandes perdas devido à dissipação ôhmica no ouro [17, 140, 141].

Figura 5.3 – Ilustração do guia de onda GP codopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ após a deposição do filme nanoestruturado de ouro.

Este resultado inédito indica que o ouro pode ser usado em guias dielétricas para melhorar a qualidade do guiamento óptico e as características de ganho. As condições do filme de ouro para que a influência na luminescência e no ganho dos guias amplificadores seja otimizada ainda deve ser mais investigada; mudanças ainda poderiam ser realizadas na espessura do filme GP, de forma a caracterizar o comportamento destes guias quando na presença de maior concentração de íons de TR que estejam sob influência direta do filme nanoestruturado de ouro. Outras estruturas poderiam ser empregadas, também. A utilização de uma estrutura simétrica, como por exemplo formada pela estrutura filme GP / ouro / filme GP poderia apresentar melhores resultados com relação ao comprimento de propagação do que a estrutura assimétrica ar / ouro / filme GP, utilizada neste trabalho, como estudos anteriores já apontaram [141]. Além disso, novas aplicações considerando não apenas a luminescência, mas também o aumento da susceptibilidade óptica não linear também podem ser realizadas. De qualquer forma, foi possível obter guias nos quais a presença de NPs de ouro alteraram, de maneira significativa o guiamento na região do infravermelho próximo, causando alteração nos perfil dos modos guiados, possibilidade de guiamento de luz e regiões que não apresentavam guiamento na ausência das NPs de ouro e o ganho óptico na região da banda C.

5.4 Guias obtidos por escrita direta por laser de fs

O padrão de campo-próximo obtido pelo acoplamento do feixe do laser de 632nm (Figura 4.61) mostrou que o perfil do modo guiado nos guias de onda é elíptico. Isto se deve ao astigmatismo inerente do feixe do laser de femtosegundos e do comprimento estendido de Rayleigh no ponto focal. Existem técnicas reportadas na literatura, como o *“slit-beam shaping”* ou utilização de lentes cilíndricas [119, 175] que poderiam ser empregadas no futuro para evitar a assimetria no perfil de modos.

Como mencionado anteriormente, a partir do padrão de campo próximo foi calculada a mudança do índice de refração (Δn) de aproximadamente 6×10^{-3} , em 633nm (cf. seção 4.3.3). Este valor está bem próximo ao de uma fibra óptica monomodo padrão (5.5×10^{-3}), favorecendo a produção de dispositivos de óptica integrada que podem ser acoplados com fibras ópticas com baixas perdas por acoplamento. Valores semelhantes para a mudança de índice de refração também foram reportadas anteriormente [176], demonstrando que a mudança de índice fotoinduzida baseia-se no mesmo mecanismo físico, onde a energia do laser de escrita é suficiente para induzir um aumento na temperatura localizada ($\sim 10^6$ K em alguns ps). Este aumento da temperatura induzido pelo laser em um volume constante, pode gerar pressões locais da ordem de centenas de GPa [176], suficientes para comprimir o material na vizinhança e/ou gerar grande stress residual, que por sua vez gera um aumento permanente e não isotrópico do índice de refração ($\geq 10^{-3}$) nas vizinhanças da região exposta ao feixe de escrita.

Também é possível observar que a mudança fotoinduzida do índice de refração, relacionado ao padrão de campo próximo se estende, aproximadamente, pela mesma área que o feixe de escrita, indicando a ausência de difusão térmica [73]. Isto é corroborado pela baixa taxa de repetição (1 kHz) usada durante o experimento [73, 81], comprovando o regime de escrita não térmico. A composição do vidro utilizada neste trabalho também se mostrou bastante eficiente para a fabricação de estruturas fotônicas, pois, em oposição a outros métodos de escrita [81-83], é necessária apenas uma varredura para a fabricação de guias, reduzindo o tempo de processo pela metade.

O ganho interno dos guias de onda ativos, apresentado nas Figura 4.62, Figura 4.63 e Figura 4.64 foi determinada utilizando a expressão seguinte:

$$G \text{ [dB/cm]} = \frac{10 \times \log \left(\frac{P_{\text{ASE+signal}} - P_{\text{ASE}}}{P_{\text{signal}}} \right)}{d} \quad (5.1)$$

onde P_{ASE} representa a potência da emissão estimulada amplificada (ASE), quando apenas o laser de bombeamento em 980nm está acoplada na guia de onda; P_{signal} representa a potência do sinal de prova; $P_{\text{ASE+signal}}$ representa a soma da potência de ASE e do sinal de prova e d é o comprimento total da guia.

O maior ganho interno foi obtido para um sinal de entrada de 1535nm, no meio da banda C. Neste caso, foi observado um ganho interno de 2,7 dB/cm para uma guia escrita com um feixe de fs, com potência média de 5mW, utilizando uma velocidade de varredura de 0,05 mm/s. Além disso, foi observado um ganho interno em toda a banda C+L. A Figura 4.63 mostra que o ganho interno é maximizado para valores mais baixos de velocidade de varredura e energia do feixe de escrita. Para uma potência do feixe de escrita de 5mW, o ganho interno mostra um decréscimo com o aumento da velocidade de varredura; para 10mW, esta tendência ainda é observada, mas para a velocidade de varredura de 0,5mm/s há um aumento gradual no valor do ganho interno. Isto pode ser atribuído a possíveis heterogeneidades no interior do vidro, como uma variação da concentração de íons de Er^{3+} ao longo da amostra. Outra possível explicação deste comportamento pode ser atribuída a pequenas variações na seção transversal da guia de onda, dependendo da velocidade de varredura, o que produz uma área efetiva diferente. Uma investigação mais detalhada poderia ser feita através da escrita de várias guias de onda com a mesma velocidade de varredura, de forma a elucidar a reprodutibilidade do processo, além de dar uma ideia da homogeneidade do vidro.

O ganho interno em função da potência de bombeamento em 1535nm é apresentado na Figura 4.64. O ganho obtido sob uma potência de bombeamento de 250mW foi de 2.7dB/cm para uma velocidade de varredura de 0,05 mm/s e 5 μ J de energia de pulso de escrita. Não foi observado uma saturação do ganho, indicando que o ganho obtido poderia ser maior se a potência de bombeamento fosse maior. Uma comparação da performance do ganho com os melhores resultados apresentados na literatura não é trivial, devido a variedade de possíveis arranjos utilizados na medida de ganho interno e suas características específicas. Por exemplo, a Ref. [73] apresenta um ganho interno de 7dB para um vidro fosfato de 2,2 cm de comprimento, caracterizada em um arranjo com esquema de bombeamento bidirecional, com potências de bombeamento superiores a ~500mW.

Neste trabalho, nossa potência máxima de bombeamento foi ~250mW. Entretanto, um ajuste linear dos dados apresentados na Figura 4.64 indica que um ganho interno de ~ 5dB/cm seria possível, o que estaria bem próximos dos valores de ganho internos mais altos apresentados para vidros de fosfato (~3,2 dB/cm) [73].

Além disso, um desempenho ainda melhor poderia ser obtido codopando o vidro com íons de Yb^{3+} . A Tabela 5.6 apresenta alguns dos resultados de ganho interno mais recentes obtidos na literatura comparados com os guias obtidos por escrita com laser de fs nesta tese.

Tabela 5.6 – Ganho interno para diversos guias amplificadores obtidos por escrita direta por laser de fs.

Material	Potência de Bombeamento	Ganho Interno (dB/cm)	Referência
Vidro fosfato (Kigre Inc.)	240	1,82	[177]
Vidro fosfato (Kigre Inc.)	500	3,20	[73]
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$	220	0,35	[64]
Vidro silicato	200	2,00	[68]
$\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$	500*	5,00*	Este Trabalho

As guias de onda que apresentaram menores perdas por propagação e maiores mudanças no índice de refração são aquelas que produziram os maiores valores de ganho interno. Isto pode ser atribuído à redução de perdas por “micro-curvaturas”, induzidas por vibrações mecânicas durante o processo de escrita. As perdas por micro-curvaturas são proporcionais a Δn^{-3} [64]. Como consequência, as guias de onda que apresentam maiores mudanças no índice de refração são as que apresentam menores valores de perdas por “micro-curvaturas”, exibindo portanto maior eficiência de bombeamento [64, 176].

6 Conclusões

Neste trabalho foi possível desenvolver a metodologia para a produção de filmes finos GP de boa qualidade, contendo NPs de ouro e prata. Verificou-se que é possível obter alta transmitância para os filmes depositados sem NPs metálicas após um tratamento térmico adequado. A técnica de deposição por *co-sputtering* também provou ser adequada para a preparação de filmes finos nanoestruturados. Dependendo da potência utilizada na preparação dos filmes finos, concentrações superiores a 20% em peso de prata foram obtidas, algo que seria muito difícil de conseguir em vidros pelas técnicas convencionais (fusão e resfriamento rápido, por exemplo). Filmes finos contendo NPs metálicas cujos tamanhos variaram de 2,2 nm a clusters micrométricos foram obtidas, dependendo das condições de processo utilizadas durante a deposição e da temperatura e tempo de tratamento térmico. Os espectros de absorção dos filmes finos também se mostraram adequados para estimar a distribuição de tamanho das NPs metálicas nos filmes, uma vez que as observações realizadas nestes espectros ficaram consistentes com a distribuição de tamanhos obtida por MET. Portanto, a fabricação de filmes finos nanoestruturados foi realizada e os resultados mostraram que as propriedades ópticas podem ser modificadas por uma escolha criteriosa dos parâmetros utilizados durante o processo de deposição e pelos tratamentos térmicos posteriores.

Os resultados obtidos pelas técnicas de Varredura-Z e chave Kerr também revelaram que a presença das NPs metálicas nos filmes finos contribui para a resposta óptica não-linear ultrarrápida dos filmes e aumentou significativamente a susceptibilidade óptica não linear na região do visível e infravermelho próximo. A alta absorção não-linear em 532nm indica que material é adequado para aplicações em limitadores ópticos em regime de picossegundos na região do visível. Já em 800nm, o índice de refração não-linear em 800nm para os filmes GP com ouro após tratamento térmico foi duas ordens de grandeza superior ao do filme GP sem NPs metálicas. A absorção não linear do filme GP contendo NPs de ouro ficou abaixo do limite de detecção do arranjo experimental ($\alpha_2 < 60 \text{ cm/GW}$). Os indicadores de mérito para aplicações em dispositivos de chaveamento totalmente óptico também foram favorecidos pela presença de NPs metálicas, o que os torna adequados para

aplicações em dispositivos fotônicos ultrarrápidos de chaveamento totalmente óptico.

Através da técnica de *co-sputtering*, também foi possível produzir filmes finos dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} . A incorporação nos filmes finos na forma trivalente foi comprovada pela emissão característica dos íons de Er^{3+} nas regiões do visível e infravermelho próximo. A presença do filme de ouro nanoestruturado sobre a superfície do filme promoveu o aumento das emissões no visível e infravermelho próximo. O aumento está associado ao aumento do campo local nas vizinhanças das NPs metálicas, influenciando as emissões dos íons de TR. Esta influência foi maior para os comprimentos de onda no visível, dada a sua proximidade com a banda de RPS. A alta concentração de íons de TR interferiu nas medidas de tempo de vida radiativo. Verificou-se tempos de vida maiores para os filmes que apresentavam menor concentração de íons de TR, devido à menor interação entre os íons. De qualquer forma, foi possível verificar nos filmes com menor concentração de íons de TR, que a presença do filme nanoestruturado de ouro causou redução superior a 37% no tempo de vida radiativo em relação aos filmes sem NPs metálicas. A diminuição do tempo de vida indica que ocorreu aumento das taxas radiativas devido à presença das NPs metálicas conforme previsto na literatura.

Foi desenvolvida a metodologia para a produção de guias de onda *rib* e pedestais a partir de filmes GP codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , por meio de diversas etapas de processo que compreendem litografia óptica e corrosão por plasma. As perdas por propagação observadas foram maiores na região do visível, em todos os guias. O valor de perda aumentou para guias de menor largura, como esperado. Os padrões de campo próximo foram obtidos em 632,8 e 1050nm. Concluiu-se que os guias de maior largura são multimodos, ao passo que guias de onda com larguras menores do que $\sim 8\mu\text{m}$ mostraram-se monomodos. Entretanto mesmo os guias com menor largura podem ser multimodos, considerando que modos de ordem superior não puderam ser excitados, devido às limitações do arranjo utilizado, anteriormente mencionadas. A partir da simulação dos perfis de campo próximo em 980 e 1530nm, foi possível obter os fatores de sobreposição dos guias de onda. Verificou-se que os guias de maior largura apresentam maior confinamento do feixe e, com isso, maiores fatores de sobreposição.

A amplificação óptica foi determinada para guias de onda *rib* e pedestal, e foi obtido um valor de ganho interno máximo de $\sim 4,0$ dB/cm para um guia tipo pedestal de $30\mu\text{m}$ de largura e $\sim 3,0$ dB/cm para o Guia do tipo *rib* GPAR com $10\mu\text{m}$ de largura. Cabe acrescentar que não há na literatura estudos a respeito do uso de guias pedestal para aplicações em amplificadores ópticos. Todos os estudos existentes tratam de guias passivos. Cabe ainda ressaltar que uma outra contribuição do trabalho consistiu no desenvolvimento de um algoritmo para a simulação do ganho óptico a partir das características dos guias de onda, que envolvem parâmetros relacionados com a geometria dos guias, concentração de íons de TR e parâmetros espectroscópicos, como tempo de decaimento radiativo dos níveis envolvidos e seções de choque de emissão e excitação. A aplicação do modelo de seis níveis para o cálculo teórico do ganho em guias amplificadoras apresentou resultados similares aos encontrados experimentalmente e também mostraram-se coerentes com outras publicações na literatura, apresentando-se então, um modelo adequado para o projeto de guias de onda amplificadoras. Ainda, amplificadores ópticos baseados em guias de onda multimodos, como as que foram observadas neste trabalho, podem apresentar vantagens, como menores perdas por inserção.

Verificou-se que a adição do filme nanoestruturado de ouro sobre a superfície dos guias influencia a luminescência dos íons de TR e o ganho interno máximo que pode ser obtido. Nos guias pedestal a presença de ouro causou diminuição na luminescência dos íons de érbio. Observou-se ainda que não ocorreu guiamento na região do visível em nenhum dos guias com nanoestruturas de ouro, em decorrência da intensa absorção na região da banda de RPS e à compensação dos fluxos de energia eletromagnética no metal e no filme GP. No guia GPAR, foi observado aumento da luminescência e do ganho óptico máximo em 1530nm , superior a 100% quando comparado a um guia de dimensões semelhantes. Ainda observou-se maior facilidade no acoplamento de luz, na região do infravermelho próximo, em regiões da amostra que não apresentavam guiamento sem o filme de ouro. Os efeitos observados estão relacionados com o aumento do campo local na região de interface entre o filme de ouro e o filme GP. A alteração observada dos perfis de campo próximo sugere que parte da luz é guiada na interface, indicando que o filme

nanoestruturado também participa do guiamento, através do acoplamento da luz aos plasmons de superfície. Cabe acrescentar que não há estudos na literatura referentes à guias *rib* com a composição estudada neste trabalho, nem tampouco à produção de guias nanoestruturados e à investigação da interferência de NPs de ouro no desempenho de amplificadores ópticos.

Por fim, guias de onda ativos foram fabricados em vidros GPG contendo Er^{3+} através da escrita direta por laser de fs. Os guias foram obtidos por um laser de 800nm, com largura de pulso de 150 fs, utilizando diferentes energias de feixe e velocidades de varredura. A mudança localizada do índice de refração foi obtida após uma única varredura e as dimensões dos guias foram determinadas pelo tamanho da cintura do feixe do laser de escrita. As caracterizações dos guias foram realizadas em 632,8nm e 1,5 μm . A perda por propagação mínima em 1532nm foi de 4,8dB/cm. O padrão de campo próximo mostrou que o perfil do modo guiado é elíptico. Através do padrão de campo próximo, também foi possível obter a mudança de índice de refração fotoinduzida, de $\sim 6 \times 10^{-3}$. A melhor condição para amplificação óptica foi obtida para guias de onda escritas com energia de feixe de 5 μJ de e velocidade de varredura de 0,05mm/s; neste caso o ganho interno foi 2,7dB/cm sob excitação em 980nm à 250mW de potência. Os resultados obtidos sugerem que o material é adequado para a fabricação de amplificadores integrados dopados com érbio e lasers baseados em vidros de germanatos. Também cabe ressaltar que os resultados podem ser otimizados, após aperfeiçoamentos no sistema de escrita. É importante acrescentar que a literatura não apresenta estudos de vidros, com a composição utilizada para a produção de amplificadores ópticos a partir de escrita direta com laser de fs.

Os resultados obtidos indicam que os vidros e filmes de germanatos apresentam características promissoras para aplicações em diversos tipos de dispositivos fotônicos, sejam componentes integrados de amplificação na região das bandas C e L, dispositivos não-lineares para chaveamento e limitação óptica ou outros não citados neste trabalho. A utilização de estruturas metal-dielétrico também pode contribuir para melhorar a luminescência e aumentar o ganho óptico nos guias de onda dielétricos. Entretanto, outros estudos devem ser realizados para verificar as melhores condições de deposição e nucleação das NPs metálicas para que isso

ocorra. Com isso, novas perspectivas são abertas para a aplicação de materiais germanatos em óptica integrada e em dispositivos para aplicações fotônicas.

7 Referências Bibliográficas

- [1] S.E. Miller, Integrated Optics: An Introduction, The Bell System Technical Journal, 48 (1969).
- [2] L. Novotny, B. Hecht, Principles of Nano-Optics, in, Cambridge University Press, 2006.
- [3] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence, Physical Review Letters, 96 (2006) 113002.
- [4] S. Kawata, Y. Inouye, P. Verma, Plasmonics for near-field nano-imaging and superlensing, Nat Photon, 3 (2009) 388-394.
- [5] S. Pillai, M.A. Green, Plasmonics for photovoltaic applications, Solar Energy Materials and Solar Cells, 94 (2010) 1481-1486.
- [6] B. Jalali, Teaching silicon new tricks, Nat Photon, 1 (2007) 193-195.
- [7] P.N. Prasad, Nanophotonics, New Jersey, 2004.
- [8] M. Ferrera, L. Razzari, D. Duchesne, R. Morandotti, Z. Yang, M. Liscidini, J.E. Sipe, S. Chu, B.E. Little, D.J. Moss, Low-power continuous-wave nonlinear optics in doped silica glass integrated waveguide structures, Nat Photon, 2 (2008) 737-740.
- [9] A.K. Varshneya, Fundamentals of Inorganic Glasses, 2a ed., Society of Glass Technology, Sheffield - UK, 2006.
- [10] G.P. Christopher, K. Christian, F. Masafumi, P. Andreas, S. Thomas, L. Jrg, F. Wolfgang, Radiation Modes and Roughness Loss in High Index-Contrast Waveguides, Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of, 12 (2006) 1306-1321.
- [11] C.S. Seibert, D. Liang, D.C. Hall, Z.A. Shellenbarger, High-Index-Contrast AlGaAs Waveguide Scattering Loss Reduction via Oxidation Smoothing of Sidewall Roughness, in, Optical Society of America, 2008, pp. JTuA22.
- [12] A.Z. Subramanian, G.S. Murugan, M.N. Zervas, J.S. Wilkinson, High index contrast Er:Ta₂O₅ waveguide amplifier on oxidised silicon, Optics Communications, 285 (2012) 124-127.
- [13] C.B. de Araújo, E.L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs, L.R.P. Kassab, Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared, Applied Physics Letters, 87 (2005) 221904.
- [14] C.B. de Araújo, A. Humeau, G. Boudebs, V.D. Del Cacho, L.R.P. Kassab, Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared, Journal of Applied Physics, 101 (2007) 066103.
- [15] J.A. Schuller, E.S. Barnard, W. Cai, Y.C. Jun, J.S. White, M.L. Brongersma, Plasmonics for extreme light concentration and manipulation, Nat Mater, 9 (2010) 193-204.
- [16] R.F. Oulton, V.J. Sorger, D.A. Genov, D.F.P. Pile, X. Zhang, A hybrid plasmonic waveguide for subwavelength confinement and long-range propagation, Nat Photon, 2 (2008) 496-500.

- [17] I. De Leon, P. Berini, Amplification of long-range surface plasmons by a dipolar gain medium, *Nat Photon*, 4 (2010) 382-387.
- [18] G. Fu, W. Cai, C. Kan, C. Li, L. Zhang, Controllable optical properties of Au/SiO₂ nanocomposite induced by ultrasonic irradiation and thermal annealing, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 36-38.
- [19] Y. Hamanaka, A. Nakamura, S. Omi, N. Del Fatti, F. Vallee, C. Flytzanis, Ultrafast response of nonlinear refractive index of silver nanocrystals embedded in glass, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 1712-1714.
- [20] K.E. Lipinska-Kalita, D.M. Krol, R.J. Hemley, G. Mariotto, P.E. Kalita, Y. Ohki, Synthesis and characterization of metal-dielectric composites with copper nanoparticles embedded in a glass matrix: A multitechnique approach, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 054301.
- [21] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, S. Gross, C. Maragno, E. Tondello, Recent trends on nanocomposites based on Cu, Ag and Au clusters: A closer look, *Coordination Chemistry Reviews*, 250 (2006) 1294-1314.
- [22] A. Chiasera, M. Ferrari, M. Mattarelli, M. Montagna, S. Pelli, H. Portales, J. Zheng, G. Righini, Assessment of spectroscopic properties of erbium ions in a soda-lime silicate glass after silver–sodium exchange, *Optical Materials*, 27 (2005) 1743-1747.
- [23] H. Hofmeister, S. Thiel, M. Dubiel, E. Schurig, Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 1694-1696.
- [24] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, S.R. Lüthi, C.B. de Araújo, A.S.L. Gomes, M.J.V. Bell, Frequency upconversion in Er³⁺ doped PbO–GeO₂ glasses containing metallic nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 081913.
- [25] L.P.C. Naranjo, C.B. de Araújo, O.L. Malta, P.A.S. Cruz, L.R.P. Kassab, Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO–GeO₂ glasses containing silver nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 241914.
- [26] L.R.P. Kassab, C.B. de Araújo, R.A. Kobayashi, R. de Almeida Pinto, D.M. da Silva, Influence of silver nanoparticles in the luminescence efficiency of Pr³⁺-doped tellurite glasses, *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 103515.
- [27] I. Antonov, F. Bass, Y. Kaganovskii, M. Rosenbluh, A. Lipovskii, Fabrication of microlenses in Ag-doped glasses by a focused continuous wave laser beam, *Journal of Applied Physics*, 93 (2003) 2343-2348.
- [28] Y. Kaganovskii, I. Antonov, D. Ianetz, M. Rosenbluh, J. Ihlemann, S. Mueller, G. Marowsky, A.A. Lipovskii, Optical recording in silver-doped glasses by a femtosecond laser, *Applied Physics Letters*, 83 (2003) 554-556.
- [29] L.A. Gomez, F.E.P. dos Santos, A.S.L. Gomes, C.B. de Araujo, L.R.P. Kassab, W.G. Hora, Near-infrared third-order nonlinearity of PbO-GeO₂ films containing Cu and Cu₂O nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 141916-141913.
- [30] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, J.R. Martinelli, C.B. de Araújo, Production and characterization of RF-sputtered PbO-GeO₂ amorphous thin films containing silver and gold nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2602-2605.

- [31] G.G. Devyatykh, et al., Material dispersion and Rayleigh scattering in glassy germanium dioxide, a substance with promising applications in low-loss optical fiber waveguides, *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 10 (1980) 900.
- [32] A. Martucci, A. Chiasera, M. Montagna, M. Ferrari, Erbium-doped $\text{GeO}_2\text{-TiO}_2$ sol-gel waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322 (2003) 295-299.
- [33] V.D. Del Cacho, D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, A.L. Siarkowski, N.I. Morimoto, PbO-GeO_2 rib waveguides for photonic applications, *Journal of Alloys and Compounds*, In Press, Corrected Proof.
- [34] D. Munoz-Martin, J. Gonzalo, J.M. Fernandez-Navarro, J. Siegel, C.N. Afonso, Influence of surface effects on the performance of lead-niobium-germanate optical waveguides, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 1111-1114.
- [35] L.R.P. Kassab, M.E. Fukumoto, L. Gomes, Energy transfer in $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses codoped with Yb^{3+} and Er^{3+} , *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 22 (2005) 1255-1259.
- [36] L.R.P. Kassab, W.G. Hora, W. Lozano B, M.A.S. de Oliveira, G.S. Maciel, Optical properties of Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glass: Effect of doping with Bi_2O_3 , *Optics Communications*, 269 (2007) 356-361.
- [37] L.R.P. Kassab, A. De Oliveira Preto, W. Lozano, F.X. De Sá, G.S. Maciel, Optical properties and infrared-to-visible upconversion in Er^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005) 3468-3475.
- [38] L.R.P. Kassab, F.A. Bomfim, J.R. Martinelli, N.U. Wetter, J.J. Neto, C.B. De Araújo, Energy transfer and frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ -doped PbO-GeO_2 glass containing silver nanoparticles, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 94 (2009) 239-242.
- [39] T.A.A. Assumpcao, D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, C.B. de Araujo, Frequency upconversion luminescence from $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ codoped PbO-GeO_2 glasses containing silver nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 063522-063524.
- [40] L.R.P. Kassab, D.S. Da Silva, R. De Almeida, C.B. De Araújo, Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in Eu^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses, *Applied Physics Letters*, 94 (2009).
- [41] T. de Assumpção, L. Kassab, A. Gomes, C. de Araújo, N. Wetter, Influence of the heat treatment on the nucleation of silver nanoparticles in Tm^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses, *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 103 (2011) 165-169.
- [42] M. Ohkawa, M. Izutsu, T. Sueta, Integrated optic pressure sensor on silicon substrate, *Appl. Opt.*, 28 (1989) 5153-5157.
- [43] C. Wagner, J. Frankenberger, P.P. Deimel, Optical pressure sensor based on a Mach-Zehnder interferometer integrated with a lateral a-Si:H p-i-n photodiode, *IEEE Photonics Technology Letters*, 5 (1993) 1257-1259.
- [44] S. Mailis, C. Riziotis, J. Wang, E. Taylor, A.A. Anderson, S.J. Barrington, H.N. Rutt, R.W. Eason, N.A. Vainos, C. Grivas, Growth and characterization of pulsed laser deposited lead germanate glass optical waveguides, *Optical Materials*, 12 (1999) 27-33.

- [45] S.J. Barrington, T. Bhutta, D.P. Shepherd, R.W. Eason, Effect of particulate density on performance of Nd:Gd₃Ga₅O₁₂ waveguide lasers grown by pulsed laser deposition, *Optics Communications*, 185 (2000) 145-152.
- [46] T. Aisaka, M. Fujii, S. Hayashi, Enhancement of upconversion luminescence of Er doped Al₂O₃ films by Ag island films, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 132105.
- [47] U. Jumpei, T. Setsuhisa, Surface plasmon excited fluorescence of Er³⁺ -Doped Y₂O₃ thin film fabricated by Pulsed Laser Deposition, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1 (2009) 012005.
- [48] D.M. da Silva, L.R.P. Kassab, M. Olivero, T.B.N. Lemos, D.V. da Silva, A.S.L. Gomes, Er³⁺ doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses, *Optical Materials*, In Press, Corrected Proof.
- [49] P. Nandi, G. Jose, C. Jayakrishnan, S. Debbarma, K. Chalapathi, K. Alti, A.K. Dharmadhikari, J.A. Dharmadhikari, D. Mathur, Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass, *Opt. Express*, 14 (2006) 12145-12150.
- [50] C.B. Schaffer, A.O. Jamison, E. Mazur, Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1441-1443.
- [51] S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, P. Martin, Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79 (2004) 1695-1709.
- [52] M. Ams, G.D. Marshall, P. Dekker, J.A. Piper, M.J. Withford, Ultrafast laser written active devices, *Laser & Photonics Review*, 3 (2009) 535-544.
- [53] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 1729-1731.
- [54] E.N. Glezer, M. Milosavljevic, L. Huang, R.J. Finlay, T.H. Her, J.P. Callan, E. Mazur, Three-dimensional optical storage inside transparent materials, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 2023-2025.
- [55] B.S. Chris, A. Brodeur, E. Mazur, Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses, *Measurement Science and Technology*, 12 (2001) 1784.
- [56] R. Osellame, G. Della Valle, N. Chiodo, S. Taccheo, P. Laporta, O. Svelto, G. Cerullo, Lasing in femtosecond laser written optical waveguides, *Applied Physics A*, 93 (2008) 17-26.
- [57] C.R. Mendonca, L.R. Cerami, T. Shih, R.W. Tilghman, T. Baldacchini, E. Mazur, Femtosecond laser waveguide micromachining of PMMA films with azoaromatic chromophores, *Opt. Express*, 16 (2008) 200-206.
- [58] G. Della Valle, R. Osellame, N. Chiodo, S. Taccheo, G. Cerullo, P. Laporta, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing, *Opt. Express*, 13 (2005) 5976-5982.
- [59] C. Florea, K.A. Winick, Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses, *Lightwave Technology, Journal of*, 21 (2003) 246-253.

- [60] M. Kamata, M. Obara, R.R. Gattass, L.R. Cerami, E. Mazur, Optical vibration sensor fabricated by femtosecond laser micromachining, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 051106-051103.
- [61] C. Hnatovsky, E. Simova, P.P. Rajeev, D.M. Rayner, P.B. Corkum, R.S. Taylor, Femtosecond laser writing of porous capillaries inside fused silica glass, *Opt. Lett.*, 32 (2007) 1459-1461.
- [62] K. Miura, J. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao, Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses, *Opt. Lett.*, 25 (2000) 408-410.
- [63] J. Qiu, Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 1100-1111.
- [64] T.T. Fernandez, G. Della Valle, R. Osellame, G. Jose, N. Chiodo, A. Jha, P. Laporta, Active waveguides written by femtosecond laser irradiation in anterbium-doped phospho-tellurite glass, *Opt. Express*, 16 (2008) 15198-15205.
- [65] G. Della Valle, S. Taccheo, R. Osellame, A. Festa, G. Cerullo, P. Laporta, 1.5 μm single longitudinal mode waveguide laser fabricated by femtosecond laser writing, *Opt. Express*, 15 (2007) 3190-3194.
- [66] Tokuda, Y., Waveguide formation in niobium tellurite glasses by pico- and femtosecond laser pulses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327 (2003) 472-475.
- [67] Y. Sikorski, A.A. Said, P. Bado, R. Maynard, C. Florea, K.A. Winick, Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses, *Electronics Letters*, 36 (2000) 226-227.
- [68] Y. Li, Z. He, H. Tang, L. Liu, X. W. Wang, The structural and refractive index changes in the waveguides written by femtosecond laser in Er-doped silicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 1216-1220.
- [69] D.M. Graham, D. Peter, A. Martin, A.P. James, J.W. Michael, Monolithic Waveguide-Laser Created Using the Direct Write Technique, in, *Optical Society of America*, 2007, pp. JWPDP2.
- [70] G.D. Marshall, P. Dekker, M. Ams, J.A. Piper, M.J. Withford, Directly written monolithic waveguide laser incorporating a distributed feedback waveguide-Bragg grating, *Opt. Lett.*, 33 (2008) 956-958.
- [71] R. Osellame, S. Taccheo, G. Cerullo, M. Marangoni, D. Polli, R. Ramponi, P. Laporta, S. De Silvestri, Optical gain in Er-Yb doped waveguides fabricated by femtosecond laser pulses, *Electronics Letters*, 38 (2002) 964-965.
- [72] S. Taccheo, G. Della Valle, R. Osellame, G. Cerullo, N. Chiodo, P. Laporta, O. Svelto, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, Er:Yb-doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses, *Opt. Lett.*, 29 (2004) 2626-2628.
- [73] R. Osellame, N. Chiodo, G. Della Valle, G. Cerullo, R. Ramponi, P. Laporta, A. Killi, U. Morgner, O. Svelto, Waveguide lasers in the C-band fabricated by laser inscription with a compact femtosecond oscillator, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 12 (2006) 277-285.

- [74] M. Ams, G.D. Marshall, P. Dekker, M. Dubov, V.K. Mezentsev, I. Bennion, M.J. Withford, Investigation of Ultrafast Laser--Photonic Material Interactions: Challenges for Directly Written Glass Photonics, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 14 (2008) 1370-1381.
- [75] R.R. Thomson, H.T. Bookey, N. Psaila, S. Campbell, D.T. Reid, S. Shaoxiong, A. Jha, A.K. Kar, Internal gain from an erbium-doped oxyfluoride-silicate glass waveguide fabricated using femtosecond waveguide inscription, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 18 (2006) 1515-1517.
- [76] R.R. Thomson, S. Campbell, I.J. Blewett, A.K. Kar, D.T. Reid, S. Shen, A. Jha, Active waveguide fabrication in erbium-doped oxyfluoride silicate glass using femtosecond pulses, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 121102-121103.
- [77] N.D. Psaila, R.R. Thomson, H.T. Bookey, A.K. Kar, N. Chiodo, R. Osellame, G. Cerullo, A. Jha, S. Shen, Er:Yb-doped oxyfluoride silicate glass waveguide amplifier fabricated using femtosecond laser inscription, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 131102-131103.
- [78] R.R. Thomson, N.D. Psaila, S.J. Beecher, A.K. Kar, Ultrafast laser inscription of a high-gain Er-doped bismuthate glass waveguide amplifier, *Opt. Express*, 18 (2010) 13212-13219.
- [79] K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya, H. Hosono, Femtosecond-laser-encoded distributed-feedback color center laser in lithium fluoride single crystals, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 311-313.
- [80] A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov, I. Khrushchev, J. Mitchell, Depressed cladding, buried waveguide laser formed in a YAG:Nd³⁺ crystal by femtosecond laser writing, *Opt. Lett.*, 30 (2005) 2248-2250.
- [81] A. Benayas, W. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R. Thomsom, N. Psaila, D. Reid, G. Torchia, A. Kar, D. Jaque, Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, (2010) 1-9.
- [82] A. Benayas, W.F. Silva, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J.R. De Vázquez Aldana, G.A. Torchia, L. Roso, A.A. Kaminskii, D. Jaque, Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments, *Optics Letters*, 35 (2010) 330-332.
- [83] W.F. Silva, G. Jacinto, A. Benayas, J.R.V. De Aldana, G.A. Torchia, F. Chen, Y. Tan, D. Jaque, Femtosecond-laser-written, stress-induced Nd:YVO₄ waveguides preserving fluorescence and Raman gain, *Optics Letters*, 35 (2010) 916-918.
- [84] P.G. Kik, A. Polman, Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon, *MRS Bulletin* 23 (1998).
- [85] M. Krishnaswamy, J.N. McMullin, B.P. Keyworth, J.S. Hayden, Optical properties of strip-loaded Er-doped waveguides, *Optical Materials*, 6 (1996) 287-292.
- [86] P. Li Kam Wa, J.E. Sitch, N.J. Mason, J.S. Roberts, P.N. Robson, All optical multiple-quantum-well waveguide switch, *Electronics Letters*, 21 (1985) 26-28.
- [87] B.E. Little, J.P. Laine, D.R. Lim, H.A. Haus, L.C. Kimerling, S.T. Chu, Pedestal antiresonant reflecting waveguides for robust coupling to microsphere resonators and for microphotonic circuits, *Opt. Lett.*, 25 (2000) 73-75.

- [88] W. Que, X. Hu, J. Zhou, Sol–gel fabrication of GeO₂/ormosils organic–inorganic hybrid material channel waveguides, *Thin Solid Films*, 484 (2005) 278-282.
- [89] M.V. Roldán, A. Frattini, O. de Sanctis, H. Troiani, N. Pellegrini, Characterization and applications of Ag nanoparticles in waveguides, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 281-285.
- [90] H. Lu, B. Sadani, N. Courjal, G. Ulliac, N. Smith, V. Stenger, M. Collet, F.I. Baida, M.P. Bernal, Enhanced electro-optical lithium niobate photonic crystal wire waveguide on a smart-cut thin film, *Opt. Express*, 20 (2012) 2974-2981.
- [91] E. Desurvire, C. Kazmierski, F. Lelarge, X. Marcadet, A. Scavennec, F.A. Kish, D.F. Welch, R. Nagarajan, C.H. Joyner, R.P. Schneider Jr, S.W. Corzine, M. Kato, P.W. Evans, M. Ziari, A.G. Dentai, J.L. Pleumeekers, R. Muthiah, S. Bigo, M. Nakazawa, D.J. Richardson, F. Poletti, M.N. Petrovich, S.U. Alam, W.H. Loh, D.N. Payne, Science and technology challenges in XXIst century optical communications, *Comptes Rendus Physique*, 12 (2011) 387-416.
- [92] R. 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 (2011) 161115-161113.
- [93] A. Chiasera, C. Tosello, E. Moser, M. Montagna, R. Belli, R.R. Gonçalves, G.C. Righini, S. Pelli, A. Chiappini, L. Zampedri, M. Ferrari, Er³⁺/Yb³⁺-activated silica–titania planar waveguides for EDPWAs fabricated by rf-sputtering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322 (2003) 289-294.
- [94] D.L. Yang, E.Y.B. Pun, H. Lin, Tm³⁺-doped ion-exchanged aluminum germanate glass waveguide for S-band amplification, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 151106-151103.
- [95] V. Giuseppe della, T. Stefano, J. Gin, S. Gino, O. Roberto, F. Vittorio, C. Elena, L. Paolo, High-power end-pumped single-frequency Er:Yb:glass waveguide laser array, in, *Optical Society of America*, 2003, pp. CWA57.
- [96] H.K. Tsang, C.S. Wong, T.K. Liang, I.E. Day, S.W. Roberts, A. Harpin, J. Drake, M. Asghari, Optical dispersion, two-photon absorption and self-phase modulation in silicon waveguides at 1.5 μ m wavelength, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 416.
- [97] T. Shih, R.R. Gattass, C.R. Mendonca, E. Mazur, Faraday rotation in femtosecond laser micromachined waveguides, *Opt. Express*, 15 (2007) 5809-5814.
- [98] T. Nakanishi, H. Takada, H. Iida, M. Kajiura, T. Osaka, Immobilization of gold nanoparticles on optical waveguides with organosilane monolayer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313–314 (2008) 234-238.
- [99] R. Martinez-Vazquez, R. Osellame, G. Cerullo, R. Ramponi, O. Svelto, Fabrication of photonic devices in nanostructured glasses by femtosecond laser pulses, *Opt. Express*, 15 (2007) 12628-12635.
- [100] N. Chiodo, G. Della Valle, R. Osellame, S. Longhi, G. Cerullo, R. Ramponi, P. Laporta, U. Morgner, Imaging of Bloch oscillations in erbium-doped curved waveguide arrays, *Opt. Lett.*, 31 (2006) 1651-1653.
- [101] J. Cheng, W. Zhang, Q. Zhou, Y. Wang, Y. Huang, J. Peng, Single polarization transmission in pedestal-supported silicon waveguides, *Opt. Lett.*, 36 (2011) 1797-1799.

- [102] J.F. Bauters, M.J.R. Heck, D. John, D. Dai, M.-C. Tien, J.S. Barton, A. Leinse, R.G. Heideman, D.J. Blumenthal, J.E. Bowers, Ultra-low-loss high-aspect-ratio Si₃N₄ waveguides, *Opt. Express*, 19 (2011) 3163-3174.
- [103] P. Bharadwaj, B. Deutsch, L. Novotny, Optical Antennas, *Adv. Opt. Photon.*, 1 (2009) 438-483.
- [104] C.L. Nathan, N. Prashant, M.M. Kevin, J.N. David, O. Sang-Hyun, Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics, *Reports on Progress in Physics*, 75 (2012) 036501.
- [105] A. Moujoud, S. Kang, H.J. Kim, M. Andrews, Photosensitive terpolymer for all-wet-etching process: Material characterization and device fabrication, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 2147-2151.
- [106] T. Holmgaard, Z. Chen, S.I. Bozhevolnyi, L. Markey, A. Dereux, A.V. Krasavin, A.V. Zayats, Bend- and splitting loss of dielectric-loaded surface plasmon-polariton waveguides, *Opt. Express*, 16 (2008) 13585-13592.
- [107] S.L. Rommel, J.-H. Jang, W. Lu, G. Cueva, L. Zhou, I. Adesida, G. Pajer, R. Whaley, A. Lepore, Z. Schellanbarger, J.H. Abeles, Effect of H₂ on the etch profile of InP/InGaAsP alloys in Cl₂/Ar/H₂ inductively coupled plasma reactive ion etching chemistries for photonic device fabrication, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20 (2002) 1327-1330.
- [108] K. Okamoto, *Fundamentals of Optical Waveguides*, 2 ed., Elsevier, London, 2006.
- [109] V.D. del Cacho, Produção e Caracterização de Guias de Onda de telureto e germanatopara aplicações em optoeletrônica, in, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.
- [110] T. Begou, B. Bêche, N. Grossard, J. Zyss, A. Gouillet, G. Jézéquel, E. Gaviot, Marcatili's extended approach: comparison to semi-vectorial methods applied to pedestal waveguide design, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 10 (2008) 055310.
- [111] A.D. Chaudhari, L.C. West, C.W. Roberts, L. Yicheng, Highly compact optical waveguides with a novel pedestal geometry, *Photonics Technology Letters, IEEE*, 7 (1995) 526-528.
- [112] J.P. Laine, C. Tapalian, B. Little, H. Haus, Acceleration sensor based on high-Q optical microsphere resonator and pedestal antiresonant reflecting waveguide coupler, *Sensors and Actuators A: Physical*, 93 (2001) 1-7.
- [113] D.O. de Carvalho, Desenvolvimento de Processos de Fabricação de dispositivos óptico integrados em tecnologia de silício para aplicação em sensoriamento, in, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- [114] L.G. de Peralta, A.A. Bernussi, H. Temkin, M.M. Borhani, D.E. Doucette, Silicon-dioxide waveguides with low birefringence, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 39 (2003) 874-879.
- [115] G. Della Valle, S. Taccheo, P. Laporta, G. Sorbello, E. Cianci, V. Foglietti, Compact high gain erbium-ytterbium doped waveguide amplifier fabricated by Ag-Na ion exchange, *Electronics Letters*, 42 (2006) 632-633.

- [116] K. Liu, E.Y.B. Pun, Modeling and experiments of packaged $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ co-doped glass waveguide amplifiers, *Optics Communications*, 273 (2007) 413-420.
- [117] S.T. Chien, Waveguide Fabrication using proton beam writing, in, National University of Singapore, Singapore, 2004.
- [118] R.R. Gattass, E. Mazur, Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nat Photon*, 2 (2008) 219-225.
- [119] M. Ams, G. Marshall, D. Spence, M. Withford, Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses, *Opt. Express*, 13 (2005) 5676-5681.
- [120] M. Ams, G.D. Marshall, M.J. Withford, Study of the influence of femtosecond laser polarisation on direct writing of waveguides, *Opt. Express*, 14 (2006) 13158-13163.
- [121] V. Diez-Blanco, J. Siegel, J. Solis, Femtosecond laser writing of optical waveguides with controllable core size in high refractive index glass, *Applied Physics A*, 88 (2007) 239-242.
- [122] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16 (1983) 1214.
- [123] P. Dirk, 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 (2003) 1850.
- [124] J. Sanchezgonzalez, A. Diazparralejo, A. Ortiz, F. Guiberteau, Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 6013-6017.
- [125] F. Zernike, J.E. Midwinter, *Applied Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1973.
- [126] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam, *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26 (1990) 760-769.
- [127] L.A. Gómes Malagon, Espectroscopia óptica não linear de vidros especiais e colóides, in, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- [128] R.G. Hunsperger, *Integrated Optics - Theory and Technology*, 5th ed. ed., Springer, New York, 2002.
- [129] E.L. Falcão Filho, Propriedades não lineares de nanocompósitos e vidros especiais, in, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2005.
- [130] Cai, Z., Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er:ZBLALiP microsphere, *Sensors and Actuators A: Physical*, 108 (2003) 187-192.
- [131] H.B. Dick, M. Tehrani, H. Höh, Phacoemulsification and Vitrectomy with the Erbium: or Neodymium:YAG-Laser, *Medical Laser Application*, 17 (2002) 313-320.
- [132] Q. Song, C. Li, J. Li, W. Ding, S. Li, J. Xu, X. Deng, C. Song, Photoluminescence properties of the Yb:Er co-doped Al_2O_3 thin film fabricated by microwave ECR plasma source enhanced RF magnetron sputtering, *Optical Materials*, 28 (2006) 1344-1349.

- [133] K. Vu, S. Madden, Tellurium dioxide Erbium doped planar rib waveguide amplifiers with net gain and 2.8dB/cm internal gain, *Opt. Express*, 18 (2010) 19192-19200.
- [134] M. Miritello, P. Cardile, R. Lo Savio, F. Priolo, Energy transfer and enhanced 1.54 μm emission in Erbium-Ytterbium disilicate thin films, *Opt. Express*, 19 (2011) 20761-20772.
- [135] Y. Qiao, H. Guo, Upconversion properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Er}$ films prepared by sol-gel method, *Journal of Rare Earths*, 27 (2009) 406-410.
- [136] W.B. Jones Jr, *Introduction to Optical Fiber Communication Systems*, New York, 1988.
- [137] A. Polman, Exciting Erbium-Doped Planar Optical Amplifier Materials, *MRS Proceedings*, 597 (1999).
- [138] C. Strohhofer, P.G. Kik, A. Polman, Selective modification of the $\text{Er}^{3+} {}^4\text{I}_{11/2}$ branching ratio by energy transfer to Eu^{3+} , *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 4486-4490.
- [139] M.L. Brongersma, V.M. Shalaev, The Case for Plasmonics, *Science*, 328 (2010) 440-441.
- [140] P. Berini, Long-range surface plasmon polaritons, *Adv. Opt. Photon.*, 1 (2009) 484-588.
- [141] Nagaraj, A.A. Krokhin, Long-range surface plasmons in dielectric-metal-dielectric structure with highly anisotropic substrates, *Physical Review B*, 81 (2010) 085426.
- [142] Z. Wu, R.L. Nelson, J.W. Haus, Q. Zhan, Plasmonic electro-optic modulator design using a resonant metal grating, *Opt. Lett.*, 33 (2008) 551-553.
- [143] G. Konstantatos, E.H. Sargent, Nanostructured materials for photon detection, *Nat Nano*, 5 (2010) 391-400.
- [144] C. Noguez, Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3806-3819.
- [145] A. Hultåker, K. Järrendahl, J. Lu, C.-G. Granqvist, G.A. Niklasson, Electrical and optical properties of sputter deposited tin doped indium oxide thin films with silver additive, *Thin Solid Films*, 392 (2001) 305-310.
- [146] T. Hayakawa, S.T. Selvan, M. Nogami, Field enhancement effect of small Ag particles on the fluorescence from Eu^{3+} -doped SiO_2 glass, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 1513-1515.
- [147] M. Meier, A. Wokaun, Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization, *Opt. Lett.*, 8 (1983) 581-583.
- [148] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz, Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles, *The Journal of Chemical Physics*, 116 (2002) 6755-6759.
- [149] E.M. Purcell, N. Bloembergen, R.V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Single Crystal of CaF_2 , *Physical Review*, 70 (1946) 988-988.

- [150] A. Pillonnet, A. Berthelot, A. Pereira, O. Benamara, S. Derom, G.C.D. Francs, A.M. Jurdy, Coupling distance between Eu^{3+} emitters and Ag nanoparticles, *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 153115-153114.
- [151] M. Thomas, J.J. Greffet, R. Carminati, J.R. Arias-Gonzalez, Single-molecule spontaneous emission close to absorbing nanostructures, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 3863-3865.
- [152] Edílson L. Falcão-Filho, Cid B. de Araújo, A. Galembeck, Marcela M. Oliveira, Aldo J.G. Zarbin, Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide, *J. Opt. Soc. Am. B*, 22 (2005) 2444-2449.
- [153] B. Ghosh, P. Chakraborty, S. Mohapatra, P.A. Kurian, C. Vijayan, P.C. Deshmukh, P. Mazzoldi, Linear and nonlinear optical absorption in copper nanocluster-glass composites, *Materials Letters*, 61 (2007) 4512-4515.
- [154] S. Qu, C. Zhao, X. Jiang, G. Fang, Y. Gao, H. Zeng, Y. Song, J. Qiu, C. Zhu, K. Hirao, Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses, *Chemical Physics Letters*, 368 (2003) 352-358.
- [155] A. Degiron, Berini, P., Smith, D. R. , Guiding Light with Long-Range Plasmons, *OPN - Optics and Photonics News*, (2008).
- [156] LABORATÓRIO DE MATERIAIS E FEIXES IÔNICOS DO INSTITUTO DE FÍSICA DA USP, disponível em <<http://www.if.usp.br/lamfi>>. Acesso em 10/02/2013.
- [157] LABORATÓRIO DE FILMES FINOS DO IFUSP, disponível em <fap01.if.usp.br/~lff/>. Acesso em 10/02/2013.
- [158] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chaux, E. Koudoumas, X. Michaut, An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques, *Chemical Physics Letters*, 369 (2003) 318-324.
- [159] D.M. da Silva, Produção e Caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas e íons de érbio para aplicações em fotônica, in, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2007.
- [160] V.D.D. Cacho, L.R.P. Kassab, S.L. Oliveira, P. Verdonck, Near infrared and blue cooperative emissions in Yb^{3+} -doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006) 56-62.
- [161] C.B. de Araújo, L.R.P. Kassab, R.A. Kobayashi, L.P.c. Naranjo, P.A. Santa Cruz, Luminescence enhancement of Pb^{2+} ions in $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ glasses containing silver nanostructures, *Journal of Applied Physics*, 99 (2006) 123522.
- [162] S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, S.K. Sen, Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71 (2002) 103-113.
- [163] C.B. de Araújo, T.R. Oliveira, E.L. Falcão-Filho, D.M. Silva, L.R.P. Kassab, Nonlinear optical properties of PbO-GeO_2 films containing gold nanoparticles, *Journal of Luminescence*.
- [164] D. Rativa, R.E. de Araujo, C.B. de Araújo, A.S.L. Gomes, L.R.P. Kassab, Femtosecond nonlinear optical properties of lead-germanium oxide amorphous films, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 231906.

- [165] F.A. Bomfim, J.R. Martinelli, L.R.P. Kassab, T.A.A. Assumpção, C.B. de Araújo, Infrared-to-visible upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped PbO-GeO_2 glass with silver nanoparticles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (2010) 2598-2601.
- [166] F.A. Bomfim, J.R. Martinelli, L.R.P. Kassab, N.U. Wetter, J.J. Neto, Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4755-4759.
- [167] A. Marques, R. Almeida, Er photoluminescence enhancement in Ag-doped sol-gel planar waveguides, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 2613-2618.
- [168] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence, *The Journal of Chemical Physics*, 43 (1965) 1978-1989.
- [169] Z. Czigány, G. Radnóczy, Columnar growth structure and evolution of wavy interface morphology in amorphous multilayered thin films, *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 5-8.
- [170] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, 2 ed., Academic Press, 2001.
- [171] Z.-Y. Yin, B.K. Garside, Low-loss GeO_2 optical waveguide fabrication using low deposition rate rf sputtering, *Appl. Opt.*, 21 (1982) 4324-4328.
- [172] S. Sebastiani, G.N. Conti, S. Pelli, G. Righini, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Tosello, Characterization of a highly photorefractive RF-sputtered $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ waveguide, *Opt. Express*, 13 (2005) 1696-1701.
- [173] C.C. Baker, J. Heikenfeld, Z. Yu, A.J. Steckl, Optical amplification and electroluminescence at 1.54 μm in Er-doped zinc silicate germanate on silicon, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1462-1464.
- [174] A.E. Christensen, C. Uhrenfeldt, B. Julsgaard, P. Balling, A.N. Larsen, Interaction between Au nanoparticles and Er^{3+} ions in a TiO_2 matrix: Up-conversion of infrared light, *Energy Procedia*, 10 (2011) 111-116.
- [175] G. Cerullo, R. Osellame, S. Taccheo, M. Marangoni, D. Polli, R. Ramponi, P. Laporta, S. De Silvestri, Femtosecond micromachining of symmetric waveguides at 1.5 μm by astigmatic beam focusing, *Opt. Lett.*, 27 (2002) 1938-1940.
- [176] J. Siegel, J.M. Fernández-Navarro, A. García-Navarro, V. Diez-Blanco, O. Sanz, J. Solis, F. Vega, J. Armengol, Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 121109.
- [177] R. Osellame, N. Chiodo, G. Valle, S. Taccheo, R. Ramponi, G. Cerullo, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, Optical waveguide writing with a diode-pumped femtosecondoscillator, *Opt. Lett.*, 29 (2004) 1900-1902.

APÊNDICE A - Publicação dos resultados

Publicações em periódicos

Publicações realizadas no período do doutorado que estão diretamente relacionadas com o tema da tese

- Araújo, C.B. ; Oliveira T.R. ; Falcão Filho, E.L. ; Silva, D.M. ; Kassab, L. R. P., **Nonlinear Optical Properties Of PbO-GeO₂ Films Containing Gold Nanoparticles**. Journal of Luminescence, 2012.
- Carmo A.P. ; Carvalho, E. A. ; Bell, M. J. V. ; Anjos V. ; Kassab, L. R. P. ; Silva, D. M., **Optical And Thermal Investigation Of GeO₂-PbO Thin Films Doped with Au And Ag Nanoparticles**. Thin Solid Films, V. 520, P. 2667-2671, 2012.
- Cacho, V. D. ; Silva, D. M. ; Kassab, L. R. P. ; Siarkowski, A. L. ; Morimoto, N. I. . **PbO-GeO₂ Rib Waveguides for Photonic Applications**. Journal Of Alloys And Compounds, V. 509s, P. S434-S437, 2011
- Silva, D. M. ; Kassab, L. R. P. ; Olivero, M. ; Lemos T. B. N. ; Silva D. V. ; Gomes A. S. L . **Er³⁺ Doped Waveguide Amplifiers Written With Femtosecond Laser In Germanate Glasses**, Optical Materials, V. 33, P. 1902-1906, 2011.
- Silva, D. M. ; Kassab, L. R. P. ; Martinelli, J. R. ; Araujo, C. B. . **Production And Characterization of RF-Sputtered PbO-GeO₂ Amorphous Thin Films Containing Silver And Gold Nanoparticles**. Journal Of Non-Crystalline Solids, V. 12, P. 121-124, 2010.
- Cacho, V. D. Del ; Kassab, L. R. P. ; Dos Santos A. D. ; Siarkowski, A. L. ; Silva, D. M. ; Morimoto, N. I., **Fabrication and Characterization of GeO₂-PbO Optical Waveguide**, ECS Transactions (Online), V. 23, P. 507-513, 2009.

Publicações realizadas período do doutorado relacionadas com outros trabalhos do grupo

- Assumpção, Thiago Alexandre Alves ; SILVA, D. M. ; Camilo E. M. ; KASSAB, L. R. P. ; Gomes A. S. L ; ARAUJO, C. B. ; WETTER, N. U. . **Frequency Upconversion Properties Of TeO₂-ZnO Glasses Doped With Tm³⁺ Containing Silver Nanoparticles**, Journal Of Alloys And Compounds, 2012.
- Filho S G Dos Santos ; SONNEMBERG, V. ; HORA, W. G. ; SILVA, D. M.; KASSAB, L. R. P., **Effects of thermal annealing on the semi insulating properties of radio frequency magnetron sputtering produced germanate thin films**. Thin solid films, V. 520, P. 2695-2700, 2012.
- KASSAB, L. R. P. ; Camilo M. E. ; Amancio, C. T.; SILVA, D. M. ; MARTINELLI, J. R. . **Effects of gold nanoparticles in the green and red emissions of TeO₂-PbO-GeO₂ glasses doped with Er³⁺ And Yb³⁺**, Optical Materials (Amsterdam. Print), V. 33, P. 1948-1951, 2011.
- Assumpção, Thiago Alexandre Alves ; SILVA, D. M. ; KASSAB, L. R. P. ; MARTINELLI, J. R. ; ARAUJO, C. B., **Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped PbO-GeO₂ glasses**, Journal of Non-Crystalline Solids, V. 356, P. 2465-2467, 2010.
- CACHO, V. D. DEL ; SILVA, D. M. ; SIARKOWSKI, A. L. ; KASSAB, L. R. P. . **Produção e caracterização de guias de onda de TeO₂-ZnO para aplicações em optoeletrônica**, Boletim Técnico Da Faculdade De Tecnologia De São Paulo, V. 30, P. 43-46, 2010.
- KASSAB, L. R. P. ; Miedzinski R. ; Kityk I.V. ; Ebothe J. ; SILVA, D. M. ; Reshak A. H. . **Electron beam induced second-harmonic generation in Er³⁺ doped PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles**, Journal of Materials Science:Materials In Electronics, V. 20, P. 87-91, 2009.
- KASSAB, L. R. P. ; Pinto, R.A. ; SILVA, D. M. ; Assumpção, Thiago Alexandre Alves ; ARAUJO, C. B. . **Enhanced Luminescence of Tb³⁺/Eu³⁺ doped tellurium oxide glass containing silver nanoparticles**, Journal Of Applied Physics, V. 105, P. 103505, 2009
- Carmo A.P. ; Bell M. J. V. ; Anjos V. ; Almeida R. ; SILVA, D. M. ; KASSAB, L. R. P. . **Thermo optical properties of tellurite glasses doped with Eu³⁺ and Au nanoparticles**, V. 42, P. 155404, 2009.

- Assumpção, Thiago Alexandre Alves ; SILVA, D. M. ; KASSAB, L. R. P. ; ARAUJO, C. B. . **Frequency Upconversion Luminescence From Yb³⁺-Tm³⁺ Codoped PbO-GeO₂ Glasses Containing Silver Nanoparticles**, Journal Of Applied Physics, V. 106, P. 063522, 2009.
- Pinto, R.A. ; SILVA, D. M. ; KASSAB, L. R. P. ; ARAUJO, C. B. . **Eu³⁺ Luminescence In Tellurite Glasses With Gold Nanostructures**, Optics Communications, V. 281, P. 108-112, 2008.
- Rai, V. K. ; Menezes L. De S. ; ARAUJO, C. B. ; KASSAB, L. R. P. ; SILVA, D. M. ; KOBAYASHI, R. A. . **Surface Plasmon Enhanced Frequency Upconversion In Pr³⁺ Doped Tellurium Oxide Glasses Containing Silver Nanoparticles**, Journal Of Applied Physics, V. 103, P. 093526, 2008.
- KASSAB, L. R. P. ; Almeida R. ; SILVA, D. M. ; ARAUJO, C. B. . **Luminescence Of Tb³⁺ Doped TeO₂-ZnO-Na₂O-PbO Glasses Containing Silver Nanoparticles**, Journal Of Applied Physics, V. 104, P. 093531, 2008.

Divulgação dos Resultados em Congressos

- Thiago Alexandre Alves Assumpção ; da Silva, D. M. ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Anderson, S. L. Gomes ; Cid B. Araújo ; Wetter, N.U. . **Frequency upconversion properties of Tm³⁺ doped TeO₂-ZnO glasses containing silver nanoparticles**. International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials - ISMANAM 2011, 2011, Gijón. 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2011. v. 18.
- da Silva, D. M. ; D. S. da Silva ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Tâmara R. Oliveira ; E. L. Falcão Filho ; Cid B. Araújo . **Femtosecond Third-Order Nonlinearity of Bi₂O₃-GeO₂ glasses at 800 nm**, International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials - ISMANAM 2011, 2011, Gijón. 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2011. v. 18.
- da Silva, D. M. ; CACHO, V. D. ; SIARKOWSKI, A. L. ; Luciana Reyes Pires Kassab . **PbO-GeO₂ Rib Waveguides for Photonic Applications**. In: **International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured**,

2010, Zurique. 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2010. v. 17. p. 130.

- da Silva, D. M. ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Tâmara R. Oliveira ; E. L. Falcão Filho ; Cid B. Araújo . **Third-Order Optical Nonlinear Characterization of Amorphous PbO-GeO₂ Films Containing Gold and Silver Nanoparticles**. In: International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured, 2010, Zurique. 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, 2010. v. 17. p. 92.
- da Silva, D. M. ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Anderson, S. L. Gomes ; Lemos, Thiago B.N. . **Waveguides amplifiers of erbium doped GeO₂-PbO-Ga₂O₃ glasses written with femtosecond laser**. In: International Congress on Glass - ICG 2010, 2010, Salvador. XXII International Congress on Glass. São Carlos - SP : Editora Cubo, 2010. v. 22. p. 140.
- Thiago Alexandre Alves Assumpção ; da Silva, D. M. ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Anderson, S. L. Gomes ; Cid B. Araújo ; Wetter, N.U. . **The nucleation of silver nanoparticles in Tm³⁺ doped germanate glasses.**, International Congress on Glass - ICG 2010, 2010, Salvador. XXII International Congress on Glass. São Carlos : Editora Cubo, 2010. v. XXII. p. 119.
- Amâncio, Carlos Taveira ; da Silva, D. M. ; Luciana Reyes Pires Kassab ; Jonas Jakutis Neto ; Wetter, N.U. ; Cid B. Araújo . **Green and red emissions in Tellurite glasses doped with Er³⁺/Yb³⁺ and the influence of metallic nanoparticles**. International Congress on Glass - ICG 2010, 2010, Salvador. XXII - International Congress on Glass. São Carlos : Editora Cubo, 2010. v. 22. p. 97.
- Davinson M. da Silva ; Hora, W. G.; Luciana Reyes Pires Kassab ; L.A.GOMES, ; F.E.P. dos Santos ; Anderson, S. L. Gomes ; Cid B. Araújo. **Near-Infrared third order non-linearity of PbO-GeO₂ films containing Cu and Cu₂O nanoparticles.**, 9th International Conference on Nanostructured Materials, 2008 – Rio de Janeiro.
- Luciana Reyes Pires Kassab, Davinson M. da Silva, **Germanate and Tellurite Glasses with Metallic Nanoparticles for Photonic Applications**, 20th Anniversary International Conference on systems research, informatics & cybernetics - Special Focus Symposium on Nanotechnology and Nanoscience, Baden Baden, Alemanha, 2008.