

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

IVAN BRAGA GALLO

Microcavidades ópticas à base de silício: projeto, confecção e propriedades

SÃO CARLOS
2014

IVAN BRAGA GALLO

Microcavidades ópticas à base de silício: projeto, confecção e propriedades

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o programa)

SÃO CARLOS
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Gallo, Ivan Braga

Microcavidades ópticas à base de silício: projeto, confecção e propriedades/ Ivan Braga Gallo; orientador Antonio Ricardo Zanatta.- versão corrigida - São Carlos, 2014.

123 p.

Tese (Doutorado em Ciência - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Microcavidades ópticas. 2. Terras-raras. 3. Silício amorfo. 4. Fotoluminescência no infravermelho. 5. Coeficiente termo-óptico. I. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todo sustento e proteção que Ele me deu durante todos esses anos na cidade de São Carlos. Agradeço por ter me dado sabedoria e condições de realizar esse doutorado e por permitir a realização de uma parte do mesmo no exterior. Era um sonho que graças a Ele tornou-se realidade. Obrigado Deus.

Ao professor Dr. Antonio Ricardo Zanatta que nesses anos tem me ajudado e orientado no desenvolvimento desse trabalho e na contribuição para minha formação científica. Obrigado por toda ajuda na discussão dos resultados, publicação de artigos e na escrita desta tese.

Aos meus pais, Rubens Gallo e Jussara Mozer Braga Gallo, e ao meu irmão Vinícius Braga Gallo, pelo apoio que me deram durante todos esses anos. Por toda ajuda, orientação, orações e por sempre estarem ao meu lado.

À todos os meus colegas do IFSC, pela amizade e companheirismo que se estendem desde 2008.

Aos doutorandos Otávio de Brito Silva (IFSC) e Leone Veiga Muniz, à mestranda Larissa Cristiane Paiva de Sousa Lima e ao professor Dr. Ben-Hur Viana Borges (Engenharia Elétrica da EESC) pelo auxílio no uso do *software* COMSOL.

Ao doutorando Jorge Andrés Guerra Torres (*Pontificia Universidad Católica del Perú – PUCP*) pela rotina implementada no programa *Mathematica* para o cálculo de constantes ópticas de filmes finos.

Aos meus irmãos em Cristo da Igreja Presbiteriana Renovada de São Carlos. Em especial ao pastor Nelson Nunes por toda amizade, ajuda e companheirismo desde o dia em que cheguei a São Carlos. Já são seis anos de amizade. Obrigado a cada um de vocês.

Aos meus colegas de república: Ricardo Breganon, Ricardo Hasegawa, Ricardo Afonso Angélico, Luis Francisco Micheli, Paulo Cesar Moseli, Lucas Dias Baptista, Wagner Endo, Thiago de Souza Pinto e Willian Martins Leão. Obrigado por todos esses anos de companheirismo.

Ao professor Dr. Tomas Catunda, pela oferta da bolsa para ir à França.

À todos aqueles que me ajudaram de alguma maneira durante os quatro meses e meio que estive em Caen (França).

Ao professor Dr. Alain Braud do grupo MIL (*Matériaux Instrumentation Laser*) da Universidade de Caen por todo auxílio na obtenção de resultados importantes para o estudo das microcavidades.

Ao professor Dr. Richard Moncorgé (grupo MIL) pelo apoio e ajuda sempre que precisei.

Aos alunos que tive a oportunidade de conhecer: Florent Starecki, Thomas Godin, Elie Lattouf, Diana Serrano, Burcu Sorgunlu Frankland, Anne-Laure Pele e Vanessa Martins.

Obrigado pela amizade e pela ajuda com o idioma.

Aos demais professores e técnicos do grupo MIL.

Aos membros da igreja *Résurrection* e, em especial ao pastor Christian Vives, que me acolheram e me ajudaram sempre que necessário. Obrigado pelos momentos que passei com vocês: reunião de jovens, cultos, natal, ano novo, entre outros.

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido aqui no Brasil e, a CAPES pela bolsa do programa CAPES-COFECUB durante o tempo em que estive na França.

Por fim, a todos, que, direta ou indiretamente, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“... o homem não pode receber coisa alguma, se não lhe for dada do céu”.
(João 3.27 – Bíblia Sagrada)

RESUMO

GALLO, I. B. **Microcavidades ópticas à base de silício:** projeto, confecção e propriedades. 2014. 123 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Estruturas fotônicas à base de silício têm despertado grande interesse por permitirem uma perfeita integração entre processos ópticos e eletrônicos em um único *chip*. Além de compatíveis com a atual indústria microeletrônica, acredita-se, que tais estruturas possam aumentar consideravelmente a velocidade de processamento de informações. Uma microcavidade óptica é um exemplo de estrutura fotônica simples. Feita à base de silício, e dopada com íons terra-rara, tal microcavidade pode intensificar a emissão gerada pelo íon e resultar em um dispositivo de importância tecnológica. O projeto-construção deste tipo de microcavidade deve considerar a sua região de funcionamento e os materiais a serem utilizados. Deve contemplar, ainda, algumas condições externas que, eventualmente, possam alterar o seu funcionamento. Uma dessas condições é descrita pelo chamado coeficiente termo-óptico que indica a dependência do índice de refração com a temperatura. Dentro desse contexto a presente Tese de Doutorado foi dedicada ao estudo de microcavidades ópticas com janelas de transmissão em 650 nm e em 1550 nm – correspondendo às regiões de menores perdas de fibras ópticas de plástico e de sílica. As microcavidades compreenderam espelhos de *Bragg* [camadas alternadas de silício amorfo (a-Si) e nitreto de silício amorfo (a-SiN)], um filme de a-SiN como espaçador, e foram depositadas sobre substratos de sílica pela técnica de *sputtering*. As cavidades MC-Er e MC-ErYb tiveram como espaçadores filmes de a-SiN dopados com Er e Er + Yb, respectivamente. Medidas de fotoluminescência da MC-ErYb na região do infravermelho próximo indicaram um aumento de 48 vezes na emissão dos íons Er^{3+} (em ~1535 nm) comparado a um filme de a-SiN dopado com érbio devido: (1) a presença do itérbio e, (2) às múltiplas reflexões sofridas pela luz nos espelhos de *Bragg*. As microcavidades cujos espaçadores eram a-SiN puro foram submetidas a medidas de transmissão óptica em função da temperatura de medida. O deslocamento da janela de transmissão devido às variações de temperatura permitiu determinar o valor do TOC do a-SiN como: $(6.2 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (em ~ 620 nm) e, $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (em ~ 1510 nm). Até onde sabemos, o TOC do a-SiN no VIS foi determinado pela primeira vez neste trabalho.

Palavras-chave: Microcavidades ópticas. Terras-raras. Silício amorfo. Fotoluminescência no infravermelho. Coeficiente termo-óptico.

ABSTRACT

GALLO, I. B. **Silicon based optical microcavities:** project, construction and properties. 2014. 123 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Silicon photonic based structures have attracted great interest for allowing a perfect integration between optical and electronic process in a single chip. Besides being compatible with the actual microelectronic industry, it is believed that such structures can considerably increase the information processing speed. An optical microcavity is an example of a simple photonic structure. Made based on silicon, and doped with rare-earth ions, such microcavity may enhance the emission generated by the ion and become a device of technological importance. The project-construction of this kind of microcavity has to consider the operation region and the materials used. It still has to take into account external conditions that may, eventually, change its operation. One of these conditions is described by the thermo-optic coefficient (TOC) that shows the dependence of the refractive index with the temperature. Within this context the present PhD thesis was dedicated to the study of optical microcavities with transmission windows at 650 nm and at 1550 nm – corresponding to the low losses regions of the plastic and silica optical fibers. The microcavities comprised Bragg mirrors [alternated layers of amorphous silicon (a-Si) and amorphous silicon nitride (a-SiN)], one film of a-SiN as spacer, and were deposited on silica substrates by the sputtering technique. The MC-Er and MC-ErYb cavities had Er and Er+Yb-doped a-SiN films as spacers, respectively. Photoluminescence measurements of the MC-ErYb in the near infrared showed an enhancement of 48 times in the emission of the Er³⁺ ions (at ~ 1535 nm) compared with an Er-doped a-SiN film owing to: (1) the presence of ytterbium and, (2) the multiple reflections experienced by the light at the Bragg mirrors. The microcavities whose spacers were pure a-SiN were submitted to optical transmission measurements as a function of the measurement temperature. The shift of the transmission window due to variations in the temperature allowed determining the a-SiN TOC: $(6.2 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (at ~ 620 nm) and, $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (at ~ 1510 nm). To the best of our knowledge, the a-SiN TOC in the visible was determined for the first time in this work.

Keywords: Optical microcavities. Rare-earths. Amorphous silicon. Near infrared photoluminescence. Thermo-optic coefficient.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Evolução da capacidade de transmissão de informação ao longo dos anos, para diferentes sistemas tecnológicos. Observe o grande salto na década de 80 com o advento das fibras ópticas. Outro marco importante ocorreu na década de 1990 com o desenvolvimento dos multiplexadores..... 33
- Figura 1.2 - Representação de um *chip* optoeletrônico e seus principais componentes implantados em um substrato de silício. Para que haja uma boa integração entre os componentes (ópticos e eletrônicos) e o substrato é necessário que todos os componentes sejam à base de silício..... 34
- Figura 2.1 - (a) Representação da estrutura do silício cristalino (ordens de curto e longo alcance). Nesse caso, a mesma célula unitária se repete por todo material. (b) Estrutura do silício amorfo (ordem de curto alcance). Embora apresente a mesma ordem de curto alcance que o material cristalino, essa ordem não se repete por toda a estrutura do material..... 39
- Figura 2.2 - (a) Representação da estrutura de um semicondutor amorfo tetraedricamente coordenado. O desenho apresenta algumas características das estruturas amorfas: diferentes ângulos e comprimentos entre as ligações bem como ligações incompletas (*dangling bonds*). (b) Representação da densidade de estados eletrônicos (DOS – *Density of States*) para um semicondutor amorfo. As linhas pontilhadas (E_C e E_V) identificam os estados eletrônicos tipicamente encontrados em um semicondutor cristalino..... 40
- Figura 2.3 - (a) Representação esquemática de um espelho de *Bragg* (*inset*) formado pela deposição de m camadas alternadas de materiais

com diferentes índices de refração (alto H – *high* e baixo L – *low*) e seu respectivo espectro de transmissão óptica. Tal estrutura induz a formação de uma "banda" de comprimentos de onda que são proibidos de propagar (*stopband*). (b) Espectro de transmissão de uma MC conforme ilustrada no *inset*. Como representado nos *insets*, a diferença entre uma MC e um espelho de *Bragg* é a presença de um espaçador, que possui uma espessura diferente das demais. Esta "quebra" de periodicidade resulta no surgimento de uma janela de transmissão na região do *stopband*. 41

Figura 2.4 - Representação artística do princípio de funcionamento de uma MC óptica baseada no ressonador de *Fabry-Pérot* com espelhos de *Bragg*. Na figura da esquerda vemos que, apenas comprimentos de onda ressonantes (λ'') são transmitidos enquanto os demais ($\lambda', \lambda''', \lambda''''$) são refletidos..... 43

Figura 2.5 - Parte imaginária do índice de refração de um filme de a-SiN (também representado por Si_3N_4). Para comprimentos de onda maiores do que ~ 250 nm, $k = 0$ e, conseqüentemente, a absorção também é nula. Desse modo, apenas a parte real do índice de refração precisa ser considerada..... 44

Figura 2.6 - Densidade de probabilidade (dada pelo quadrado da função de onda radial – $\rho^2(r)$) dos elétrons nas camadas *4f*, *5s*, *5p* e *6s* do Gd^+ . Nesse gráfico, vemos que os elétrons das camadas *5s* e *5p* estão à frente da camada *4f* e, portanto, a camada *4f* encontra-se blindada..... 47

Figura 2.7 - Representação dos níveis de energia dos íons terra-rara, bem como suas respectivas regiões de emissão no espectro eletromagnético. A energia de absorção é dada em cm^{-1} (à esquerda) e, em eV (à direita)..... 48

Figura 3.1 -	Representação do processo de deposição por <i>sputtering</i> . O exemplo mostra uma deposição usando-se argônio. Quando os íons (Ar^+) atingem o alvo, diversos átomos são arrancados e depositados sobre o substrato iniciando, assim, o crescimento do filme fino. \vec{E} representa o campo elétrico criado entre os eletrodos.....	52
Figura 3.2 -	Equipamento de <i>sputtering</i> de rádio frequência (<i>Cooke C 71-3</i>), e alguns dos seus principais componentes, existente no Laboratório de Filmes Finos – Instituto de Física de São Carlos.....	53
Figura 3.3 -	(a) Visão geral do perfilômetro <i>Veeco Dektak 150</i> . Em (b) vemos o local onde a amostra é colocada, bem como a ponteira que se desloca sobre a superfície do material analisado.....	54
Figura 3.4 -	Gráfico gerado em uma medida de perfilometria (curva azul) de um filme de a-GeN com 1.1 μm de espessura (valor estimado). O gráfico acima mostra um degrau com altura igual a 1.2 μm (valor medido). Os eixos “x” e “y” correspondem à distância percorrida na horizontal e ao deslocamento sofrido pela ponta na vertical, respectivamente.....	54
Figura 3.5 -	(a) Equipamento usado nas medidas de EDX. O princípio da técnica é ilustrado em (b). Nesse exemplo, um elétron da camada K é arrancado pelo feixe incidente. Um elétron da camada L decai para a camada K e, conseqüentemente, o átomo emite radiação com energia igual à diferença de energia entre as camadas K e L.....	55
Figura 3.6 -	Representação dos espalhamentos elástico (<i>Rayleigh</i>) e inelástico (<i>Stokes</i> e <i>anti-Stokes</i>). O número 1 representa o estado fundamental enquanto que, o número 2, mostra um nível de	

	energia acima do fundamental.....	57
Figura 3.7 -	Espectros <i>Raman</i> de um filme de silício: originalmente amorfo (curva azul) e após tratamento térmico até experimentar cristalização (curva vermelha). Enquanto o espectro do filme amorfo é caracterizado por um sinal largo em torno de $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$, após cristalização, este estreita-se e é deslocado para maior frequência ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$).....	58
Figura 3.8 -	Equipamento de micro- <i>Raman</i> da <i>Renishaw</i> (RM2000), existente no Laboratório de Filmes Finos. Alguns dos seus principais componentes estão indicados: acessório para imagem, detector CCD, espectrógrafo, filtros <i>Notch</i> , câmera de vídeo, estágio XYZ e um microscópio óptico. As setas azuis representam o caminho percorrido pelo <i>laser</i> e, a seta laranja mostra a trajetória da radiação espalhada.....	58
Figura 3.9 -	Montagem experimental utilizada para as medidas de transmissão óptica. A montagem consiste em: fibras ópticas que conduzem a radiação da lâmpada (fonte de luz) até a amostra, e desta até os espectrômetros (um para a região UV-VIS-NIR e outro para o NIR); um porta amostra e, um <i>note-book</i> (sistema de controle-aquisição).....	59
Figura 3.10 -	(a) Representação do caminho percorrido pela luz durante uma medida de transmissão óptica utilizando a montagem ilustrada na Figura 3.9. Em (b) temos uma visão do mesmo sistema, deixando evidente a variação angular considerada em algumas medidas onde: I_0 corresponde à intensidade da radiação incidente e I à intensidade transmitida.....	59
Figura 3.11 -	Espectro de transmissão (linha preta) de um filme de a-SiH com 950 nm de espessura, depositado sobre substrato de vidro. As	

linhas azul e vermelha são as linhas que unem os máximos (T_M) e os mínimos (T_m) da curva de transmissão, respectivamente. As regiões 1, 2 e 3 correspondem às regiões de baixa, média e alta absorção, respectivamente..... 60

Figura 3.12 - Espectro de absorção óptica de um semiconductor amorfo. O *inset* ilustra as suas três principais regiões de absorção. Aplicam-se as seguintes legendas: BV – Banda de Valência, BC – Banda de Condução, db – *dangling bond* e, DOS – *Density of States*..... 61

Figura 3.13 - Foto da montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo (800–1700 nm). Conforme indicado na foto, o sistema é composto por: *laser* de Ar^+ (multi-linhas); monocromador JY para a separação das linhas do *laser*; espelhos, lentes e filtros especiais; um criostato de He para medidas em função da temperatura (~ 10–400 K); *chopper* óptico; monocromador; detectores na região do UV-VIS (PMT- *photomultiplier tube*) e do NIR (detector de Ge)..... 62

Figura 3.14 - (a) Montagem experimental utilizada nas medidas de PL com um *laser* de titânio-safira: lentes, *chooper*, espelho, porta-amostras, goniômetro, filtro, monocromador, detector de InGaAs, amplificador *lock-in* e computador. (b) Geometria considerada nas medidas de PL em função do ângulo de incidência..... 63

Figura 3.15 - Representação do processo de PL em um material cristalino. Ao absorver a radiação incidente, um elétron passa da banda de valência para a banda de condução. Depois de passar por algumas transições não-radiativas ele se desloca até o mínimo da banda de condução. Posteriormente, ele retorna para a banda de valência emitindo um fóton..... 64

Figura 3.16 - Principais mecanismos de recombinação em um semiconductor amorfo, ilustrados num diagrama de posição espacial. 1- excitação do elétron; 2&3- ionização térmica e termalização, onde os elétrons "transitam" dentro dos estados de cauda, perdendo energia através da emissão de fônons- caracteriza-se pela difusão dos elétrons, que inicialmente estavam na borda da banda de valência (termalização); 4- recombinação não-radiativa onde os elétrons tunelam até um defeito, de onde podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa (6); e 5- recombinação radiativa, caracterizada pela emissão de fótons (PL)..... 64

Figura 3.17 - Diagramas representativos dos princípios das técnicas de: (a) absorção óptica, (b) PL, e (c) PLE. Valem as seguintes legendas: BV – banda de valência, BC – banda de condução, T – transmissão. (a) Em uma medida de absorção, os fótons com energia maior (λ_1 e λ_2) ou igual (λ_3) ao *bandgap* são absorvidos pelo material ($T = 0$). (b) Após excitar o elétron até a banda de condução, uma medida de PL procura identificar as emissões (λ' e λ'') provenientes do decaimento do elétron para estados de menor energia. (c) Além de excitar um elétron até a (borda de absorção da) banda de condução (setas tracejadas), também é possível excitá-lo até algum estado localizado (λ_{R1} , λ_{R2} e λ_{R3}) e analisar somente a intensidade dessa emissão. Essa excitação pode ocorrer, por exemplo, em torno de um nível de energia de um terra-rara..... 66

Figura 3.18 - Representação da estrutura de cada MC que consistiu na deposição de camadas alternadas de a-Si e a-SiN. Por motivos de ilustração o desenho não se encontra em escala e os espelhos foram representados com apenas 1 período. As espessuras e índices de refração de cada camada, bem como o número de

	períodos, são mostrados na tabela 2.....	69
Figura 4.1 -	Espectros de transmissão óptica dos filmes de a-SiN: (a) não-dopado, e dopados com (b) Er, (c) Yb, e (d) ErYb. Os espectros referem-se a filmes sem tratamento térmico (AD – <i>as-deposited</i>) e tratados a 500 e 1000 °C por 30 min. As curvas em preto indicam a transmissão do substrato de sílica utilizado.....	72
Figura 4.2 -	Curvas do índice de refração de filmes de a-SiN: (a) puro, e (b) dopado com Er. Tratamentos térmicos até 750 °C/30 min (não mostrado) não induzem mudanças significativas no índice de refração dos filmes de a-SiN.....	73
Figura 4.3 -	Espectros de PL (temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 488$ nm) de filmes de a-SiN: (a) não-dopado e dopados com (b) Er, (c) Yb, e (d) ErYb. Os espectros referem-se a filmes sem tratamento térmico (AD) e tratados a 500 e 1000 °C por 30 min. O <i>inset</i> de cada figura mostra a intensidade de fotoluminescência em função do tempo de tratamento a 500 °C.....	73
Figura 4.4 -	Espectros de transmissão óptica de filmes de: (a) a-Si, (b) a-SiN, (c) a-SiH, (d) a-GeN, (e) a-AlN, e (f) a-TiN com as espessuras indicadas pela micro-balança de quartzo. Os espectros dos substratos utilizados também estão representados.....	75
Figura 4.5 -	Espessura em função do tempo de deposição de filmes de: (a) a-Si, (b) a-SiN, (c) a-SiH, (d) a-GeN, (e) a-AlN, (f) a-TiN. Valem as seguintes legendas: □ valores mostrados pelo medidor de espessura (micro-balança de quartzo); □ medidas de perfilometria (P) e; □ valores fornecidos pelo método óptico ou de <i>Swanepoel</i> (M).....	75
Figura 4.6 -	Índice de refração dos filmes de (a) a-Si, (b) a-SiN e (c) a-SiH	

com diferentes espessuras. Os valores indicados nas legendas correspondem aos valores mostrados no medidor existente no painel do equipamento usado para realizar a deposição por *sputtering*..... 77

Figura 4.7 - Espectros de transmissão das MCs (a) MC-VIS e (b) MC-NIR conforme depositadas. Os *insets* em cada figura apresentam micrografias (SEM-FEG) de cada microcavidade. Em ambos os casos é possível ver o número de camadas que compõem cada espelho: 4 na MC-VIS (a) e 6 na MC-NIR (b). As microcavidades mostradas nos *insets* foram depositadas sobre silício cristalino (c-Si)..... 78

Figura 4.8 - Espectros de transmissão óptica de microcavidades sem tratamento térmico: (a) MC-VIS e (b) MC-NIR. Os espectros experimentais foram obtidos à temperatura ambiente e com incidência normal. As curvas teóricas foram geradas por simulações no COMSOL..... 79

Figura 4.9 - Espectros de transmissão óptica de diferentes microcavidades ópticas com janelas de transmissão no NIR. Todas as MCs possuem a mesma estrutura da MC-NIR (Tabela II) variando apenas a espessura do espaçador - conforme os valores indicados na legenda. Observe o deslocamento produzido na janela de transmissão à medida que diferentes espessuras são utilizadas..... 81

Figura 4.10 - Espectros de transmissão óptica das microcavidades (a) MC-VIS e (b) MC-NIR após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas. Em ambas as cavidades os tratamentos resultaram no deslocamento das janelas de transmissão além de influenciar na sua intensidade. Os espectros obtidos a 250 e 500 °C não foram mostrados por motivos de clareza..... 81

Figura 4.11 - (a) Espectros de transmissão de filmes de a-Si e de c-Si. O *inset* mostra o espectro Raman da cavidade MC-NIR após tratamento térmico a 750 °C/30 min. O pico em torno de 518 cm⁻¹ indica que, de fato, o tratamento térmico induziu uma cristalização parcial do a-Si presente na MC-NIR. (b) Curvas do índice de refração dos filmes de a-Si e c-Si mostrados em (a). Os filmes de a-Si e c-Si possuem cerca de 100 e 250 nm de espessura, respectivamente..... 82

Figura 4.12 - Comprimento de onda de Bragg (λ_0) e a correspondente transmissão máxima (T_0) observada nas cavidades (a) MC-VIS e (b) MC-NIR. Os valores referem-se a microcavidades conforme depositadas (AD) e tratadas a 250, 500, 750 e 1000 °C. Devido à inhomogeneidade apresentada pela cavidade MC-NIR após o tratamento a 750 °C, a mesma não foi tratada a 1000 °C. As barras de erro consideram a resolução do equipamento usado e o resultado de várias medidas. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos..... 83

Figura 4.13 - Posição da janela de transmissão em função do ângulo de incidência para as cavidades (a) MC-VIS tratada a 1000 °C/30 min e (b) MC-NIR tratada a 750 °C/30 min. Os *insets* mostram a intensidade da transmissão da janela em função do ângulo. As linhas vermelhas correspondem aos valores esperados para λ_{tilt} considerando-se o índice de refração efetivo (n_{ef}) das cavidades. As barras de erro levam em consideração a resolução do aparato experimental e o resultado de várias medidas..... 85

Figura 4.14 - Espectros de transmissão da (a) MC-VIS tratada a 1273 K (1000 °C)/30 min e (b) MC-NIR tratada a 1023 K (750 °C)/30 min obtidos entre 83–873 K (-190–600 °C). Os *insets* ilustram a estrutura física (fora de escala) de cada cavidade considerada. As setas *in/out* indicam a sequência e geometria utilizada nas

medidas..... 87

Figura 4.15 - Coeficiente termo-óptico a 300 K (27 °C) na região do (a) VIS (600–650 nm) e do (b) NIR (1500–1550 nm) de vários materiais em função de seus respectivos *bandgaps* ópticos. Com exceção dos casos indicados, o tamanho dos símbolos contempla variações nos valores obtidos na literatura. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos. Os *insets* de cada figura mostram a variação do comprimento de onda de *Bragg* da MC-VIS (a) e MC-NIR (b) em função da temperatura de medida. No *insets*, as linhas vermelhas são os ajustes obtidos com as equações (4.8) e (4.9)..... 89

Figura 4.16 - Espectros de EDX dos filmes de a-SiN puro e dopado com ErYb mostrando suas principais componentes (transições de raios-X). As contribuições de cobre e oxigênio provêm do substrato. O *inset* é uma expansão da região em torno de 1.5 keV dos espectros de EDX e mostra as transições de raios-X $L\beta$ devido à presença de Er e Yb nos filmes de a-SiN dopados com Er, Yb e ErYb..... 91

Figura 4.17 - Espectros de transmissão de microcavidades cujos espaçadores consistiram de filmes de a-SiN dopados com (a) Er e (b) ErYb. Os espectros de PL ($\lambda_{exc} = 488$ nm) dos filmes de a-SiN dopados com Er e ErYb (linhas vermelhas) são mostrados em (a) e em (b). Os sinais de PL em ~ 1535 e ~ 980 nm (com contribuições vibrônicas até 1200 nm) são devidos aos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente..... 92

Figura 4.18 - Espectros de PLE (detecção em ~ 1535 nm) das microcavidades contendo filmes de a-SiN dopados com Er (MC-Er) e ErYb (MC-ErYb). Os espectros mostram que a emissão mais intensa ocorre ao excitar as cavidades MC-Er e MC-ErYb com

comprimentos de onda iguais a 964 e 982 nm, respectivamente. O *inset* mostra a emissão (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) da cavidade MC-Er cujas intensidades estão indicadas no espectro de PLE (pontos coloridos)..... 93

Figura 4.19 - Espectros de fotoluminescência das microcavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. Os espectros dos filmes de a-SiN dopados com Er e com ErYb também são mostrados para fins comparativos. Exceto pelos comprimentos de onda de excitação [964 nm nos espectros em (a) e 982 nm em (b)], os espectros foram obtidos sob as mesmas condições: temperatura ambiente, excitação a 45° e detecção a 0°. Observe os fatores multiplicativos..... 94

Figura 4.20 - Representação do mecanismo de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Após absorver fótons com comprimento de onda ~ 980 nm os elétrons dos íons Yb^{3+} são excitados para o nível ${}^2F_{5/2}$. Ao decair para o estado fundamental essa energia é transferida para os íons Er^{3+} (${}^4I_{11/2}$). Após uma transição não-radiativa para o nível ${}^4I_{13/2}$ o íon volta ao seu estado fundamental (${}^4I_{15/2}$) emitindo um fóton com comprimento de onda igual ~ 1535 nm..... 95

Figura 4.21 - Espectros de PL e de transmissão óptica das microcavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. Os espectros de transmissão foram obtidos com incidência a 10° e os de PL foram obtidos adotando-se a geometria de excitação a 35° e detecção a 10°. Os espectros de PL das microcavidades foram obtidos usando-se um comprimento de onda de excitação igual a 964 nm (Er) e 982 nm (ErYb)¹¹³. As curvas pretas correspondem aos espectros de PL [excitação (488 nm) a 45° e detecção a 0°] dos filmes de a-SiN dopados com Er e ErYb..... 95

Figura 4.22 - Comprimento de onda do máximo sinal de PL e sua respectiva

intensidade em função do ângulo de detecção – relativo à perpendicular da superfície da amostra. Os valores correspondem à emissão do Er^{3+} nas cavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. "Filme" indica os valores de PL (excitação a 45° e detecção a 0°) dos filmes de a-SiN dopados com Er e Er+Yb. Observe as diferentes escalas verticais à direita. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e os espectros de PL foram obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 964 \text{ nm}$ (MC-Er) e $\lambda_{\text{exc}} = 982 \text{ nm}$ (MC-ErYb).....

96

Figura A.1 - (a) Espectros de transmissão óptica e (b) curvas do índice de refração de filmes de a-Si e a-SiH (depositados sobre uma lâmina de vidro) e de a-SiN (depositado sobre quartzo). Todos os filmes possuem espessura $t \sim 500 \text{ nm}$. Em (b) vemos que o a-Si possui um índice de refração muito maior do que o substrato ($n \sim 1.5$). Portanto, a diferença entre o índice de refração do substrato e do filme é maior no caso do a-Si justificando, assim, as franjas com maiores amplitudes representadas em (a).....

112

Figura A.2 - (a) Tela inicial da rotina. Nesse momento, o usuário deve fornecer o espectro interpolado de transmissão óptica da amostra. Fornecido o espectro, a tela em (b) mostra o local (em detalhe) onde os máximos e mínimos do espectro fornecido devem ser fornecidos.....

113

Figura A.3 - A tela acima ilustra o espectro experimental (vermelho) e o teórico (azul) de transmissão óptica de um filme de a-Si. Conforme a espessura e os parâmetros A e B da equação de *Cauchy* são variados muda-se, também, o número de franjas bem como a amplitude das mesmas. A curva bege corresponde a T_α

114

Figura B.1 - (a) Montagem usada durante as medidas de transmissão óptica em função da temperatura composta por: um microscópio óptico,

um sistema de controle-aquisição, um *dewar* de nitrogênio líquido, um criostato de dedo-frio e um espectrômetro portátil.
 (b) Detalhe da luz branca saindo da objetiva do microscópio e incidindo sobre a amostra que se encontra dentro do criostato..... 117

Figura C.1 - Janela inicial do *software* COMSOL. Nessa janela, na aba *Model Library*, escolhemos o módulo físico que será usado na simulação. Nesse trabalho, escolhemos o módulo RF. Este módulo é usado em problemas relacionados a ondas eletromagnéticas, situações em óptica e em fotônica..... 119

Figura C.2 - (a) Área de trabalho do COMSOL. A estrutura desenhada no meio da área corresponde à MC-NIR. Em (b) temos o exemplo de uma janela onde é possível inserir as condições de contorno a serem usadas durante a simulação..... 120

Figura C.3 - Definição da malha onde as equações de *Maxwell* serão resolvidas..... 121

Figura C.4 - Representação dos resultados gerados pela simulação. O gráfico à esquerda corresponde à curva de transmissão gerada pelo programa. A imagem colorida à direita mostra o comportamento do campo elétrico ao longo do eixo x para $\lambda = 1550$ nm..... 121

Figura C.5 - (a) Essa janela permite selecionar o parâmetro físico (campo elétrico ou campo magnético, por exemplo) cujo comportamento será exibido em uma escala de cores por toda a estrutura. Na janela em (b) vemos onde é possível selecionar os parâmetros a serem representados na forma de um gráfico..... 122

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Valores do coeficiente de expansão térmica (α_e) e do coeficiente termo-óptico (dn/dT) para alguns halogenetos alcalinos (CsI, KBr e LiF) e de tálio (TlBr), diamante, GaAs e do c-Si. Com exceção do dn/dT do CsI (obtido a 27 °C) e do TlBr (onde a temperatura não foi informada), todos os demais valores de dn/dT foram determinados a 20 °C..... 46
- Tabela 2 - Características das camadas de cada material usado na deposição das MCs. Considerando que os espelhos superior e inferior são idênticos e consistem de camadas intercaladas de a-Si (alto índice de refração n_H) e a-SiN (baixo índice de refração n_L), os dados abaixo referem-se: à posição da janela de transmissão (λ_0), ao índice de refração em λ_0 (n_H ou n_L), às suas espessuras (t_H ou t_L), e ao número de períodos (m). O índice de refração (n_S) e a espessura (t_S) do espaçador (a-SiN) também são indicados para cada MC..... 70
- Tabela 3 - Características dos espectros de transmissão das microcavidades MC-VIS e MC-NIR conforme depositadas: comprimento de onda de Bragg (λ_0), largura de linha a meia altura em λ_0 ($\Delta\lambda_0$), largura do *stop band* ($\Delta\lambda_{SB}$), transmissão máxima em λ_0 (T_0) e na região do *stopband* (T_{SB}). Os valores entre parênteses foram obtidos pelo COMSOL..... 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBR	<i>Distributed Bragg Reflectors</i>
Espaçador	Camada, dopada com algum íon terra-rara ou não, colocada entre dois espelhos de Bragg
Filme	Camada, dopada com algum íon terra-rara ou não, mas que não se encontra dentro de uma microcavidade
λ	Comprimento de onda
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
λ_0	Comprimento de onda de Bragg
MC	Microcavidade
NIR	<i>Near infrared</i>
PL	<i>Photoluminescence</i>
PLE	<i>Photoluminescence Excitation</i>
TOC	<i>Thermo-Optic Coefficient</i>
VIS	Visível

SUMÁRIO

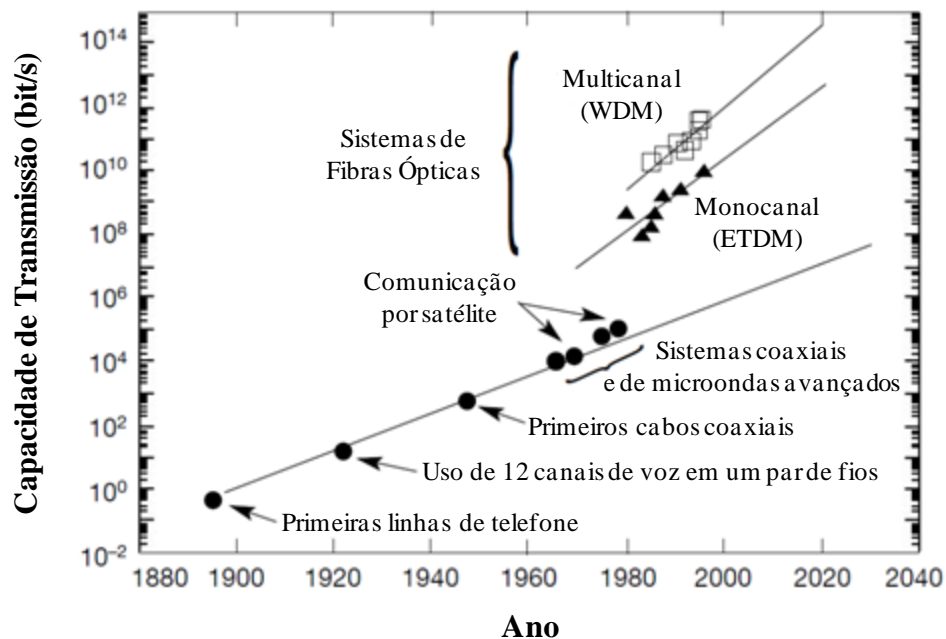
Capítulo 1 <i>Introdução</i>	33
Capítulo 2 <i>Fundamentação Teórica</i>	39
2.1 Semicondutores Amorfos	39
2.2 Microcavidades	41
2.3 Coeficiente Termo-Óptico (<i>TOC</i>).....	44
2.4 Íons Terra-Rara	46
Capítulo 3 <i>Materiais e Métodos</i>	51
3.1 A técnica de <i>Sputtering</i>	51
3.2 Perfilometria	53
3.3 <i>Energy Dispersive X-ray</i> (EDX).....	55
3.4 Espectroscopia Raman	56
3.5 Transmissão Óptica	59
3.6 Fotoluminescência (PL)	61
3.7 Fotoluminescência de Excitação (PLE)	65
3.8 Materiais e Cavidades	67
3.8.1 Deposição de filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara.....	67
3.8.2 Deposição de diferentes filmes	68
3.8.3 Deposição das cavidades	68
Capítulo 4 <i>Resultados e Discussão</i>	71
4.1 Filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara.....	71
4.2 Caracterização óptica dos diferentes filmes	74
4.3 Transmissão óptica das MCs	78
4.4 Transmissão óptica em função da temperatura de tratamento térmico	81
4.5 Transmissão óptica em função da temperatura de medida.....	86
4.6 Fotoluminescência no infravermelho próximo (NIR).....	90
Capítulo 5 <i>Conclusões e Perspectivas</i>	97
REFERÊNCIAS	101
APÊNDICE A (Determinação de Constantes Ópticas - Método de Swanepoel) ..	111
APÊNDICE B (Medidas de transmissão óptica em função da temperatura)	117
APÊNDICE C (Plataforma COMSOL)	119
APÊNDICE D (Comunicações científicas decorrentes da presente tese).....	123

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e implementação das comunicações ópticas foi, sem qualquer sombra de dúvidas, um dos grandes avanços tecnológicos conquistados ao longo dos últimos 20-30 anos. Foi justamente a partir do advento desse tipo de tecnologia que nosso sistema de telecomunicações teve um ganho significativo, em quantidade e qualidade, na transmissão de informações – muito superior a qualquer outra tecnologia disponível (figura 1.1). Apesar da sofisticação e dos avanços alcançados, a crescente demanda no setor de telecomunicações requer o seu contínuo desenvolvimento-aprimoramento. Além disso, estes devem ainda atender a critérios econômicos e principalmente ambientais, sugerindo alternativas na direção de tecnologias simples, eficientes e de baixo consumo energético. Dentro desse contexto insere-se a pesquisa e desenvolvimento de materiais (ou métodos) visando a produção de novas fontes de radiação (*LED's, lasers*), moduladores-multiplexadores ópticos, e dispositivos integrados cada vez menores e mais eficientes.¹

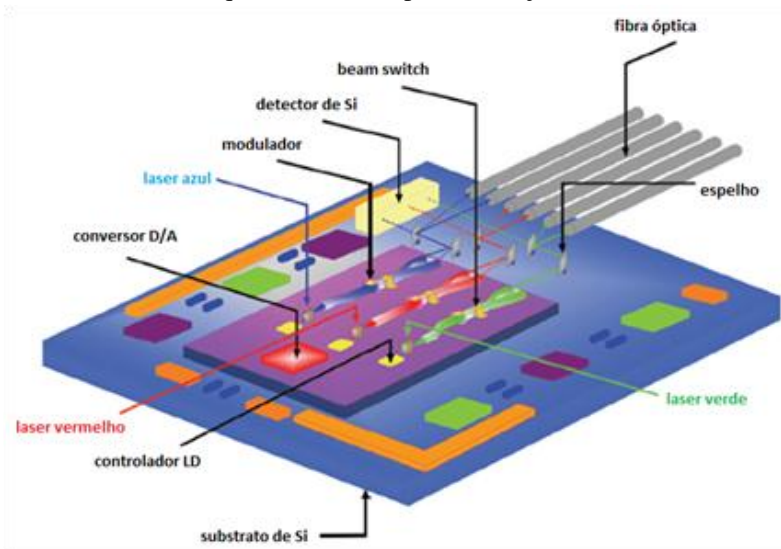
Figura 1.1 – Evolução da capacidade de transmissão de informação ao longo dos anos, para diferentes sistemas tecnológicos. Observe o grande salto na década de 80 com o advento das fibras ópticas. Outro marco importante ocorreu na década de 1990 com o desenvolvimento dos multiplexadores.



Fonte: Adaptada de PEARSALL.¹

Data da década de 1960 o conceito de óptica integrada, o qual consiste em dispor em um único dispositivo as operações de geração-transmissão-processamento de sinais a partir de fótons e de elétrons. Intrinsecamente ligado à área de óptica integrada, devemos mencionar a chamada tecnologia fotônica ou optoeletrônica (área que se ocupa do estudo das interações entre fótons e elétrons) a qual – quer seja por questões de portabilidade ou de eficiência – possui como seu maior mercado o setor de telecomunicações¹. Considerando-se que grande parte de nossa atual micro-eletrônica encontra-se fundamentada no silício, um caminho natural para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos integrados seria, igualmente, basear-se nesse material. Tendo por base este cenário, um dispositivo como o ilustrado na figura 1.2 teria como principais características: compatibilidade com a atual tecnologia micro-eletrônica, maior velocidade de processamento, baixo consumo de energia, ausência de interferências eletromagnéticas, tamanho reduzido, entre outras.²

Figura 1.2 – Representação de um *chip* optoeletrônico e seus principais componentes implantados em um substrato de silício. Para que haja uma boa integração entre os componentes (ópticos e eletrônicos) e o substrato é necessário que todos os componentes sejam à base de silício.



Fonte: Adaptada de STECKL; PARK; ZAVADA.³

Muitos esforços têm sido feitos ao longo dos últimos anos para avançar na integração de componentes ópticos e eletrônicos. Como exemplo é possível citar os trabalhos realizados por duas gigantes da área de informática. A *IBM* anunciou ter conseguido, através de vários processos, integrar diferentes componentes nanofotônicos de silício como moduladores e detectores em um único *chip*.⁴ A *Intel*, igualmente usando componentes à base de silício, também tem se dedicado ao estudo de uma maneira eficiente de promover a integração de dispositivos optoeletrônicos com o intuito de atingir altíssimas taxas de transmissão de dados

(de 100 Gbit/s a 1 Tbit/s).⁵ Como resultado da intensa pesquisa neste setor, alguns equipamentos que utilizam a tecnologia optoeletrônica à base de silício já podem ser encontrados no mercado como, por exemplo, o atenuador óptico variável (VOA – *variable optical attenuator*) de oito canais⁶ e um modulador desenvolvido pela *Luxtera*.⁷ Devido a grande relevância desse tema, grandes investimentos e muita pesquisa continuam sendo feitos nessa área.⁸⁻¹¹

Uma perfeita integração optoeletrônica requer que os dispositivos emissores de luz também sejam à base de silício. A construção de tais dispositivos, no entanto, tem sido limitada por uma propriedade intrínseca do silício cristalino: seu *bandgap* indireto e consequente dificuldade de produzir radiação luminosa, eficientemente. Como resultado, muitas das atuais pesquisas têm sido concentradas na exploração de diferentes maneiras de se extrair radiação luminosa de compostos/estruturas à base de silício.¹² Um método muito utilizado consiste na inserção de elementos emissores de luz como íons terra-rara, por exemplo, em materiais à base de silício.¹³⁻¹⁵ Dentre os íons terra-rara, o mais estudado é o Er^{3+} por possuir uma transição entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ que coincide com a região de menores perdas das fibras ópticas usadas no atual sistema de telecomunicações (a chamada banda C em ~ 1550 nm).¹⁶ Outros íons ainda apresentam interesse na geração de radiação luminosa na região do visível (Eu^{3+} no vermelho, Tb^{3+} no verde e Ce^{3+} no azul) ou de luz branca (combinação de diferentes íons), apenas para citar alguns exemplos.

Qualquer que seja o material/estrutura base para o emissor de radiação luminosa, essa radiação pode ser amplificada por intermédio de uma microcavidade óptica – igualmente compatível com a idéia de integração de dispositivos. Originalmente, essas cavidades eram compostas por dois espelhos separados e eram usadas em medidas espectroscópicas.¹⁷ Alguns anos mais tarde *Purcell*¹⁸ propôs que a emissão espontânea de um material poderia ser intensificada se a mesma fosse confinada em uma região de dimensões da ordem do comprimento de onda de emissão. Desse modo, cavidades com dimensões da ordem de micro/nanômetros passaram a ser fabricadas e, convenientemente, denominadas microcavidades (MCs) ópticas. Formada por dois espelhos de *Bragg* (ou DBR – *Distributed Bragg Reflector*) separados por uma camada mais espessa responsável pela emissão do material essa estrutura tem sido o tema de pesquisa de diversos grupos por sua capacidade de intensificar a emissão luminosa do material que se encontra na região entre os dois espelhos.¹⁹⁻²¹ Na área de optoeletrônica do silício, diversos materiais já foram usados na fabricação dessas microcavidades, em particular aquelas envolvendo filmes à base de ligas de silício amorfo (a-

Si): a-Si_{1-x}N_xH com diferentes concentrações de nitrogênio em cada camada,²² a-Si:H/a-SiO_x:H,²³ SiO₂/TiO₂,²⁴ SiO/SiO₂,²⁵ entre outras.

Dentro desse contexto, a presente Tese de Doutorado teve por objetivo estudar microcavidades ópticas totalmente baseadas em compostos de silício. Mais precisamente, as MCs consistiram de camadas alternadas de silício amorfo (a-Si) e nitreto de silício amorfo (a-SiN). Além do projeto, confecção e caracterização das microcavidades, estudamos os efeitos devidos à inserção de filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara sobre as suas propriedades ópticas. Dentre algumas das vantagens das MCs aqui estudadas podemos mencionar: (1) total compatibilidade com a atual microeletrônica do silício (envolvendo desde as técnicas de preparo-processamento até as de caracterização), e (2) até onde sabemos, essa foi a primeira ocasião em que a combinação a-Si/a-SiN foi utilizada na fabricação de uma microcavidade.

A fim de sermos bem sucedidos no estudo das microcavidades ópticas à base de silício, dedicamos considerável atenção aos processos envolvidos na sua confecção, bem como no controle e propriedades dos materiais utilizados. Uma dessas propriedades é o índice de refração (n). É bem conhecido que o índice de refração depende do comprimento de onda, dependência essa denominada relação de dispersão $n(\lambda)$. Contudo, a temperatura do meio onde o material se encontra também pode influenciar o índice de refração. Essa influência, isto é, a variação do índice de refração com a temperatura T é denominada coeficiente termo-óptico (TOC – *Thermo-Optic Coefficient*), e é representada por dn/dT . O conhecimento dessa propriedade é de extrema importância e determinante no funcionamento de qualquer dispositivo óptico.²⁶ Devido a sua relevância várias técnicas têm sido empregadas na determinação do TOC de diferentes materiais.²⁷⁻³¹ Contudo, um aspecto negativo nesses trabalhos é o pequeno intervalo de temperaturas (normalmente, entre 100 e 200 °C) adotado para determinação do TOC. Isso faz com que variações importantes no TOC deixem de ser observadas, principalmente para temperaturas abaixo da ambiente. Assim, o presente trabalho fez uso de um método, até onde sabemos, inovador para determinar o TOC de um filme de a-SiN. O método consistiu em medidas de transmissão óptica em função da temperatura (entre -190 e 600 °C) de duas microcavidades diferentes: uma com janela de transmissão no visível (~ 650 nm) e, outra com janela na região do infravermelho próximo (~ 1550 nm). Esses comprimentos de onda foram escolhidos tendo por base as regiões onde as atuais fibras ópticas comerciais, à base de plástico e de sílica (amplamente usadas nas transmissões de sinal à curtas e longas distâncias, respectivamente) apresentam menores perdas.^{20,32} As microcavidades usadas no estudo do TOC também foram constituídas por camadas alternadas de filmes de a-Si e a-SiN.

Dessa forma, na presente Tese de Doutorado, nos dedicamos ao estudo de MCs ópticas fabricadas pela técnica de *sputtering* de rádio frequência e depositadas sobre substratos de sílica. As MCs ópticas foram, ainda, submetidas a tratamentos térmicos cumulativos em atmosfera de argônio e, posteriormente, caracterizadas por medidas de transmissão óptica, fotoluminescência (PL – *Photoluminescence*), PLE (*Photoluminescence Excitation*), e EDX (*Energy Dispersive X-ray*).

Com o propósito de melhor apresentar e discutir os resultados obtidos ao longo deste trabalho, a presente Tese encontra-se dividida da seguinte forma:

Capítulo 2 (*Fundamentação Teórica*) – onde foram apresentados: uma visão geral dos semicondutores amorfos; os principais conceitos relativos às microcavidades e ao coeficiente termo-óptico; algumas características dos íons terra-rara bem como noções acerca da transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} – conceitos necessários para tornar o trabalho auto-consistente.

Capítulo 3 (*Materiais e Métodos*) – descrevendo os princípios das técnicas usadas na fabricação e caracterização das microcavidades aqui estudadas. Este Capítulo apresenta, ainda, uma descrição detalhada das características de cada microcavidade (número de camadas e posição da janela de transmissão) e dos materiais usados na fabricação de cada estrutura (índice de refração e espessura).

Capítulo 4 (*Resultados e Discussão*) – como o próprio nome sugere, este capítulo foi destinado à exposição e discussão dos resultados obtidos durante o desenvolvimento do Projeto de Doutorado.

Capítulo 5 (*Conclusões e Perspectivas*) – onde foram apresentadas uma revisão dos principais resultados/conclusões obtidos e, também, algumas perspectivas para a realização de trabalhos futuros.

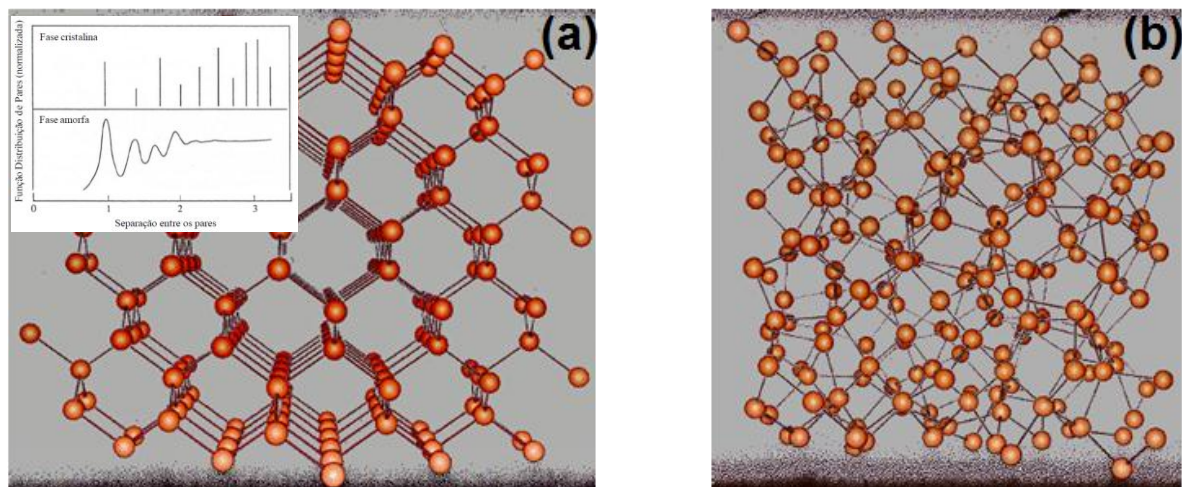
CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Semicondutores Amorfos

A principal característica dos materiais amorfos é a ausência da chamada ordem de longo alcance. Essa propriedade é comumente encontrada em materiais com estruturas cristalinas (figura 2.1a) e consiste na repetição de uma mesma célula unitária ao longo de toda sua extensão. Materiais amorfos não são completamente desordenados. Eles possuem a mesma ordem de curto alcance dos materiais cristalinos, mas essa ordem é apenas local, isto é, ela não se estende por toda sua extensão (figura 2.1b).³³

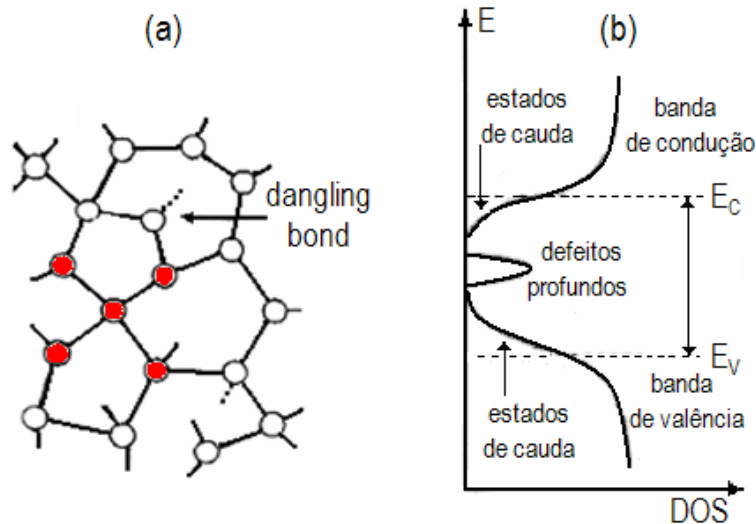
Figura 2.1 – (a) Representação da estrutura do silício cristalino (ordens de curto e longo alcance). Nesse caso, a mesma célula unitária se repete por todo material. (b) Estrutura do silício amorfo (ordem de curto alcance). Embora apresente a mesma ordem de curto alcance que o material cristalino, essa ordem não se repete por toda a estrutura do material.



Fonte: Adaptada de ESTRUTURA.³⁴

A desordem estrutural apresentada pelos materiais amorfos influencia suas propriedades de diversas maneiras. Os diferentes comprimentos e ângulos entre as ligações químicas induzem um alargamento das bandas de valência e condução, o que resulta na formação dos denominados estados de cauda. Além desses, defeitos estruturais como ligações incompletas (*dangling bonds*) são responsáveis pelo surgimento de defeitos profundos na região central do *bandgap*³³ (figura 2.2).

Figura 2.2 – (a) Representação da estrutura de um semiconductor amorfo tetraedricamente coordenado. O desenho apresenta algumas características das estruturas amorfas: diferentes ângulos e comprimentos entre as ligações bem como ligações incompletas (*dangling bonds*). (b) Representação da densidade de estados eletrônicos (DOS – *Density of States*) para um semiconductor amorfo. As linhas pontilhadas (E_C e E_V) identificam os estados eletrônicos tipicamente encontrados em um semiconductor cristalino.



Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

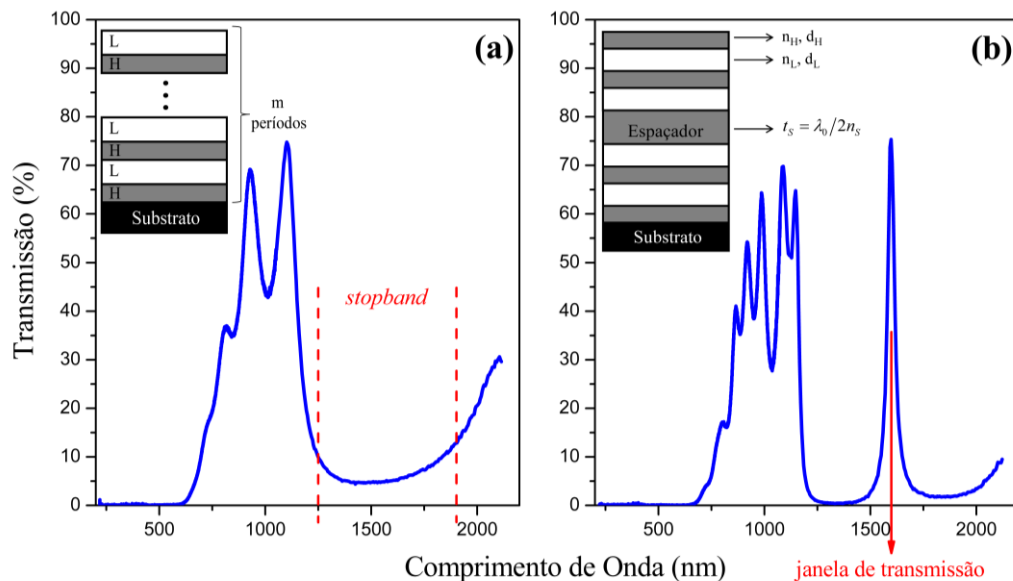
Semicondutores amorfos são usados na fabricação de diversos dispositivos optoeletrônicos. O silício amorfo e suas respectivas ligas são os semicondutores amorfos mais usados na fabricação de células solares,³⁶ transistores de filmes finos³⁷ e outros dispositivos eletrônicos. Uma das vantagens dos materiais amorfos é seu baixo custo quando comparado com seus análogos cristalinos.³⁸ Além disso, sua estrutura e suas propriedades ópticas e eletrônicas podem ser facilmente alteradas mediante a realização de tratamentos térmicos e dopagem com diferentes elementos.

O processo de hidrogenação é um método muito utilizado para a redução de níveis eletrônicos entre as bandas. Durante esse processo, os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de silício que estão com alguma ligação incompleta (*dangling bond*) e, com isso, a quantidade de defeitos no material diminui.³³ Outra maneira consiste no uso do nitrogênio. Neste caso, os átomos de silício passam a fazer uma ligação trigonal com os átomos de nitrogênio o que resulta em um aumento significativo do *bandgap* do material (~ 4 eV do a-SiN comparado a ~ 2 eV do a-Si:H). Nesse caso, em especial, uma característica interessante dos materiais de *bandgap* grande é que eles apresentam menores chances de transições não-radiativas com o aumento da temperatura.³⁹

2.2 Microcavidades

A propagação de ondas eletromagnéticas em meios periódicos pode apresentar diversos fenômenos interessantes. No caso de estruturas multicamadas periódicas [*inset* da figura 2.3(a)] é possível observar a presença de uma "banda" de comprimentos de onda cuja propagação é proibida.⁴⁰ Esse fenômeno é uma consequência direta da periodicidade do índice de refração causada pela deposição alternada de materiais diferentes.^{19,41} Uma importante aplicação é a fabricação dos chamados espelhos de *Bragg* (DBR's – *Distributed Bragg Reflectors*) os quais, também, podem ser usados como filtros.

Figura 2.3 – (a) Representação esquemática de um espelho de *Bragg* (*inset*) formado pela deposição de m camadas alternadas de materiais com diferentes índices de refração (alto H – *high* e baixo L – *low*) e seu respectivo espectro de transmissão óptica. Tal estrutura induz a formação de uma "banda" de comprimentos de onda que são proibidos de propagar (*stopband*). (b) Espectro de transmissão de uma MC conforme ilustrada no *inset*. Como representado nos *insets*, a diferença entre uma MC e um espelho de *Bragg* é a presença de um espaçador, que possui uma espessura diferente das demais. Esta "quebra" de periodicidade resulta no surgimento de uma janela de transmissão na região do *stopband*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um espelho de *Bragg*, como mostrado no *inset* da figura 2.3(a), é construído alternando-se camadas de diferentes materiais: um material com alto índice de refração (H – *high*) e outro com baixo índice de refração (L – *low*). Para que o espelho funcione adequadamente, a espessura t de cada camada deve ser tal que todas as ondas refletidas se sobreponham construtivamente. Essa condição é satisfeita quando as espessuras são dadas pelas equações:

$$t_H = \lambda_0/4n_H \quad \text{e} \quad t_L = \lambda_0/4n_L \quad (2.1)$$

sendo: t_H e t_L a espessura das camadas com alto e baixo índice de refração e, n_H e n_L os índices de refração das camadas com alto e baixo índice de refração, respectivamente. A quantidade λ_0 , definido como o comprimento de onda de *Bragg*, corresponde ao comprimento de onda no qual o espelho de *Bragg* terá a reflexão máxima (ou transmissão mínima). Cada par de camadas HL é denominado período. O número de períodos m em um espelho de *Bragg* determina a porcentagem de reflexão que o mesmo terá em λ_0 e é definido pela expressão:⁴²

$$m = 0.5 \ln \left[\frac{n_H^2 (1 - \sqrt{R})}{n_{subs} n_{ar} (1 + \sqrt{R})} \right] / \ln(n_L/n_H) \quad (2.2)$$

onde: R representa a reflexão desejada para o espelho ($0 < R < 1$) e, n_{subs} e n_{ar} correspondem ao índice de refração do substrato e do ar, respectivamente. Desse modo, para se ter um espelho com alta reflexão é necessário: um grande número de períodos (se a diferença entre os índices de refração $\Delta n = n_H - n_L$ for pequena), ou poucos períodos se Δn for grande.⁴²

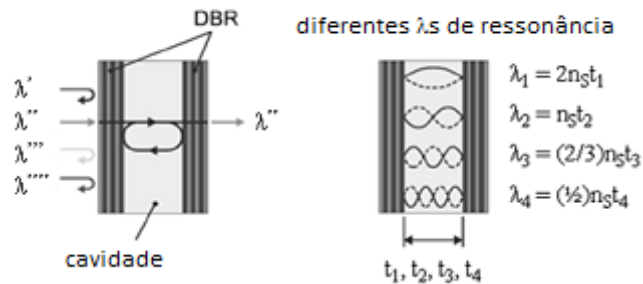
Além de influenciar diretamente na quantidade de períodos, a diferença entre os índices de refração também determina a largura do *stopband* ($\Delta\lambda_{SB}$) da seguinte maneira:

$$\Delta\lambda_{SB} = \frac{2\lambda_0\Delta n}{\pi n_{ef}} \quad (2.3)$$

onde n_{ef} corresponde ao índice de refração efetivo do espelho ($n_{ef} = 2n_H n_L / (n_H + n_L)$). Assim, quanto maior a diferença entre os índices de refração maior será a largura do *stopband*.⁴³

O empilhamento de camadas de dois materiais com diferentes índices de refração resulta na formação de uma banda proibida (*stopband*) como mostrado na figura 2.3(a). Contudo, ao se interromper a periodicidade pela inserção de uma camada com espessura da ordem de $\lambda/2$, por exemplo, cria-se uma janela de transmissão no meio do *stopband* conforme mostrado na figura 2.3(b). A posição dessa janela dentro do *stopband* pode ser alterada variando-se a espessura do espaçador.⁴³ O arranjo composto por dois espelhos de *Bragg* e um espaçador é conhecido como microcavidade (MC) óptica [*inset* da figura 2.3(b)] e o princípio de funcionamento desta estrutura pode ser melhor apreciado na figura 2.4.

Figura 2.4 – Representação artística do princípio de funcionamento de uma MC óptica baseada no ressonador de *Fabry-Pérot* com espelhos de *Bragg*. Na figura da esquerda vemos que, apenas comprimentos de onda ressonantes (λ'') são transmitidos enquanto os demais (λ' , λ''' , λ'''') são refletidos.



Fonte: Adaptada de HOHLFELD; ZAPPE.⁴⁴

Conforme indicado na figura 2.4, radiação eletromagnética com diferentes comprimentos de onda (λ' , λ'' , λ''' , λ'''') incide perpendicularmente sobre a MC e adentra a região entre os espelhos de *Bragg*. Durante as sucessivas reflexões no interior da MC a radiação experimenta processos de interferência, dando origem ao fenômeno de ressonância. A mudança de fase após um ciclo completo dentro da cavidade deve ser um múltiplo inteiro de 2π . Isto ocorre se:

$$2 k_M n_S t_S = 2\pi M \quad (2.4)$$

onde: $k_M = 2\pi/\lambda_M$; n_S é o índice de refração do espaçador; t_S representa a espessura do espaçador; e $M = 1, 2, 3...$ A partir dessa relação obtemos os comprimentos de onda ressonantes⁴⁴:

$$\lambda = \frac{2n_S t_S}{M} \quad (2.5)$$

Os comprimentos de onda determinados pela equação (2.5) correspondem aos comprimentos das ondas estacionárias (ou modos ópticos) dentro da cavidade, conforme mostrado na figura 2.4. No presente trabalho adotamos $M = 1$.

2.3 Coeficiente Termo-Óptico (TOC)

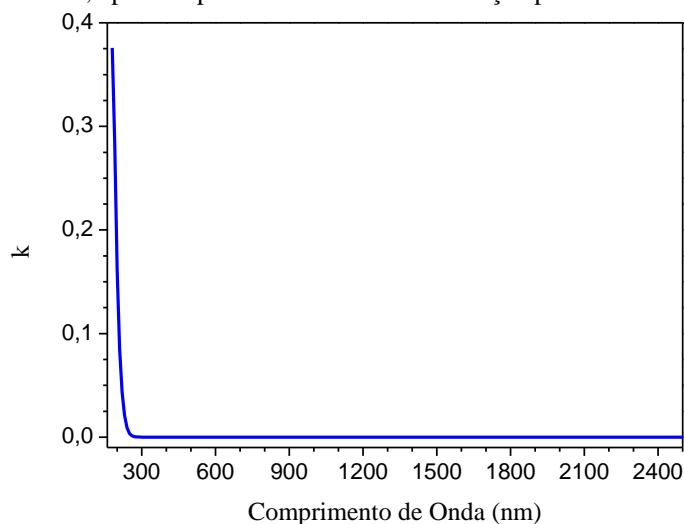
O índice de refração (N) de um material é uma grandeza complexa que pode ser descrita pela seguinte equação:⁴⁵

$$N = n + ik \quad (2.6)$$

sendo n a parte real que descreve a mudança de fase da luz causada pelo material e, k a parte imaginária que está intrinsecamente relacionada ao coeficiente de absorção (α) do material:^{20,45} $\alpha = 4\pi k/\lambda$.

As cavidades ópticas consideradas nesse trabalho possuem um espaçador composto por um filme fino de nitreto de silício amorfo (a-SiN). Na figura 2.5 é possível observar que a parte imaginária do índice de refração do a-SiN é nula para $\lambda > 250$ nm.⁴⁶ Os valores mostrados no gráfico abaixo são muito similares aos encontrados em outra referência.⁴⁷ Desse modo, para a região espectral considerada em nossos estudos, podemos considerar que o índice de refração do a-SiN é determinado apenas pela parte real: $N = n$.

Figura 2.5 – Parte imaginária do índice de refração de um filme de a-SiN (também representado por Si_3N_4). Para comprimentos de onda maiores do que ~ 250 nm, $k = 0$ e, conseqüentemente, a absorção também é nula. Desse modo, apenas a parte real do índice de refração precisa ser considerada.



Fonte: Adaptada de PARTE.⁴⁶

Conforme mencionado no Capítulo 1, além de depender do comprimento de onda, o índice de refração também apresenta uma dependência com a temperatura. Essa dependência pode ser melhor compreendida a partir da relação de *Lorentz-Lorenz*:⁴⁸

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \rho(T) \alpha_p(\rho, T) \quad (2.7)$$

onde: ρ representa a densidade de osciladores por volume e, α_p a polarizabilidade do meio. As variações na densidade [fator $\rho(T)$] têm origem nas alterações do espaçamento interatômico à medida que o material em análise é submetido a diferentes temperaturas. A polarizabilidade α_p , por sua vez, é determinada por dois processos fundamentais em materiais isolantes: transições eletrônicas e vibracionais. As transições eletrônicas exercem uma grande influência no índice de refração na região do ultravioleta/visível (UV/VIS). Por outro lado, as transições vibracionais são mais determinantes na região do infravermelho distante (FIR – *Far InfraRed*) sendo mais sensíveis à temperatura que às transições eletrônicas.⁴⁸

Desse modo, a variação do índice de refração com a temperatura (coeficiente termo-óptico) de um material pode ser expressa como:

$$2n\varepsilon_0 \frac{dn}{dT} = -(n^2 + 2)(n^2 - 1)\alpha_e \left[1 - \frac{V}{\alpha_p} \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial V} \right)_T \right] + \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{3\alpha_p} \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_V \quad (2.8)$$

onde α_e representa o coeficiente de expansão linear, e V o volume considerado.

De acordo com a equação (2.8), enquanto o primeiro termo é determinado pelas variações do volume do material (α_e e $\partial \alpha_p / \partial V$), o segundo termo representa a variação da polarizabilidade com a temperatura.⁴⁸ Diminuindo-se a densidade com a temperatura (expansão térmica) diminui-se o índice de refração enquanto que, uma variação positiva da polarizabilidade com a temperatura aumenta o índice de refração. Portanto, materiais com alto coeficiente de expansão térmica, como os halogenetos alcalinos e de tálio, por exemplo, possuem um coeficiente termo-óptico negativo ($dn/dT < 0$) e, materiais com baixa expansão térmica, como o diamante, o arseneto de gálio (GaAs) e o silício, possuem TOC positivo ($dn/dT > 0$).⁴⁹ A tabela 1 mostra os valores de α_e bem como do coeficiente termo-óptico de alguns desses materiais.

Tabela 1 – Valores do coeficiente de expansão térmica (α_e) e do coeficiente termo-óptico (dn/dT) para alguns halogenetos alcalinos (CsI, KBr e LiF) e de tálio (TlBr), diamante, GaAs e do c-Si. Com exceção do dn/dT do CsI (obtido a 27 °C) e do TlBr (onde a temperatura não foi informada), todos os demais valores de dn/dT foram determinados a 20 °C.

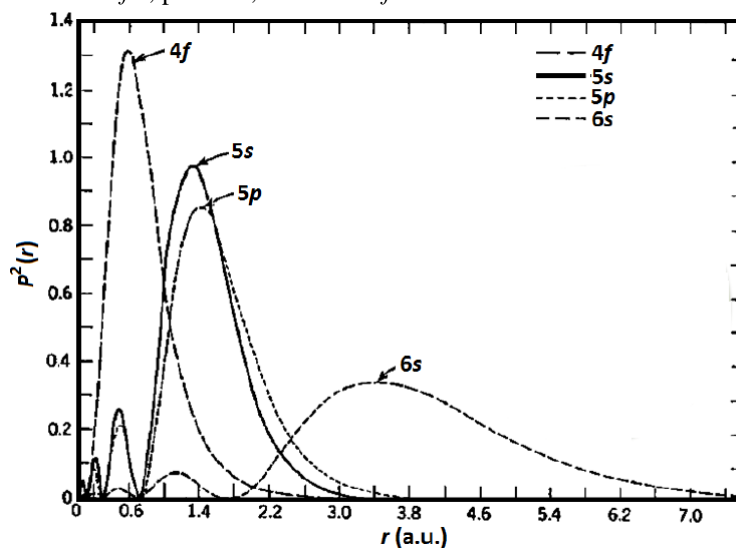
MATERIAL	α_e ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	dn/dT ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
CsI	48.6	-78.73 (@ 2000 nm)
		-79.55 (@ 6000 nm)
KBr	38.7	-41.2 (@ 633 nm)
		-41.90 (@ 1150 nm)
LiF	33.2	-16.7 (@ 633 nm)
		-16.90 (@ 1150 nm)
TlBr	50	-254.0 (@ 576 nm)
C (Diamante)	1.25	10.1 (@ 546 nm)
GaAs	5.00	250 (@ 1150 nm)
		200 (@ 3390 nm)
c-Si	2.62	312 (@ 630 nm)
		181.8 (@ 1550 nm)

Fonte: Elaborada pelo autor.⁵⁰⁻⁵¹

2.4 Íons Terra-Rara

A designação "terra-rara" é dada a todos os elementos da série dos lantanídeos: sexta linha da tabela periódica, do lantânio ao lutécio, mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y). As transições eletrônicas desses elementos ocorrem na camada $4f$, como essa camada encontra-se blindada pelos elétrons das camadas $5s$ e $5p$ (figura 2.6), os níveis de energia desses elementos são muito pouco influenciados pelo meio onde eles estão inseridos. Isso faz com que suas emissões ocorram praticamente no mesmo comprimento de onda do íon livre, independentemente da matriz onde o elemento se encontra.¹⁶ Dentre todos os lantanídeos, apenas o lantânio (La) não possui a camada $4f$, e somente o itérbio e o lutécio possuem a camada $4f$ completamente preenchida.

Figura 2.6 – Densidade de probabilidade (dada pelo quadrado da função de onda radial – $\rho^2(r)$) dos elétrons nas camadas $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ do Gd^+ . Nesse gráfico, vemos que os elétrons das camadas $5s$ e $5p$ estão à frente da camada $4f$ e, portanto, a camada $4f$ encontra-se blindada.

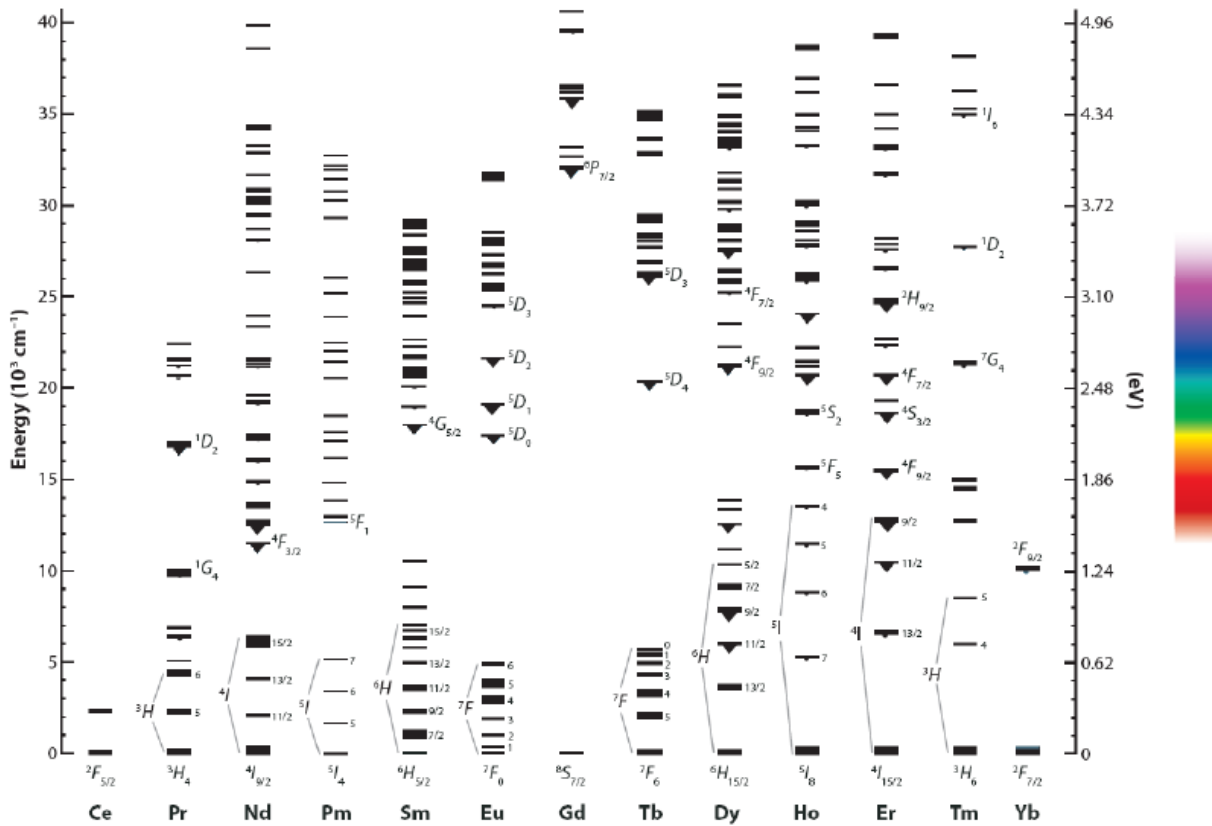


Fonte: Adaptada de FREEMAN; WATSON.⁵²

A origem do termo "terra-rara" deve-se ao fato que esses elementos eram obtidos na forma de terras (óxidos) a partir de minerais relativamente raros. Apesar do nome, esses elementos podem ser encontrados em grandes quantidades na Terra.⁵³ Normalmente, os íons terra-rara são encontrados no estado $3+$, porém, há casos em que as formas divalente e tetravalente também são possíveis como, por exemplo: o Yb^{2+} e o Tb^{4+} .⁵⁴⁻⁵⁷ A distribuição eletrônica dos íons terra-rara no estado $3+$ é dada por: $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ (no caso do Sc), $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ (para o Y) e, $[\text{Xe}] 4f^n$ ($0 < n < 14$) para os elementos que vão desde o lantânio até o lutécio. $[\text{Ar}]$, $[\text{Kr}]$ e $[\text{Xe}]$ correspondem às distribuições eletrônicas dos gases nobres argônio, criptônio e do xenônio, respectivamente.

Um dos trabalhos mais famosos sobre os íons terra-rara foi desenvolvido por *Dieke*⁵⁸ em 1968, ocasião em que estudou e tabelou todas as transições desses elementos (figura 2.7).

Figura 2.7 – Representação dos níveis de energia dos íons terra-rara, bem como suas respectivas regiões de emissão no espectro eletromagnético. A energia de absorção é dada em cm^{-1} (à esquerda) e, em eV (à direita).



Fonte: Adaptada de DIEKE.⁵⁸

Embora a matriz possa não exercer grande influência no comprimento de onda de emissão de um íon terra-rara, ela se torna bastante relevante nos processos de emissão e excitação do íon.³⁹ Como visto anteriormente (seção 2.1), a desordem estrutural apresentada pelos materiais amorfos resulta no surgimento de estados eletrônicos entre as bandas de valência e de condução. Esses estados podem originar processos não-radiativos, ou seja, a radiação emitida pelo íon terra-rara pode ser absorvida por esses estados e não ser emitida pelo material. Muito embora representem um problema, esses estados podem, às vezes, auxiliar na excitação do íon.

Um íon terra-rara pode ser excitado de duas maneiras principais: ressonante (quando a energia de excitação coincide com algum dos níveis do íon) ou não-ressonante (a partir de algum estado da matriz e/ou por intermédio de defeitos, por exemplo). No último caso, o elétron excitado da banda de valência à de condução, decai para um estado intermediário entre as bandas, a partir do qual pode transferir sua energia para um íon terra-rara.

Uma maneira de eliminar, ou pelo menos reduzir, os processos não-radiativos em semicondutores amorfos consiste na realização de tratamentos térmicos. A energia térmica

fornecida à matriz durante o tratamento térmico induz o seu ordenamento estrutural. Tal ordenamento, por sua vez, resulta na diminuição no número de estados de cauda e/ou de defeitos profundos.

Um grande atrativo dos íons terra-rara no estudo de materiais emissores de luz reside no fato desses íons emitirem em diversos comprimentos de onda, cobrindo grande parte do espectro eletromagnético (ver fig. 2.7): Gd^{3+} (ultravioleta); Ce^{3+} (azul); Tb^{3+} e Pr^{3+} (verde); Eu^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+} (vermelho); Yb^{3+} e Er^{3+} (infravermelho próximo), etc⁵⁹. Logo, esses elementos têm sido utilizados em diversas aplicações: *lasers*⁶⁰, fibras ópticas⁶¹, *displays*⁶², etc. Tendo em vista a possibilidade de conciliar, em um único dispositivo, as propriedades ópticas dos íons terra-rara com as propriedades elétricas do silício, muitos têm sido os estudos dedicados ao assunto.⁶³⁻⁶⁵ Contudo, outras matrizes como óxido de alumínio⁶⁶⁻⁶⁷ e nitreto de gálio⁶⁸⁻⁶⁹ também têm sido exploradas.

Além de materiais dopados com um único íon terra-rara, esforços também têm sido realizados envolvendo suas combinações: Yb^{3+}/Tb^{3+} ,⁷⁰ Ce^{3+}/Tb^{3+} ,⁷¹ Eu^{3+}/Sm^{3+} ,⁷² entre outras. O objetivo consiste em excitar um dos íons (denominado sensibilizador) para que esse transfira sua energia a outro íon que será responsável pela emissão. A transferência de energia entre os íons Yb^{3+}/Er^{3+} , em particular, foi abordada nesse trabalho. Nesse caso, o processo de sensibilização deu-se pela transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} . Por apresentarem níveis energéticos em ~ 980 nm, com seções de choque de absorção distintas (1.2×10^{-20} cm² para o Yb^{3+} e 2.0×10^{-21} cm² para o Er^{3+}), os íons Yb^{3+} absorvem eficientemente a radiação nesse comprimento de onda. Uma vez excitados, os íons Yb^{3+} podem transferir sua energia para os íons Er^{3+} , de onde ocorre a emissão em ~ 1550 nm, por exemplo⁷³. Além do íon Er^{3+} outros têm sido considerados na combinação com o Yb^{3+} : Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} . Contudo, o conjunto Er^{3+}/Yb^{3+} ainda é o que desperta maior interesse pela emissão ~ 1550 nm, a qual é de grande importância na área de telecomunicações.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

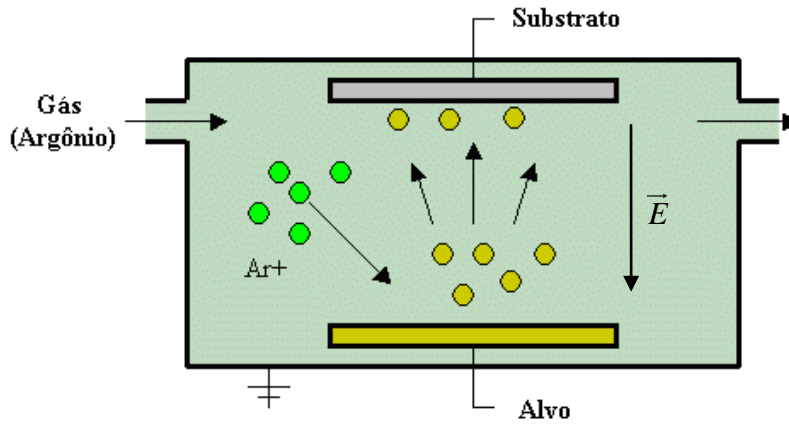
3.1 A técnica de *Sputtering*

Sputtering é o nome dado ao processo que consiste na remoção de átomos de uma superfície através do bombardeamento desta com um feixe de partículas.⁷⁴ Esse processo foi observado pela primeira vez em um tubo de gás em 1852. Nesse caso, os íons do gás colidiam com o catodo e, conseqüentemente, espalhavam o material do catodo nas paredes do tubo. Visto inicialmente como um problema, essa remoção de átomos (partículas) passou a ser usada, anos mais tarde, na limpeza de superfícies e na fabricação de padrões em diferentes superfícies.⁷⁵ Um detalhe interessante é que os átomos que são arrancados podem se mover até colidirem com um substrato. Repetindo-se o processo várias vezes, é possível construir uma fina camada (filme fino) a partir do material bombardeado. Essa formação (deposição) de filmes finos pelo processo de *sputtering* é uma das aplicações mais importantes desse fenômeno sendo denominada, apropriadamente, deposição por *sputtering*.

No presente trabalho todas as amostras foram preparadas pela técnica de *sputtering* de rádio frequência. O processo inicia-se quando uma câmara em alto vácuo é preenchida com um determinado gás. Um potencial oscilante (rádio frequência de 13.56 MHz) é aplicado entre dois eletrodos: um aterrado (anodo - onde são colocados os substratos), e um polarizado negativamente (catodo - denominado alvo, onde são colocados os precursores sólidos do filme a ser formado). A aplicação do potencial faz com que os átomos do gás sejam ionizados e, conseqüentemente, os íons sejam acelerados em direção ao alvo que se encontra no catodo. Quando os íons colidem com a superfície do alvo, diversos átomos são arrancados do alvo e depositados no substrato começando, assim, a formação do filme fino (figura 3.1).

Em todas as amostras preparadas nesse trabalho, sempre utilizamos um alvo de silício de 5 polegadas de diâmetro. Entretanto, o gás usado para a deposição variava conforme a composição desejada para cada camada: argônio para as camadas de a-Si e, nitrogênio para as camadas de a-SiN.

Figura 3.1 – Representação do processo de deposição por *sputtering*. O exemplo mostra uma deposição usando-se argônio. Quando os íons (Ar^+) atingem o alvo, diversos átomos são arrancados e depositados sobre o substrato iniciando, assim, o crescimento do filme fino. \vec{E} representa o campo elétrico criado entre os eletrodos.



Fonte: Adaptada de DEPOSIÇÃO.⁷⁶

Uma vantagem da técnica de deposição por *sputtering* é a possibilidade de preparo de filmes dopados com algum elemento como, por exemplo, elementos terra-rara. Esse processo, denominado *cospattering*, é realizado cobrindo-se parcialmente a superfície do alvo com o elemento dopante desejado, tal que a sua concentração é determinada pela equação:

$$\frac{[\text{elementoA}]}{[\text{elementoB}]} \cong \frac{A_A Y_A}{A_B Y_B} \quad (3.1)$$

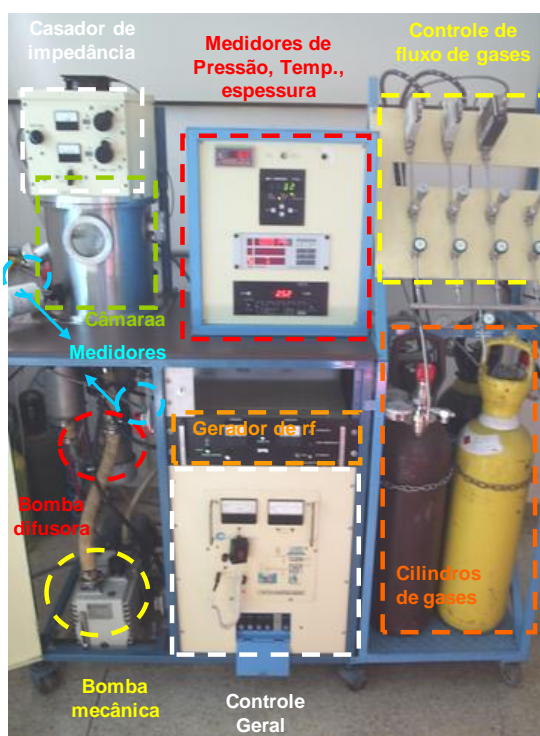
onde, $[\text{elementoA}]$ e $[\text{elementoB}]$ representam as concentrações dos precursores sólidos (A = silício e B = elemento terra-rara, por exemplo), $A_{A, B}$ correspondem às áreas ocupadas pelos elementos e $Y_{A, B}$ representa o *sputtering yield* de cada elemento. Esse último termo é uma razão entre a quantidade de átomos arrancados e a quantidade de íons incidentes:

$$Y = \frac{\text{ÁtomosArrancados}}{\text{ÍonsIncidentes}} \quad (3.2)$$

a qual depende: do íon incidente (Ar^+ , H^+ , ...) e de sua respectiva energia, do material usado como alvo, do ângulo de incidência dos íons e, da estrutura cristalina do alvo.⁷⁷

O equipamento usado para a deposição de todas as microcavidades estudadas neste trabalho é mostrado na figura abaixo. Trata-se de um sistema comercial (*Cooke C 71-3*) com algumas modificações (figura 3.2).

Figura 3.2 – Equipamento de *sputtering* de rádio frequência (*Cooke C 71-3*), e alguns dos seus principais componentes, existente no Laboratório de Filmes Finos – Instituto de Física de São Carlos.



Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

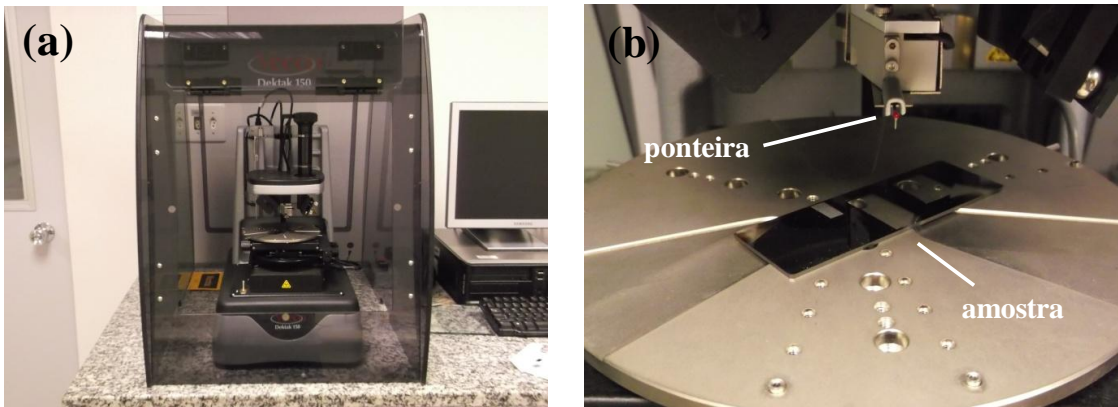
O equipamento ilustrado na Figura 3.2 é constituído por: uma câmara de alto vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr); bombas difusora e mecânica; medidores de alto e baixo vácuo; quatro linhas independentes de gases (Ar, H₂, N₂ e O₂) controladas por um *mass flow-controller* de seis canais; um gerador de rádio frequência de 500 W (13.56 MHz); aquecedor de amostras tipo *thermocoax* (temperatura ambiente até ~ 500 °C); casador de impedâncias; medidor de espessura (micro-balança de quartzo); alvos de 5 polegadas (Si, Al, Ge, Ti), etc.³⁵

3.2 Perfilometria

A espessura de superfícies muito finas pode ser determinada pela técnica de perfilometria. O equipamento usado nessas medidas é denominado perfilômetro e, nesse trabalho, utilizamos um perfilômetro de ponteira Veeco – Dektak 150 mostrado na figura 3.3.

O princípio dessa técnica consiste em fazer com que uma pequena agulha (ponteira), normalmente de diamante, se desloque sobre a superfície da amostra analisada. Ao encontrar um desnível (degrau) na superfície, a agulha sofre um deslocamento vertical que é convertido em um pulso elétrico⁷⁸ e enviado para um sistema de aquisição que mostrará uma curva como a exibida na figura 3.4.

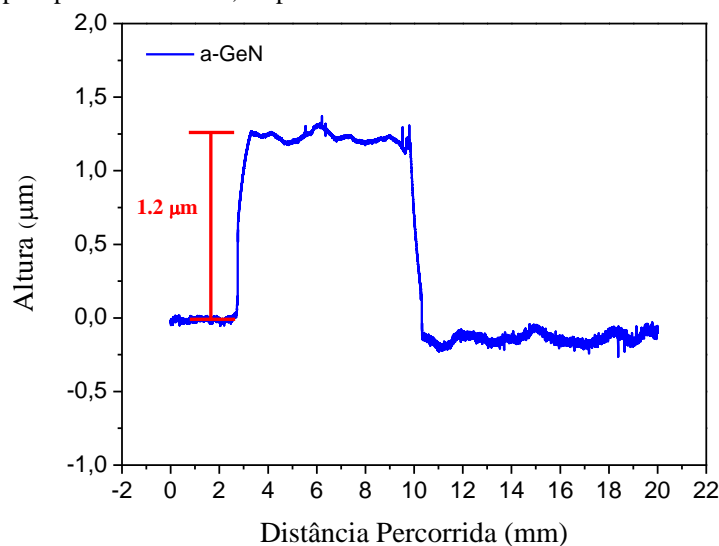
Figura 3.3 – (a) Visão geral do perfilômetro *Veeco Dektak 150*. Em (b) vemos o local onde a amostra é colocada, bem como a ponteira que se desloca sobre a superfície do material analisado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Duas vantagens desse tipo de perfilômetro são: (1) sua capacidade de medir espessuras maiores do que $400\ \mu\text{m}$ e, (2) uma resolução da ordem de $2\ \text{nm}$ dependendo do equipamento⁷⁸. Em particular, o perfilômetro mostrado na figura 3.3 pode medir espessuras de até $90\ \text{mm}$ com uma resolução de $1\ \text{Å}$.⁷⁹ Uma desvantagem, porém, é o fato da ponta tocar diretamente a amostra podendo, assim, causar algum dano à sua superfície.

Figura 3.4 – Gráfico gerado em uma medida de perfilometria (curva azul) de um filme de a-GeN com $1.1\ \mu\text{m}$ de espessura (valor estimado). O gráfico acima mostra um degrau com altura igual a $1.2\ \mu\text{m}$ (valor medido). Os eixos “x” e “y” correspondem à distância percorrida na horizontal e ao deslocamento sofrido pela ponta na vertical, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

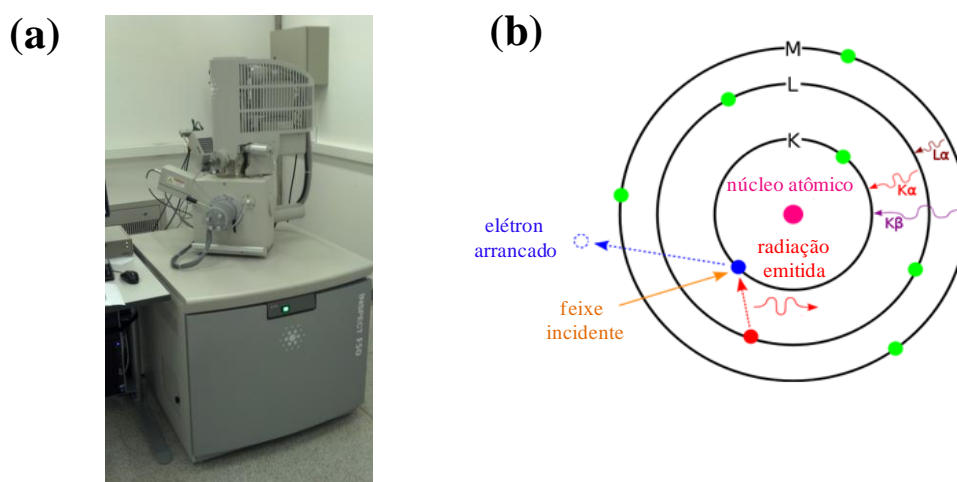
Uma alternativa para essas medições, sem que haja nenhum contato físico entre o equipamento e a amostra, é o uso de um perfilômetro óptico. Nesse caso, um feixe de luz incide sobre a amostra e outro incide sobre uma referência. A reflexão de ambos os feixes é

captada por um detector e, o padrão de interferência gerado pela sobreposição dos feixes, é relacionado às características da amostra como, por exemplo, sua espessura.⁸⁰ Independente disso, vale mencionar que as espessuras dos filmes considerados nesse trabalho foram determinadas de três formas: por uma micro-balança de cristal de quartzo (durante as deposições), a partir dos espectros de transmissão óptica, e por perfilometria.

3.3 Energy Dispersive X-ray (EDX)

A concentração de elementos nos nossos filmes foi determinada pela técnica de EDX (*Energy Dispersive X-ray*) usando o equipamento mostrado na figura 3.5(a). Trata-se de um microscópio da FEI (modelo INSPECT F50) acoplado com um detector de EDX (modelo Apollo X SDD) da EDAX.

Figura 3.5 – (a) Equipamento usado nas medidas de EDX. O princípio da técnica é ilustrado em (b). Nesse exemplo, um elétron da camada K é arrancado pelo feixe incidente. Um elétron da camada L decai para a camada K e, conseqüentemente, o átomo emite radiação com energia igual à diferença de energia entre as camadas K e L.



Fonte: (a) Elaborada pelo autor. (b) Adaptada de PRINCÍPIO.⁸¹

O princípio da técnica de EDX é apresentado esquematicamente na figura 3.5(b). Quando um feixe de elétrons de alta energia colide com um átomo, os elétrons das camadas mais internas são arrancados e o átomo é ionizado. Para que o átomo volte ao estado fundamental, um elétron de uma camada mais externa deve decair e preencher a vacância deixada pelo elétron removido. Durante o preenchimento, ocorre a liberação de energia na forma de raios-x igual à diferença de energia entre as duas camadas.⁸² Essa radiação é captada por um detector e analisada por um *software* que produz um gráfico da intensidade em função

da energia. Uma vez que essa energia de radiação é única para cada átomo, é possível determinar o(s) elemento(s) químico(s) presente(s) em uma amostra, bem como sua(s) respectiva(s) concentração(ões).

O equipamento mostrado na figura 3.5(a) também foi utilizado para medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM–FEG *Scanning Electron Microscopy – Field Emission Gun*) com o intuito de obter imagens das microcavidades estudadas nesse trabalho. Para essas medidas, as seguintes condições foram adotadas: feixe de elétrons com 6 keV de energia, modo elétron retroespalhado (*backscattering*) e WD (*working distance*) igual a 7 mm. As medidas de EDX, por outro lado, usaram um feixe de elétrons de 15 keV.

3.4 Espectroscopia Raman

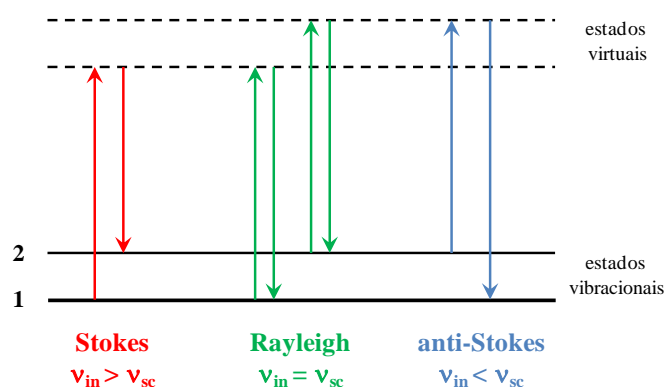
A técnica de espectroscopia *Raman* deve-se ao físico indiano *Chandrasekhra Venkata Raman* que observou o fenômeno, pela primeira vez, em 1928.⁸³ Ao analisar a frequência da luz solar espalhada por uma amostra, *Raman* verificou que essa frequência era diferente da frequência da radiação incidente. Inicialmente, a técnica de espectroscopia *Raman* foi usada no estudo de materiais inorgânicos. Com o passar do tempo, seu uso se estendeu a outras áreas como, por exemplo, análise das propriedades químicas de alimentos, corantes, estudo da superfície de diversos metais, entre outras.⁸⁴ Uma vantagem dessa técnica é o fato de não exigir uma preparação prévia da amostra⁸³ e possibilitar que amostras nos estados sólido, líquido ou gasoso sejam analisadas.

É importante enfatizar que o espalhamento *Raman* é um fenômeno muito fraco sendo que apenas um entre 10^6 e 10^8 fótons é espalhado inelasticamente.⁸³ Entretanto, o desenvolvimento gradual dos equipamentos necessários para essas medidas permitiu que esse fenômeno fosse mais facilmente observado. Um dos grandes avanços, por exemplo, foi o uso da radiação *laser* como fonte de excitação luminosa.⁸⁴

Em uma medida de espalhamento *Raman* a radiação monocromática proveniente de um *laser* incide sobre uma amostra e a radiação espalhada (elástica e inelasticamente) é observada. Ao incidir sobre a amostra, a radiação distorce a nuvem eletrônica dos átomos criando, assim, estados virtuais (figura 3.6). O processo mais provável é que o elétron volte ao seu estado original depois de interagir com a radiação. Nesse caso, a radiação espalhada terá a frequência ν_{sc} igual à frequência da radiação incidente ν_{in} . Esse espalhamento elástico é denominado espalhamento *Rayleigh*. Contudo, é possível que ao invés de retornar ao estado

fundamental, o elétron retorne para um nível mais energético do que o fundamental (nível 2 na figura 3.6). Quando isso ocorre, a radiação espalhada possui uma frequência menor do que ν_{in} (espalhamento *Stokes*). Outra possibilidade é alguns elétrons já estarem em um nível acima do fundamental e, após a deformação da nuvem eletrônica retornarem ao estado fundamental (nível 1 na figura 3.6). Nessa situação, a energia espalhada terá uma frequência maior que ν_{in} (espalhamento anti-*Stokes*). Os espalhamentos *Stokes* e anti-*Stokes* são denominados inelásticos ou *Raman* e, a diferença entre as frequências espalhada e incidente ($\Delta\nu = \nu_{sc} - \nu_{in}$) é denominada deslocamento *Raman* (*Raman shift*) sendo usualmente expressa em cm^{-1} no eixo das abscissas de um espectro *Raman*.

Figura 3.6 – Representação dos espalhamentos elástico (*Rayleigh*) e inelástico (*Stokes* e anti-*Stokes*). O número 1 representa o estado fundamental enquanto que, o número 2, mostra um nível de energia acima do fundamental.



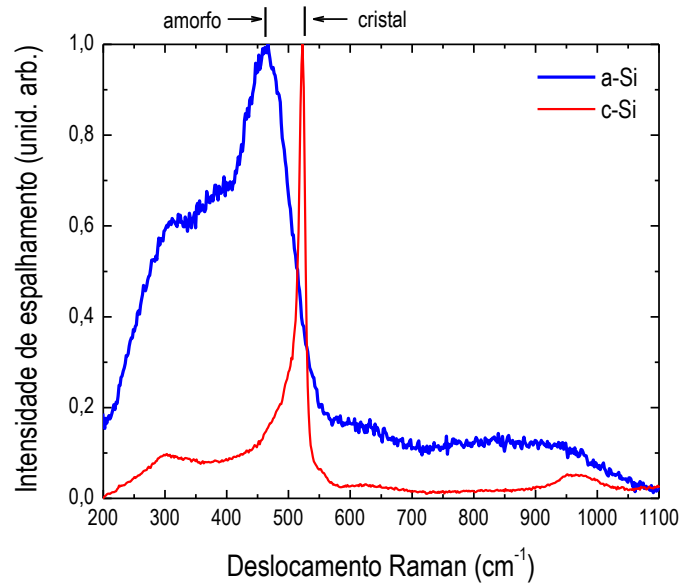
Fonte: Adaptada de SMITH; DENT.⁸³

Além da identificação química,⁸⁵ outra aplicação importante da espectroscopia *Raman* é seu uso no estudo da estrutura de um material. Estruturas amorfas apresentam um espectro largo enquanto que, materiais com estruturas cristalinas apresentam picos estreitos e bem definidos. O sistema a-Si, em particular, apresenta um pico em $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$. À medida que a sua estrutura atômica vai se ordenando (para a fase cristalina c-Si), observa-se um estreitamento e deslocamento deste pico para $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$. Tal processo encontra-se representado na figura 3.7, onde um filme de a-Si foi submetido a tratamentos térmicos sucessivos até atingir o estado cristalino.

Nesse trabalho, a técnica de espectroscopia *Raman* foi utilizada para investigar a estrutura atômica de filmes de a-Si e a-SiN: conforme depositados e em função de diferentes tratamentos térmicos.

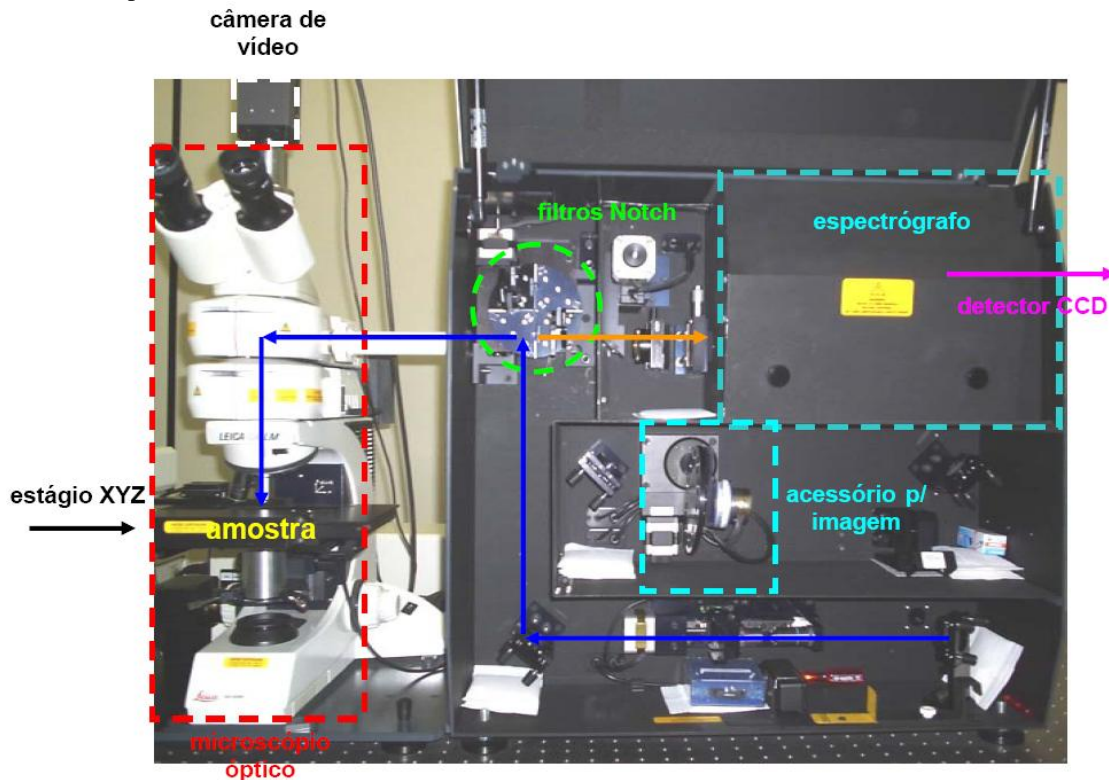
O equipamento utilizado em nossas investigações é apresentado na figura 3.8, onde estão indicados alguns dos seus principais componentes.

Figura 3.7 – Espectros *Raman* de um filme de silício: originalmente amorfo (curva azul) e após tratamento térmico até experimental cristalização (curva vermelha). Enquanto o espectro do filme amorfo é caracterizado por um sinal largo em torno de $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$, após cristalização, este estreita-se e é deslocado para maior frequência ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$).



Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

Figura 3.8 – Equipamento de micro-*Raman* da Renishaw (RM2000), existente no Laboratório de Filmes Finos. Alguns dos seus principais componentes estão indicados: acessório para imagem, detector CCD, espectrógrafo, filtros *Notch*, câmera de vídeo, estágio XYZ e um microscópio óptico. As setas azuis representam o caminho percorrido pelo *laser* e, a seta laranja mostra a trajetória da radiação espalhada.

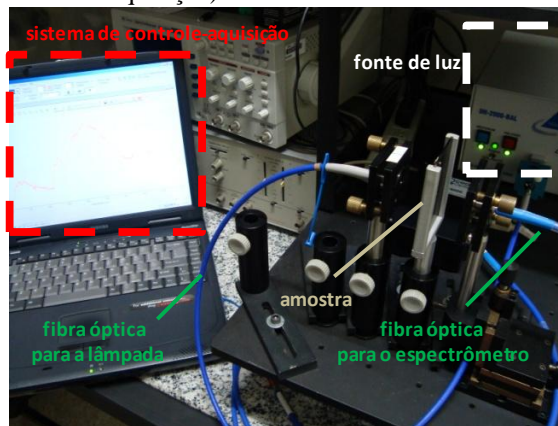


Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

3.5 Transmissão Óptica

Propriedades como índice de refração (n), coeficiente de absorção óptica (α) e espessura (t), por exemplo, podem ser determinadas a partir do espectro de transmissão óptica de filmes finos. Nesse projeto, tais espectros foram obtidos com o auxílio de: dois espectrômetros portáteis da *Ocean Optics* (para as regiões 200–1100 nm e 900–1800 nm), fontes de luz (lâmpadas de deutério e de halogênio), e fibras ópticas especiais. A figura 3.9 mostra a montagem usada nas medidas de transmissão óptica.

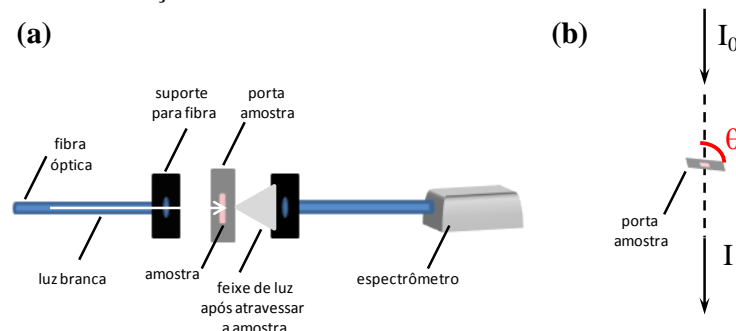
Figura 3.9 – Montagem experimental utilizada para as medidas de transmissão óptica. A montagem consiste em: fibras ópticas que conduzem a radiação da lâmpada (fonte de luz) até a amostra, e desta até os espectrômetros (um para a região UV-VIS-NIR e outro para o NIR); um porta amostra e, um *note-book* (sistema de controle-aquisição).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A montagem ilustrada acima foi utilizada para medidas de transmissão com incidência normal e sob ângulos $10^\circ < \theta < 40^\circ$ (figura 3.10b) com passo de 5° entre cada medida.

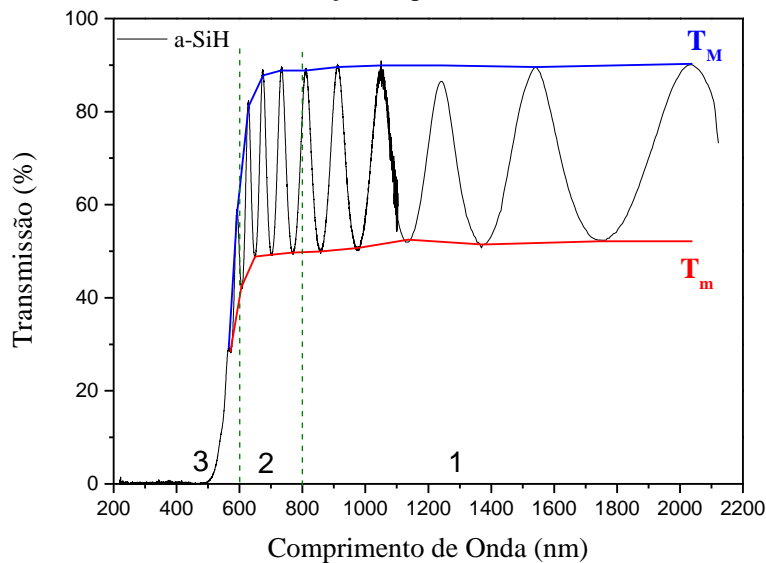
Figura 3.10 – (a) Representação do caminho percorrido pela luz durante uma medida de transmissão óptica utilizando a montagem ilustrada na Figura 3.9. Em (b) temos uma visão do mesmo sistema, deixando evidente a variação angular considerada em algumas medidas onde: I_0 corresponde à intensidade da radiação incidente e I à intensidade transmitida.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros ópticos assim obtidos são semelhantes ao mostrado na figura 3.11 (linha preta). Como os filmes são depositados sobre substratos transparentes, as franjas (máximos e mínimos) são resultados do processo de múltiplas reflexões nas interfaces ar–filme–substrato.⁸⁶

Figura 3.11 – Espectro de transmissão (linha preta) de um filme de a-SiH com 950 nm de espessura, depositado sobre substrato de vidro. As linhas azul e vermelha são as linhas que unem os máximos (T_M) e os mínimos (T_m) da curva de transmissão, respectivamente. As regiões 1, 2 e 3 correspondem às regiões de baixa, média e alta absorção, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

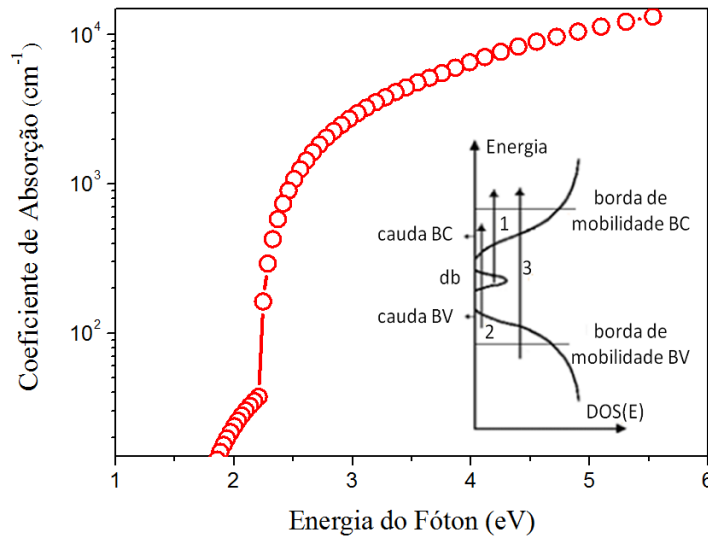
Conforme mostrado na figura 3.11, o espectro de transmissão óptica de um filme fino pode ser dividido em três regiões, as quais estão relacionadas a diferentes processos de absorção que ocorrem no material (figura 3.12):³⁵

Região 1 ($\alpha \leq 10^2 \text{ cm}^{-1}$) – esta região é caracterizada por transições entre estados de defeitos (profundos) e as bandas de valência ou de condução. Outros fatores como vibrações locais envolvendo átomos leves e modos ressonantes da rede também contribuem para a absorção nessa região;

Região 2 ($10^2 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) – também denominada região de energias intermediárias, possui um comportamento exponencial devido transições entre estados de cauda de valência e de condução;

Região 3 ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) – conhecida como região de altas energias, corresponde a transições entre estados estendidos ou transições banda-a-banda.

Figura 3.12 – Espectro de absorção óptica de um semiconductor amorfo. O *inset* ilustra as suas três principais regiões de absorção. Aplicam-se as seguintes legendas: BV – Banda de Valência, BC – Banda de Condução, db – *dangling bond* e, DOS – *Density of States*.



Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

Um método bastante conveniente e simples para determinar as constantes ópticas n , α , e t de filmes finos foi desenvolvido por *Swanepoel*⁸⁷ (ver Apêndice A) e consiste na análise conjunta do padrão de interferência e das diferentes regiões de absorção. Mediante a aplicação do método de *Swanepoel* ao espectro de transmissão do filme desejado, uma rotina especial nos fornece: o espectro de transmissão simulado $T(\lambda)$, $\alpha(\lambda)$, $n(\lambda)$ e t .

Na seção 4.2 apresentaremos os espectros de transmissão dos diferentes filmes considerados nesse trabalho, bem como os valores das suas respectivas constantes ópticas, conforme determinadas pela metodologia descrita no Apêndice A. Em função desses resultados, discutiremos a escolha dos materiais utilizados na confecção das cavidades.

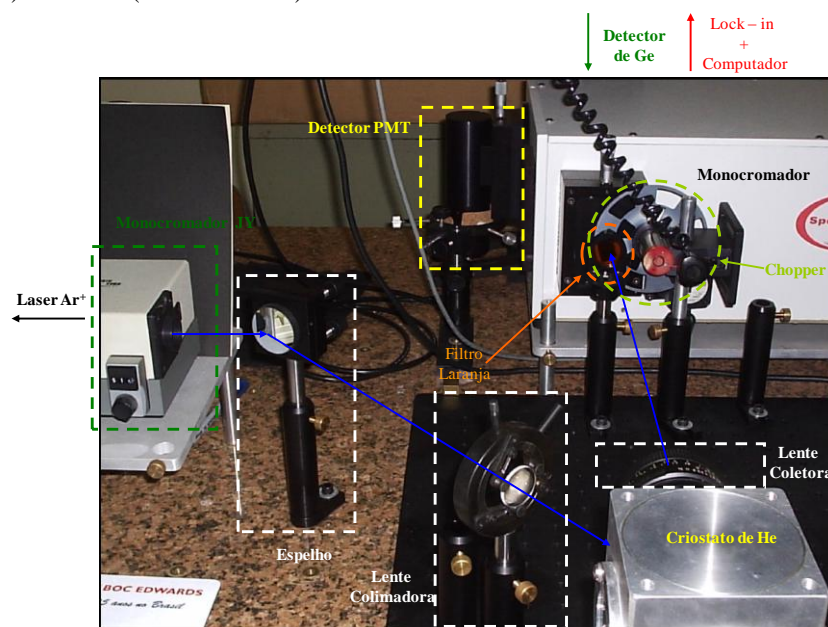
3.6 Fotoluminescência (PL)

A denominação luminescência refere-se à emissão de luz resultante da excitação de átomos ou moléculas de um material por um agente externo (radiação luminosa, corrente elétrica, calor, etc.). Quando essa excitação é feita por intermédio de uma fonte de luz, o processo é denominado fotoluminescência (PL – *photoluminescence*).⁸⁸ Medidas de PL têm sido amplamente utilizadas na análise das propriedades dos semicondutores por possibilitarem o estudo, por exemplo, das bandas de valência e de condução, fônons, defeitos, e impurezas existentes no material.⁸⁹ Nesse trabalho fizemos uso da técnica de PL para investigar principalmente a emissão de diferentes íons terra-rara. O objetivo foi comparar a intensidade

de emissão desses íons quando inseridos em uma microcavidade óptica, bem como os mecanismos de excitação-recombinação associados. Para isso, as medidas de PL foram realizadas usando-se os equipamentos mostrados nas figuras 3.13 e 3.14.

O sistema mostrado na figura 3.13 é composto por: um laser de Ar^+ multi-linhas (*ModuLaser StellarPro ML/1000*) acoplado a um monocromador *Jobin-Yvon* (100 mm); espelhos de Al; lente colimadora (250 mm); um criostato de ciclo fechado de He (*Janis CCS-450*) operando entre 10 e 400 K; uma lente coletora (objetiva de câmera fotográfica); um filtro colorido (laranja) para remoção das componentes espectrais ≤ 550 nm; *chopper* óptico (*Stanford SR-540*); monocromador (*Acton SpectraPro*, 500 mm, com grade de 600 l/mm) com *software* de controle-aquisição (*SpectraSense*); detector *p-i-n* de Ge refrigerado a N_2 líquido (*Edinburgh Instruments EI-L*); amplificador *lock-in* (*Stanford SR-830*); micro-computador, etc.

Figura 3.13 – Foto da montagem experimental utilizada nas medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo (800–1700 nm). Conforme indicado na foto, o sistema é composto por: *laser* de Ar^+ (multi-linhas); monocromador JY para a separação das linhas do *laser*; espelhos, lentes e filtros especiais; um criostato de He para medidas em função da temperatura (~ 10–400 K); *chopper* óptico; monocromador; detectores na região do UV-VIS (PMT- *photomultiplier tube*) e do NIR (detector de Ge).

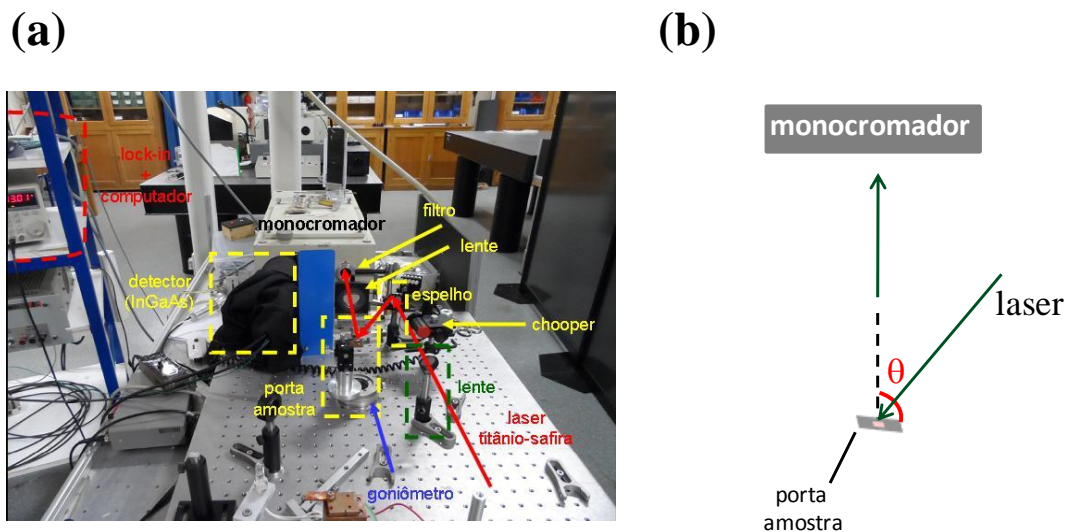


Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

A figura 3.14(a) ilustra outra montagem usada nas medidas de PL e de PLE na região do infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared*). Esse sistema pertence ao *Group de Matériaux Instrumentation Laser* (MIL) da Universidade de Caen (França). A principal diferença consistiu no uso de um *laser* de titânio-safira ($650 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$) que teve

como propósito excitar diretamente os íons de Yb^{3+} . Dessa forma, foi possível explorar a transferência de energia dos íons Yb^{3+} para os íons Er^{3+} , bem como a emissão em ~ 1550 nm, conforme discutido na seção 2.4. Essa montagem também foi usada para medidas de PL em função do ângulo [figura 3.14(b)].

Figura 3.14 – (a) Montagem experimental utilizada nas medidas de PL com um *laser* de titânio-safira: lentes, *chooper*, espelho, porta-amostras, goniômetro, filtro, monocromador, detector de InGaAs, amplificador *lock-in* e computador. (b) Geometria considerada nas medidas de PL em função do ângulo de incidência.

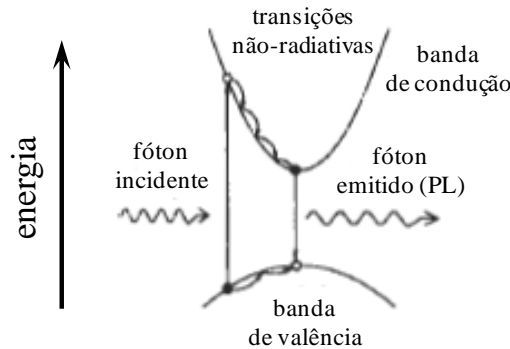


Fonte: Elaborada pelo autor.

Em ambas as montagens (figs 3.13 e 3.14) o processo é o mesmo: (a) um feixe de radiação *laser* (argônio ou titânio-safira) passa por uma lente e por um espelho até atingir a amostra; (b) ao incidir sobre a amostra, a radiação excita o material que, conseqüentemente, emite em determinados comprimentos de onda; (c) o sinal de PL/PLE é coletado por uma lente e direcionado à entrada do monocromador; (d) uma vez separado em suas componentes espectrais, a radiação chega ao detector Ge/InGaAs; e (e) o sinal produzido (devidamente filtrado e codificado pelo *chooper*) é registrado. Tanto as condições espectrais (região de interesse, tempo de integração, resolução, etc.) quanto o registro das medidas é feito por intermédio de micro-computadores e *softwares* especiais.

Durante uma medida de PL a amostra absorve a radiação incidente quando um elétron passa de um estado de menor para outro de maior energia. Esse processo ocorre, geralmente, da banda de valência para a banda de condução ou entre níveis. O material experimental, então, uma transição não-radiativa e o elétron decai para um estado de menor energia como, por exemplo, o mínimo da banda de condução (figura 3.15).⁸² Ao retornar ao nível de menor energia (banda de valência ou estado fundamental), ocorre a emissão de um fóton.

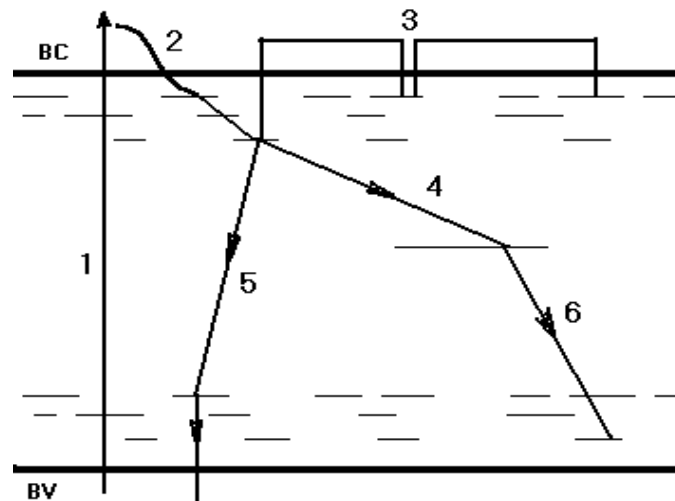
Figura 3.15 – Representação do processo de PL em um material cristalino. Ao absorver a radiação incidente, um elétron passa da banda de valência para a banda de condução. Depois de passar por algumas transições não-radiativas ele se desloca até o mínimo da banda de condução. Posteriormente, ele retorna para a banda de valência emitindo um fóton.



Fonte: Adaptada de BRUNDLE; EVANS JUNIOR; WILSON.⁸²

Embora em um material cristalino o processo de emissão seja relativamente simples, como ilustrado na figura 3.15, a situação é bem diferente no caso dos semicondutores amorfos. A desordem estrutural desses materiais faz com que novos estados surjam na região entre as bandas de valência e de condução (seção 2.1). Esses estados, por sua vez, alteram significativamente a emissão do material. Uma descrição detalhada dos processos envolvidos em um semicondutor amorfo durante uma medida de fotoluminescência é dada a seguir, e ilustrada na figura 3.16.³⁵

Figura 3.16 – Principais mecanismos de recombinação em um semicondutor amorfo, ilustrados num diagrama de posição espacial. 1– excitação do elétron; 2&3–ionização térmica e termalização, onde os elétrons "transitam" dentro dos estados de cauda, perdendo energia através da emissão de fônons- caracteriza-se pela difusão dos elétrons, que inicialmente estavam na borda da banda de valência (termalização); 4– recombinação não-radiativa onde os elétrons tunelam até um defeito, de onde podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa (6); e 5– recombinação radiativa, caracterizada pela emissão de fótons (PL).



Fonte: Adaptada de GALLO.³⁵

(1) *Excitação* – envolve a "promoção" de um elétron da banda de valência até a banda de condução a partir da energia fornecida pelos fótons incidentes (*laser*). Em alguns casos pode-se, também, imaginar a excitação de elétrons a partir de, e/ou até, estados de cauda;

(2 & 3) *Re-excitação* (ou ionização térmica e termalização) – esse mecanismo é dominante a altas temperaturas e a principal causa do decréscimo da intensidade de PL. Prevê a re-excitação térmica de elétrons na cauda da banda de condução. Aí estando, esses elétrons podem migrar para outros estados localizados ou defeitos. Este é um processo indesejado e afeta drasticamente o processo de recombinação radiativa que gera a PL;

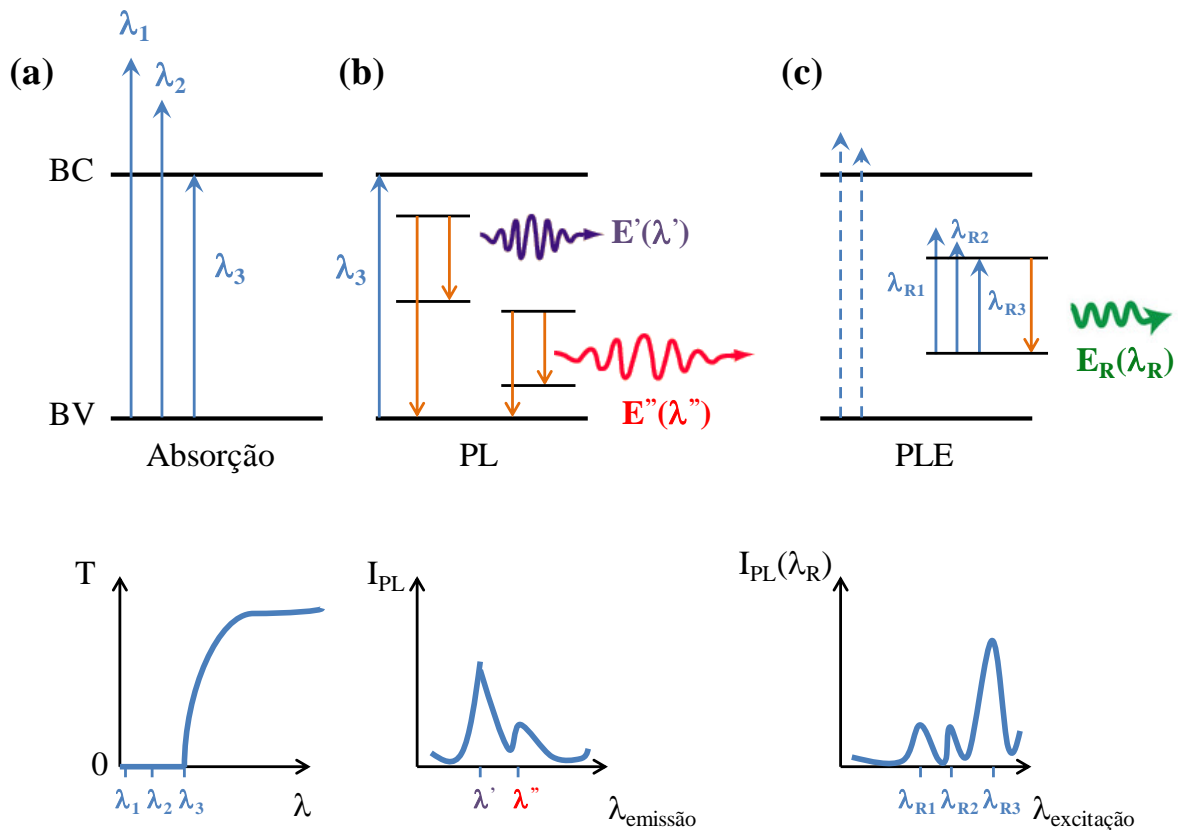
(4 & 6) *Tunelamento & Recombinação radiativa* – está associado a elétrons presentes nos estados de cauda do semicondutor amorfo. Uma vez excitados, e devido a efeitos térmicos, os elétrons presentes na borda da banda de condução podem aí transitar sem experimentar qualquer decaimento radiativo. Ao invés de termalizarem, esses elétrons podem ainda tunelar para defeitos próximos. A energia envolvida nesse processo é perdida sob a forma de fônons e, uma vez no nível de defeito, os elétrons podem decair até a borda (ou banda) de valência e se recombinar de forma radiativa. Assim como no caso da termalização, o tunelamento prejudica os processos de recombinação radiativa, ou PL;

(5) *Recombinação radiativa* – esse é o processo de maior interesse e relevância no estudo da PL em semicondutores amorfos onde os elétrons excitados retornam à banda de valência mediante a emissão de fótons.

3.7 Fotoluminescência de Excitação (PLE)

Apesar de os íons terra-rara terem a camada $4f$ blindada (figura 2.6), algumas das suas transições podem ser ligeiramente influenciadas pelo meio que os envolve. Assim, um dado comprimento de onda de excitação pode resultar em diferentes intensidades de emissão para um mesmo íon em matrizes diferentes. Uma maneira de determinar a condição de excitação ideal para a transição de um íon terra-rara, consiste em variar o comprimento de onda de excitação e observar como a intensidade de emissão varia. Este é o princípio da técnica de PLE (*PhotoLuminescence Excitation*) que, normalmente, é realizada com fontes de radiação ou *lasers* sintonizáveis (titânio-safira, de corante, etc).⁸² A figura 3.17 ilustra o conceito dessa técnica comparando-a com a de absorção óptica e de PL.

Figura 3.17 – Diagramas representativos dos princípios das técnicas de: (a) absorção óptica, (b) PL, e (c) PLE. Valem as seguintes legendas: BV – banda de valência, BC – banda de condução, T – transmissão. (a) Em uma medida de absorção, os fótons com energia maior (λ_1 e λ_2) ou igual (λ_3) ao *bandgap* são absorvidos pelo material ($T = 0$). (b) Após excitar o elétron até a banda de condução, uma medida de PL procura identificar as emissões (λ' e λ'') provenientes do decaimento do elétron para estados de menor energia. (c) Além de excitar um elétron até a (borda de absorção da) banda de condução (setas tracejadas), também é possível excitá-lo até algum estado localizado (λ_{R1} , λ_{R2} e λ_{R3}) e analisar somente a intensidade dessa emissão. Essa excitação pode ocorrer, por exemplo, em torno de um nível de energia de um terra-rara.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Em uma medida de absorção, todos os comprimentos de onda (λ_1 e λ_2) com energia maior ou igual (λ_3) ao *bandgap* do material serão absorvidos. Fótons com energias menores do que o *bandgap* serão, portanto, transmitidos como mostra o gráfico da transmissão (T) em função do comprimento de onda (λ) na figura 3.17.

Como dito na seção anterior, o objetivo da técnica de fotoluminescência consiste em excitar os elétrons de um material e observar as emissões provenientes de seu decaimento. No caso de um semiconductor cristalino, haverá apenas a emissão proveniente do decaimento do elétron da banda de condução para a banda de valência (figura 3.15). Entretanto, no caso de semicondutores amorfos (figura 3.16), os vários estados presentes na região do *bandgap* podem atuar como caminhos intermediários para o elétron de modo que várias emissões (λ' e

λ'' na figura 3.17) sejam produzidas como mostrado no gráfico da intensidade da fotoluminescência (I_{PL}) em função de λ (figura 3.17).

A excitação em uma medida de PLE pode ser feita com comprimentos de onda próximos à banda de absorção do material como indicado pelas setas tracejadas na figura 3.17. Esse procedimento é adotado para estudar os estados na região do *bandgap* do material. Contudo, fazer PLE na borda de absorção de materiais de *bandgap* grande, como o a-SiN que possui $E_{gap} \sim 4.5$ eV, exige o uso de *lasers* na região do ultravioleta profundo. Uma alternativa conveniente envolve excitar o material com comprimentos de onda específicos (λ_{R1} , λ_{R2} e, λ_{R3} na figura 3.17) – nas proximidades de níveis de defeitos e/ou devidos aos íons terra-rara, por exemplo – e observar variações na intensidade do sinal de PL produzido.

3.8 Materiais e Cavidades

3.8.1 Deposição de filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara

A partir desse momento faremos a seguinte diferenciação: o termo "espaçador" será usado para designar uma camada, dopada com algum íon terra-rara ou não, colocada entre dois espelhos de *Bragg* como mostrado no *inset* da figura 2.3(b); enquanto o termo "filme" será usado apenas para camadas, dopadas com algum íon terra-rara ou não, mas que não se encontram dentro da MC.

Assim sendo, filmes de a-SiN, com espessuras iguais a ~ 500 nm, foram depositados em substratos de sílica e cobre pela técnica de *sputtering* de rádio frequência e dopados com: Er, Yb, ErYb, Tb, Sm, Dy, Ho, Tm e Ce. As dopagens foram realizadas cobrindo uma área igual a 6 cm^2 do alvo de silício com o elemento dopante desejado. No caso da combinação ErYb, o alvo de silício foi coberto com 6 cm^2 de érbio e 6 cm^2 de itérbio. Para evitar uma contaminação do alvo, cada elemento terra-rara foi colocado sobre diferentes *wafers* de silício (~ 3 polegadas de diâmetro) e, em seguida, este disco foi colocado sobre o alvo de silício de 5 polegadas de diâmetro. Após a deposição, os filmes sobre sílica foram submetidos a tratamentos térmicos cumulativos, sob fluxo de argônio, a temperaturas de 500 e 750 °C por 15, 30, 45, 60 e 90 min e 1000°C por 15 e 30 min.

Todas as amostras sobre sílica foram caracterizadas pelas técnicas de transmissão óptica, espectroscopia *Raman* e PL. Os filmes depositados sobre cobre foram usados nas

medidas de EDX, pois, nesse caso, é conveniente que a amostra esteja depositada sobre um substrato condutor para evitar acúmulo de carga eletrostática.

3.8.2 Deposição de diferentes filmes

Conforme mencionado na seção 2.2, quanto maior a diferença entre os índices de refração dos materiais que compõem uma microcavidade, menor será o número de camadas necessárias para obter espelhos com alta reflexão. Desse modo, filmes de a-Si, a-SiN, a-SiH, a-GeN, a-AlN e a-TiN com espessuras entre 50 e 1000 nm foram depositados pela técnica de *sputtering* de rádio frequência. Argônio e hidrogênio foram os gases usados na deposição dos filmes de a-Si e a-SiH, respectivamente. Nos demais filmes, a deposição foi realizada com plasma de nitrogênio. Posteriormente, todos os filmes foram caracterizados por medidas de transmissão óptica e seus espectros foram analisados pela rotina implementada no *Mathematica* (seção 3.5). O objetivo dessa análise foi obter a equação do índice de refração para cada material e, assim, determinar quais possibilitariam o menor número de camadas em cada MC.

Além de servir para a determinação do índice de refração, os diversos materiais com diferentes espessuras também foram usados para calibrar o sistema de deposição e encontrar a taxa de deposição de cada material. As espessuras mostradas na balança de quartzo do sistema de deposição e as obtidas pelo *Mathematica* foram comparadas com os valores medidos pela técnica de perfilometria.

Para as medidas de perfilometria foi necessária a geração de um degrau na superfície do filme (seção 3.2). Assim, antes da deposição de cada filme, um pequeno pedaço de fita foi colocado sobre o substrato. Após a deposição, essa fita foi removida revelando a descontinuidade (degrau) na superfície do filme.

3.8.3 Deposição das cavidades

As microcavidades analisadas nesse trabalho foram compostas por camadas alternadas de a-Si e a-SiN depositadas pela técnica de *sputtering* de rádio frequência (13.56 MHz, 100 W) em substratos de sílica fundida mantidos a ~ 150 °C durante a deposição. A escolha desses materiais será justificada na seção 4.2. Em todas as deposições, sempre foi usado um alvo de silício de 5 polegadas de diâmetro e uma pressão de deposição igual a 1.5×10^{-4} Torr. O gás usado na deposição variava de acordo com a composição da camada: argônio para as camadas

de a-Si e, nitrogênio para as de a-SiN. Para impedir qualquer dano às camadas já depositadas, um *shutter* protegia as camadas enquanto as condições de deposição (fluxo do gás desejado, potência de rádio frequência) eram ajustadas.

Como consequência do método de deposição, todas as camadas apresentaram estrutura atômica amorfa e índices de refração que dependeram de suas composições. As espessuras das camadas foram originalmente determinadas pelo tempo de deposição.⁹⁰

O presente trabalho se preocupou com a análise das seguintes cavidades:

MC-VIS → [ar | sílica | (LH)² | espaçador a-SiN não-dopado | (HL)² | ar]

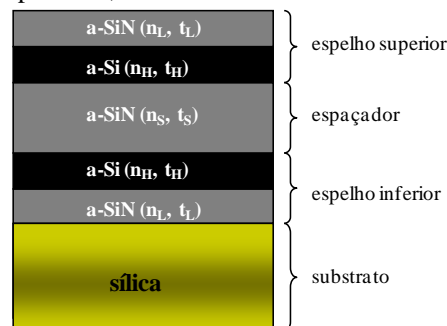
MC-NIR → [ar | sílica | (LH)³ | espaçador a-SiN não-dopado | (HL)³ | ar]

MC-Er → [ar | sílica | (LH)³ | espaçador a-SiN dopado com Er | (HL)³ | ar]

MC- ErYb → [ar | sílica | (LH)³ | espaçador a-SiN dopado com Er/Yb | (HL)³ | ar]

onde: L (camada de baixo índice de refração) e H (camada de alto índice de refração) correspondem às camadas de a-SiN e a-Si, respectivamente e, os expoentes indicam o número de períodos em cada espelho. Uma representação dessas cavidades é apresentada na figura 3.18 e uma descrição detalhada das suas características é dada na tabela 2. Os espelhos da MC-VIS foram projetados para apresentar uma reflexão igual a 99% em 670 nm e, os espelhos da MC-NIR/Er/ErYb deveriam apresentar 99% de reflexão em 1560 nm. O número de períodos em cada espelho foi determinado pela equação 2.2.

Figura 3.18 – Representação da estrutura de cada MC que consistiu na deposição de camadas alternadas de a-Si e a-SiN. Por motivos de ilustração o desenho não se encontra em escala e os espelhos foram representados com apenas 1 período. As espessuras e índices de refração de cada camada, bem como o número de períodos, são mostrados na tabela 2.



Fonte: Adaptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

Todas as microcavidades aqui estudadas possuíam como espaçador um filme de a-SiN colocado entre dois espelhos de *Bragg* (figura 3.18). Conforme indicado, enquanto os

espaçadores das cavidades MC-VIS e MC-NIR foram filmes de a-SiN não-dopados, os espaçadores das cavidades MC-Er e MC-ErYb compreenderam filmes de a-SiN dopados com Er^{3+} (MC-Er) e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (MC-ErYb). A dopagem desses espaçadores ocorreu durante a deposição dos mesmos cobrindo-se parcialmente a superfície do alvo de silício com 6 cm^2 de érbio (MC-Er) e 6 cm^2 de érbio + 6 cm^2 de itérbio (MC-ErYb).

Tabela 2 – Características das camadas de cada material usado na deposição das MCs. Considerando que os espelhos superior e inferior são idênticos e consistem de camadas intercaladas de a-Si (alto índice de refração n_H) e a-SiN (baixo índice de refração n_L), os dados abaixo referem-se: à posição da janela de transmissão (λ_0), ao índice de refração em λ_0 (n_H ou n_L), às suas espessuras (t_H ou t_L), e ao número de períodos (m). O índice de refração (n_S) e a espessura (t_S) do espaçador (a-SiN) também são indicados para cada MC.

Cavidade	Espelho (superior e inferior)	Espaçador
MC-VIS ($\lambda_0 \sim 670 \text{ nm}$)	$n_H = (4.68 \pm 0.05)$, $t_H = (35 \pm 5) \text{ nm}$ $n_L = (1.97 \pm 0.05)$, $t_L = (85 \pm 5) \text{ nm}$ $m = 2$ períodos	$n_S = (1.97 \pm 0.05)$ $t_S = (170 \pm 5) \text{ nm}$
MC-NIR MC-Er MC-ErYb ($\lambda_0 \sim 1560 \text{ nm}$)	$n_H = (3.62 \pm 0.05)$, $t_H = (95 \pm 5) \text{ nm}$ $n_L = (1.94 \pm 0.05)$, $t_L = (200 \pm 5) \text{ nm}$ $m = 3$ períodos	$n_S = (1.94 \pm 0.05)$ $t_S = (400 \pm 5) \text{ nm}$

Fonte: Adaptada de GALLO; ZANATTA ⁹⁰

Após a sua confecção, as cavidades MC-VIS e MC-NIR foram submetidas a tratamentos térmicos cumulativos de 30 min sob fluxo de argônio a diferentes temperaturas: 250, 500, 750 e 1000 °C. O objetivo foi alterar as propriedades ópticas das MCs através da energia térmica fornecida durante os tratamentos.

Posteriormente, as cavidades MC-VIS (tratada a 1000 °C) e MC-NIR (tratada a 750 °C) foram submetidas a medidas de transmissão óptica em função da temperatura de medida: -190 a 600 °C (com passos de 50 °C). Essas medidas, realizadas para determinar o TOC do a-SiN na região do VIS e do NIR, foram feitas adotando a sequência: 27 °C → -190 °C → 27 °C → 600 °C → 27 °C e nenhuma histerese foi verificada.⁹¹ Maiores detalhes acerca dessas medidas estão apresentados no Apêndice B.

As microcavidades MC-Er e MC-ErYb foram investigadas por medidas de PL (temperatura ambiente) na região do NIR com o intuito de determinar o aumento produzido na emissão dos íons terra-rara contidos em seus respectivos espaçadores. As medidas foram feitas usando a montagem mostrada na figura 3.14(a).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

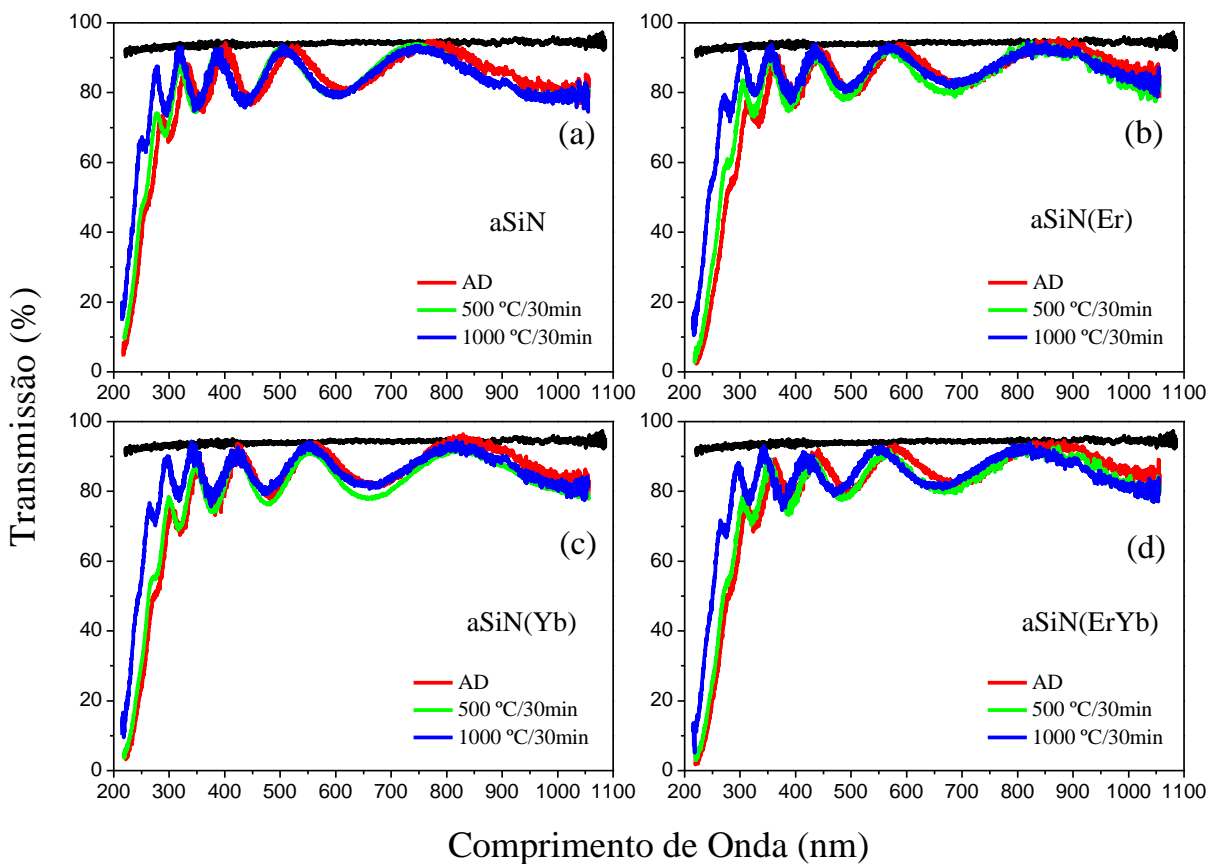
Com o intuito de melhor apresentar e discutir os resultados obtidos ao longo desse trabalho de Doutorado, o presente Capítulo encontra-se dividido da seguinte forma: (4.1) *Filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara* – onde é mostrada a influência do tratamento térmico sobre a transmissão óptica, índice de refração e a PL desses filmes; (4.2) *Caracterização óptica dos diferentes filmes* – contendo as propriedades ópticas dos filmes de a-Si, a-SiN, a-SiH, a-GeN, a-AlN e a-TiN. Nessa seção será justificada a escolha dos materiais utilizados para a confecção das microcavidades; (4.3) *Transmissão óptica das microcavidades* – como o título sugere, apresenta os espectros de transmissão das microcavidades e discute a influência dos parâmetros de construção sobre a posição e a largura das janelas de transmissão. Simulações realizadas com o *software* COMSOL também são mostradas; (4.4) *Transmissão óptica em função da temperatura de tratamento térmico* – à semelhança da seção anterior, apresenta e discute os efeitos do tratamento térmico sobre os espectros de transmissão das microcavidades ópticas; (4.5) *Transmissão óptica em função da temperatura de medida* – nessa seção, apresentamos como as microcavidades MC-VIS e MC-NIR foram usadas para determinação do TOC do a-SiN; e (4.6) *Fotoluminescência no infravermelho próximo (NIR)* – essa última seção é destinada às medidas de PL das microcavidades contendo íons terra-rara MC-Er e MC-ErYb.

4.1 Filmes de a-SiN dopados com íons terra-rara

Os espectros de transmissão óptica mostrados na figura 4.1 indicam o comportamento geral dos filmes de a-SiN dopados com algum íon terra-rara e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento. A seção 2.1 mostrou que a desordem estrutural apresentada por um material amorfo induz o surgimento de diversos estados na região do *bandgap*. Esses estados, por sua vez, podem induzir transições não-radiativas impedindo a emissão dos íons terra-rara. O objetivo do tratamento térmico consiste em diminuir os defeitos presentes no material e, conseqüentemente, reduzir os estados eletrônicos (estados de cauda) reduzindo, portanto, as perdas devidas a processos não-radiativos.

Conforme proposto pelo método de *Swanepoel* (Apêndice A) o índice de refração de um filme fino está associado à amplitude de suas franjas de interferência em um espectro de transmissão óptica. Os espectros mostrados na figura 4.1 indicam que apenas o tratamento a 1000 °C induziu uma mudança nas franjas de interferência indicando, assim, uma alteração no índice de refração dos filmes. Essa alteração pode ser comprovada pelas curvas do índice de refração representadas na figura 4.2.

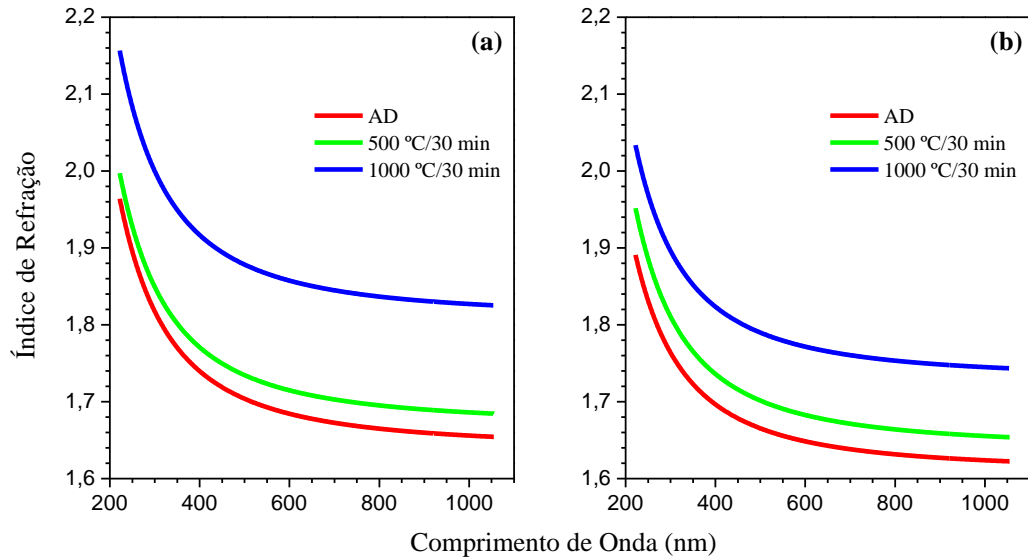
Figura 4.1 - Espectros de transmissão óptica dos filmes de a-SiN: (a) não-dopado, e dopados com (b) Er, (c) Yb, e (d) ErYb. Os espectros referem-se a filmes sem tratamento térmico (AD – *as-deposited*) e tratados a 500 e 1000 °C por 30 min. As curvas em preto indicam a transmissão do substrato de sílica utilizado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

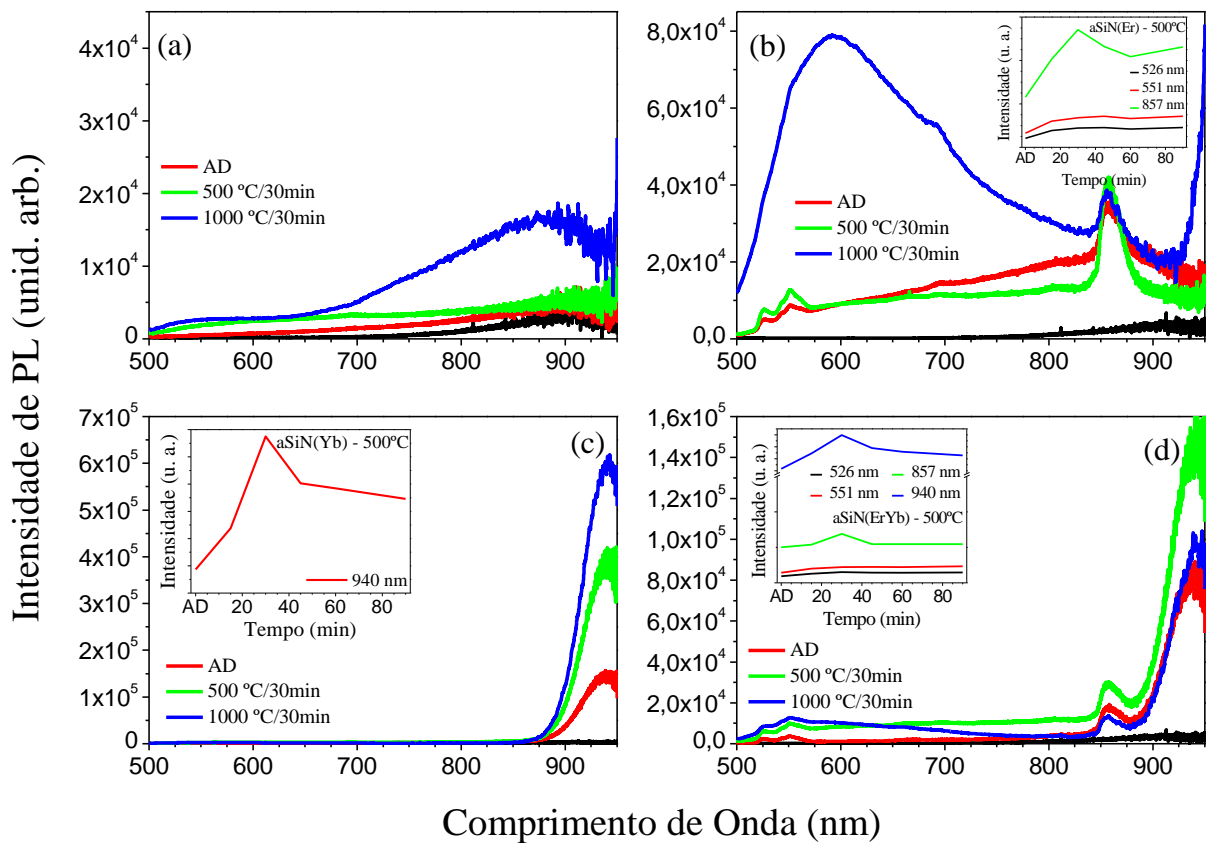
Muito embora tratamentos térmicos a 500 e 750 °C não tenham produzido variações significativas no índice de refração dos filmes de a-SiN dopados, o mesmo não ocorre para a emissão desses materiais. Medidas de PL (realizadas com a montagem da figura 3.13 e $\lambda_{exc} = 488$ nm) revelaram que esses tratamentos induziram um aumento considerável na emissão de alguns íons terra-rara (figura 4.3).

Figura 4.2 – Curvas do índice de refração de filmes de a-SiN: (a) puro, e (b) dopado com Er. Tratamentos térmicos até 750 °C/30 min (não mostrado) não induzem mudanças significativas no índice de refração dos filmes de a-SiN.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.3 – Espectros de PL (temperatura ambiente e $\lambda_{exc} = 488$ nm) de filmes de a-SiN: (a) não-dopado e dopados com (b) Er, (c) Yb, e (d) ErYb. Os espectros referem-se a filmes sem tratamento térmico (AD) e tratados a 500 e 1000 °C por 30 min. O *inset* de cada figura mostra a intensidade de fotoluminescência em função do tempo de tratamento a 500 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para as amostras tratadas a 500 °C observamos que os filmes dopados com Er, Yb, ErYb (figura 4.3), Tb, Sm e Ho (não mostrados) apresentaram um aumento na emissão após 30 min de tratamento. As medidas de PL também indicaram que temperaturas muito altas (> 750 °C) de tratamento favorecem a emissão da matriz (a-SiN). Nesse caso, as emissões menos intensas como, por exemplo, o Er^{3+} em ~ 526 e 551 nm [figura 4.3(b)], não ficaram tão evidentes.

Os filmes dopados com Dy e Tm apresentaram emissões em ~ 584, 693 e 757 nm (Dy^{3+}) e ~ 792 e 804 nm (Tm^{3+}). Entretanto, como essas emissões não eram muito intensas, o tratamento a 750 e 1000 °C fez com que as mesmas fossem encobertas pelo sinal da matriz. Como o cério não possui qualquer nível por volta de 488 nm (comprimento de onda de excitação), o filme de a-SiN(Ce) não apresentou sinal de PL característico. Nesse caso, as medidas de PL mostraram apenas uma emissão larga que foi atribuída ao a-SiN.

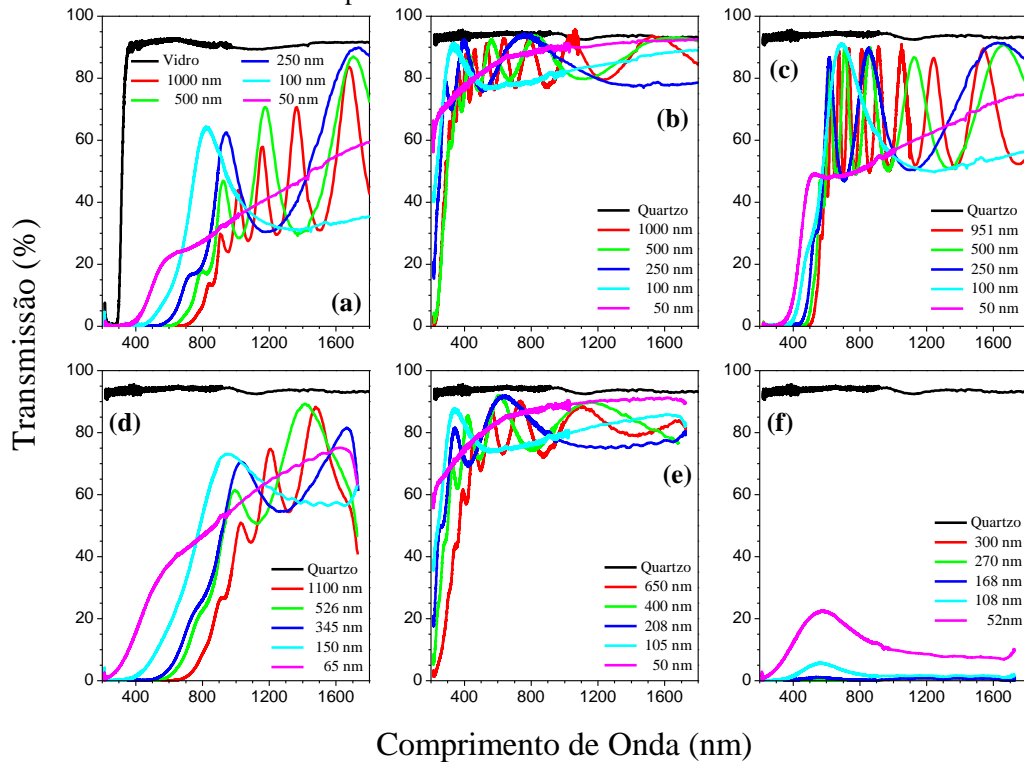
Medidas de espalhamento *Raman* também foram realizadas para investigar possíveis alterações na estrutura atômica dos filmes de a-SiN. Contudo, os resultados não mostraram qualquer indício de cristalização durante os tratamentos térmicos adotados para os filmes de a-SiN.

4.2 Caracterização óptica dos diferentes filmes

A figura a seguir ilustra os espectros de transmissão óptica de filmes de a-Si, a-SiN, a-SiH, a-GeN, a-AlN, a-TiN com espessuras entre 50 e 1000 nm.

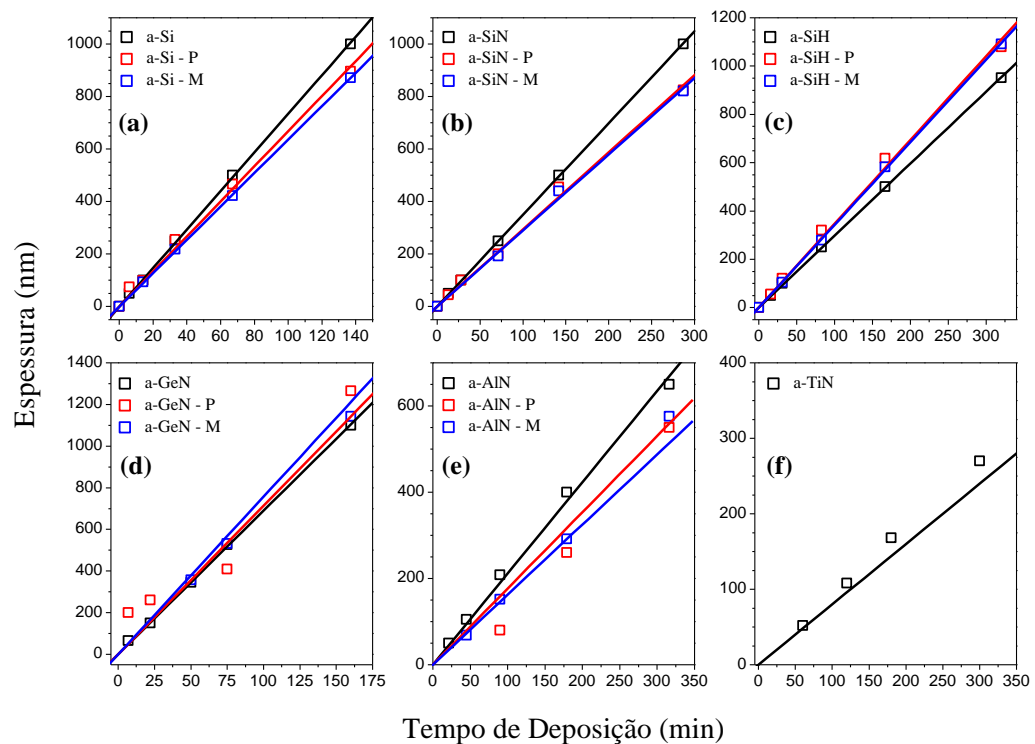
As espessuras apresentadas nas legendas da figura 4.4 correspondem aos valores indicados pelo medidor de espessura existente no equipamento de *sputtering*. Esses valores foram comparados com aqueles fornecidos pelo método de interferência de filmes finos (seção 3.5 e Apêndice A) e pelas medidas de perfilometria. Os valores obtidos através de cada método são apresentados na figura 4.5.

Figura 4.4 – Espectros de transmissão óptica de filmes de: (a) a-Si, (b) a-SiN, (c) a-SiH, (d) a-GeN, (e) a-AlN, e (f) a-TiN com as espessuras indicadas pela micro-balança de quartzo. Os espectros dos substratos utilizados também estão representados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.5 – Espessura em função do tempo de deposição de filmes de: (a) a-Si, (b) a-SiN, (c) a-SiH, (d) a-GeN, (e) a-AlN, (f) a-TiN. Valem as seguintes legendas: □ valores mostrados pelo medidor de espessura (micro-balança de quartzo); □ medidas de perfilometria (P) e; □ valores fornecidos pelo método óptico ou de Swanepoel (M).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que as espessuras dos filmes foram determinadas por três métodos distintos, ajustes lineares (indicados pelas linhas contínuas na figura 4.5) foram realizados em cada conjunto de pontos para determinar a taxa de deposição de cada material. Das três possibilidades, escolhemos aquela gerada pelo ajuste dos pontos dados pelo perfilômetro a qual, além de tratar de uma medida direta não apresentou grande dispersão de valores. Os valores da figura 4.5 mostram que, para pequenas espessuras, os três métodos fornecem valores muito semelhantes. Contudo, à medida que as espessuras aumentam a diferença torna-se significativa.

Assim sendo, as espessuras (em nanômetros) do a-Si (E_{Si}), do a-SiN (E_{SiN}) e do a-SiH (E_{SiH}) podem ser determinadas pelas equações:

$$E_{Si} = 6.67t' \quad (4.1)$$

$$E_{SiN} = 2.93t' \quad (4.2)$$

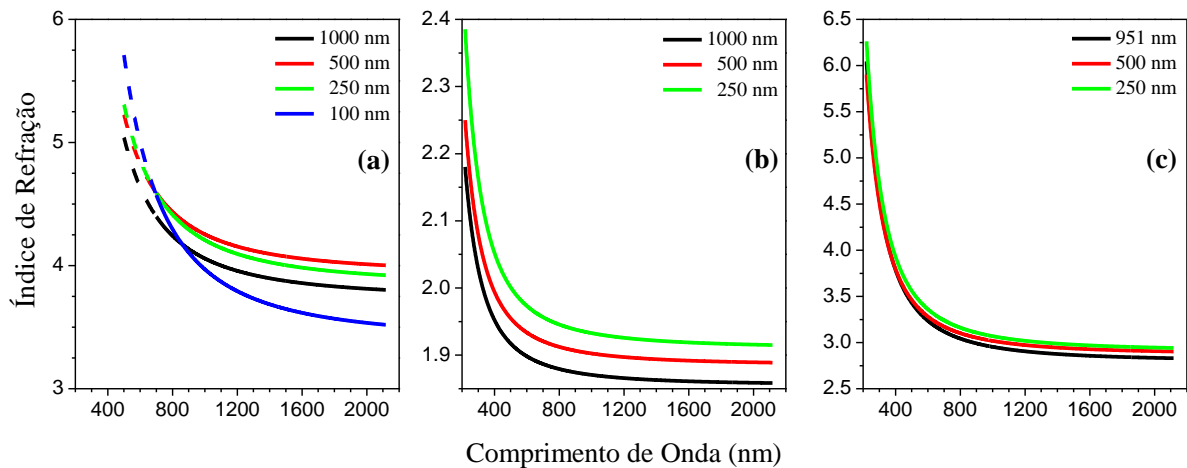
$$E_{SiH} = 3.46t' \quad (4.3)$$

com t' sendo o tempo de deposição (em minutos).

Os filmes de a-GeN, a-AlN e a-TiN foram estudados como materiais alternativos para a fabricação das MCs. Entretanto, o uso desses materiais foi descartado pois, além de exigirem a troca do alvo de *sputtering* durante a confecção das microcavidades: (a) o a-AlN possui um índice de refração muito próximo ao do a-SiN, o que demandaria um grande número de períodos para os espelhos das MCs; (b) apesar de interessante, o a-GeN não configura uma metodologia totalmente baseada no silício, e (c) por ser praticamente um metal, o a-TiN apresenta baixa transmissão no intervalo 200–1700 nm [figura 4.4(f)]. Logo, os materiais escolhidos para a confecção das microcavidades foram: a-Si, a-SiN e a-SiH.

As curvas de dispersão do índice de refração $n(\lambda)$, conforme obtidas pela rotina implementada no *Mathematica* (Apêndice A), de cada um dos materiais considerados, com diferentes espessuras, estão representadas na figura 4.6.

Figura 4.6 – Índice de refração dos filmes de (a) a-Si, (b) a-SiN e (c) a-SiH com diferentes espessuras. Os valores indicados nas legendas correspondem aos valores mostrados no medidor existente no painel do equipamento usado para realizar a deposição por *sputtering*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma vez que o espaçador das microcavidades seria sempre um filme de a-SiN, restava decidir pelos materiais dos espelhos de *Bragg*. A escolha foi feita tomando-se por base a combinação que resultaria no menor número de camadas em cada espelho. Como a diferença de índice de refração entre o a-SiN e o a-Si é maior do que a diferença entre o a-SiN e o a-SiH, optamos por fabricar cavidades à base de a-SiN e a-Si. Além do mais, preparados pela técnica de *sputtering*, filmes de a-Si:H costumam apresentar *pinholes* em sua superfície.

Desse modo, os índices de refração mostrados na tabela 2 foram obtidos a partir das seguintes equações:

$$n_{\text{a-Si}}(\lambda) = 3.39 + 579982.52 \lambda^{-2} \quad (4.4)$$

$$n_{\text{a-SiN}}(\lambda) = 1.93 + 17348.99 \lambda^{-2} \quad (4.5)$$

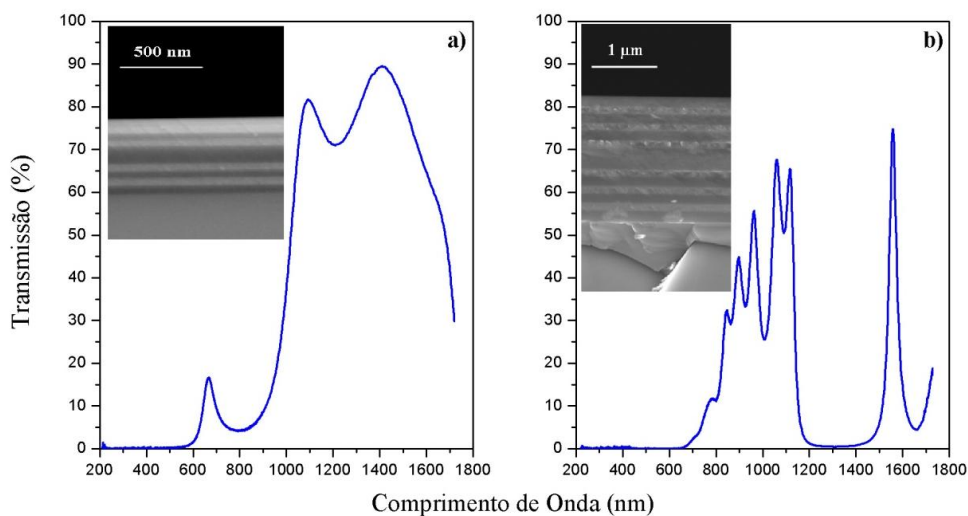
As equações 4.4 e 4.5 correspondem às curvas do a-Si e do a-SiN com 100 e 250 nm de espessura, respectivamente.

4.3 Transmissão óptica das MCs

Escolhidos os materiais constituintes das MCs e conhecendo seus respectivos índices de refração e taxas de deposição, a etapa seguinte consistiu na confecção das cavidades.

A figura 4.7 apresenta os espectros de transmissão óptica das microcavidades MC-VIS e MC-NIR. Esses espectros indicam que as posições das janelas de transmissão estão de acordo com os valores previamente estipulados pela estrutura e características das MCs (tabela 2). Conforme mencionado anteriormente, os comprimentos de onda 670 e 1560 nm foram escolhidos por coincidirem com as regiões de menores perdas tipicamente encontradas em fibras ópticas poliméricas e de sílica, respectivamente.²⁰ Os *insets* mostram imagens reais de cada microcavidade. Estas imagens foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) e mostram claramente as interfaces entre as diferentes camadas das MCs sugerindo, portanto, a viabilidade da técnica de *sputtering* para a confecção de estruturas multicamadas. Comparadas a outros trabalhos, é importante enfatizar que as microcavidades aqui consideradas apresentam um número reduzido de períodos. Enquanto alguns grupos produzem cavidades com 6,²² 10,²⁴ ou até 21 períodos²⁵ em cada espelho, nossas microcavidades foram feitas com apenas 2 (MC-VIS) e 3 (MC-NIR) períodos em cada espelho. Outra vantagem reside no fato da fabricação por *sputtering* ser uma técnica mais simples do que outras normalmente usadas como, por exemplo, sol-gel.²⁴

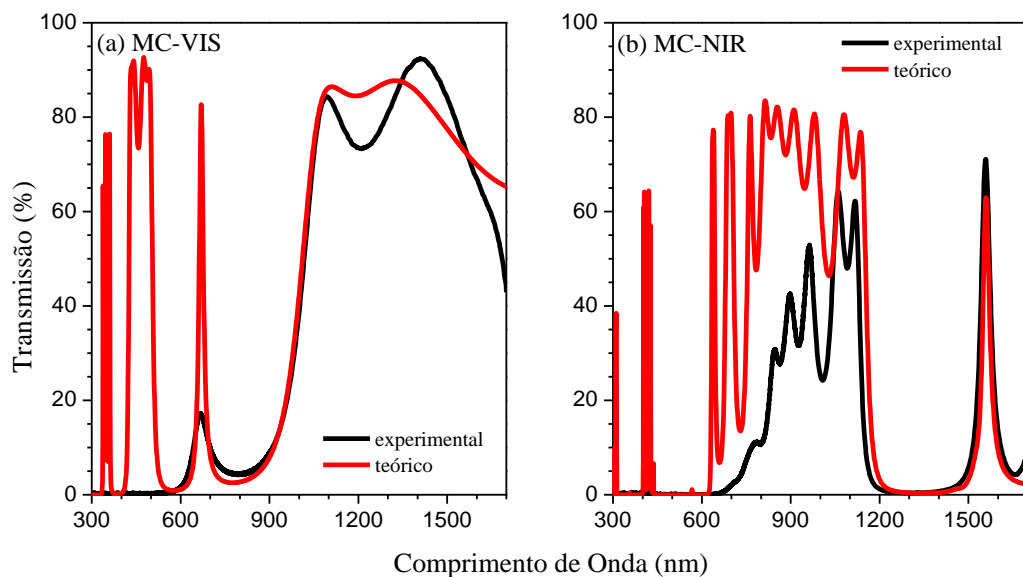
Figura 4.7 – Espectros de transmissão das MCs (a) MC-VIS e (b) MC-NIR conforme depositadas. Os *insets* em cada figura apresentam micrografias (SEM-FEG) de cada microcavidade. Em ambos os casos é possível ver o número de camadas que compõem cada espelho: 4 na MC-VIS (a) e 6 na MC-NIR (b). As microcavidades mostradas nos *insets* foram depositadas sobre silício cristalino (c-Si).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além do estudo experimental, as propriedades das microcavidades também podem ser analisadas do ponto de vista teórico. Normalmente, essa análise consiste no estudo da onda eletromagnética que se propaga ao longo da estrutura multicamada.^{86,92-93} Esse procedimento, conhecido como Método da Matriz de Transferência (*TMM Transfer Matrix Method*), tem sido muito usado na simulação de estruturas semelhantes às estudadas aqui.^{24,94} Contudo, no presente trabalho, a análise teórica foi feita com base no *software* COMSOL⁹⁵ pela maior simplicidade de manuseio apresentada pela interface do programa (Apêndice C). Nesse caso, a simulação dos espectros de transmissão óptica foi obtida a partir do "desenho" de cada microcavidade: espessura, número, disposição, e relação de dispersão de cada camada (equações 4.4 e 4.5). Os espectros de transmissão óptica das microcavidades MC-VIS e MC-NIR, conforme obtidos por medidas experimentais e pelo COMSOL, estão mostrados na figura 4.8.

Figura 4.8 – Espectros de transmissão óptica de microcavidades sem tratamento térmico: (a) MC-VIS e (b) MC-NIR. Os espectros experimentais foram obtidos à temperatura ambiente e com incidência normal. As curvas teóricas foram geradas por simulações no COMSOL.



Fonte: Adptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

A figura 4.8 mostra uma concordância razoável entre os espectros experimental e teórico, principalmente com relação à posição da janela de transmissão. Resultados de simulação mais realísticos podem ser obtidos levando-se em consideração fenômenos como espalhamento e/ou absorção de luz, bem como pequenas variações no índice de refração e na espessura das camadas. Entretanto, uma vez que tínhamos apenas o objetivo de mostrar a viabilidade de uso da plataforma COMSOL no estudo das MCs, as simulações levaram em

conta apenas as espessuras mostradas na tabela 2 e as relações de dispersão dadas pelas equações 4.4 e 4.5. Além das diferenças na região do UV-VIS, a tabela 3 apresenta um comparativo entre os valores experimentais e teóricos.

Na tabela 3, as maiores discrepâncias são verificadas na microcavidade MC-VIS. Isto deve-se, principalmente, à intensa absorção em $\lambda < 550$ nm apresentada pelos filmes de a-Si os quais, nesta microcavidade, chegam a 140 nm de espessura. Nessa condição, a MC-VIS é praticamente opaca para $\lambda < 550$ nm [ver figura 4.4(a)] impedindo, portanto, uma determinação (experimental) precisa das quantidades $\Delta\lambda_0$, $\Delta\lambda_{SB}$, T_0 e T_{SB} .

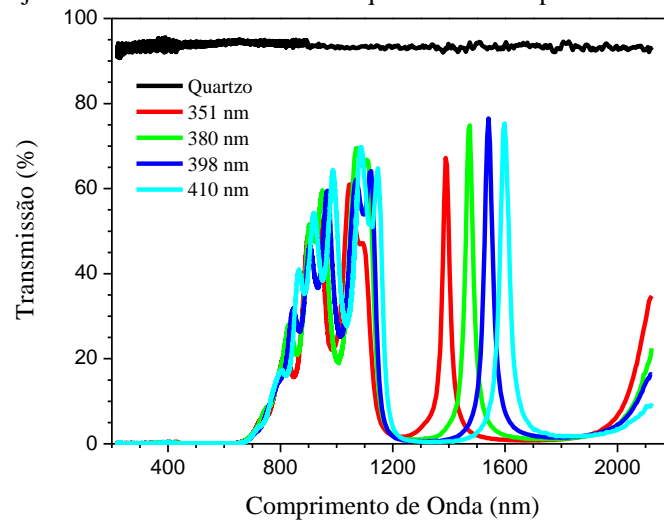
Tabela 3 – Características dos espectros de transmissão das microcavidades MC-VIS e MC-NIR conforme depositadas: comprimento de onda de Bragg (λ_0), largura de linha a meia altura em λ_0 ($\Delta\lambda_0$), largura do *stop band* ($\Delta\lambda_{SB}$), transmissão máxima em λ_0 (T_0) e na região do *stopband* (T_{SB}). Os valores entre parênteses foram obtidos pelo COMSOL.

Cavidade	λ_0 (nm)	$\Delta\lambda_0$ (nm)	$\Delta\lambda_{SB}$ (nm)	T_0 (%)	T_{SB} (%)
MC-VIS	668±3 (670)	74±3 (17)	> 300 (300)	18.0 (83.0)	4.4 (2.6)
MC-NIR	1558±3 (1560)	39±3 (28)	~ 550 (563)	70.0 (63.0)	0.4 (0.3)

Fonte: Adaptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

Na seção 2.2 foi mencionada a dependência da posição da janela de transmissão de uma MC óptica com a espessura do espaçador. Essa propriedade foi comprovada experimentalmente com diversas microcavidades contendo espelhos de *Bragg* idênticos, mas espaçadores com diferentes espessuras (figura 4.9). Os espectros mostram o deslocamento da janela de transmissão à medida em que a espessura do espaçador é variada. Esse comportamento é descrito pela equação 2.5 ($n_s t_s = \lambda/2$) e, apesar da figura 4.6 mostrar que o índice de refração depende da espessura do material, as variações de espessuras adotadas nas MCs da figura 4.8 foram muito pequenas para influenciar o índice de refração do espaçador. Logo, o deslocamento da janela de transmissão, nos casos mostrados na figura 4.9, deveu-se apenas à variação de espessura do espaçador.

Figura 4.9 – Espectros de transmissão óptica de diferentes microcavidades ópticas com janelas de transmissão no NIR. Todas as MCs possuem a mesma estrutura da MC-NIR (tabela 2) variando apenas a espessura do espaçador - conforme os valores indicados na legenda. Observe o deslocamento produzido na janela de transmissão à medida que diferentes espessuras são utilizadas.

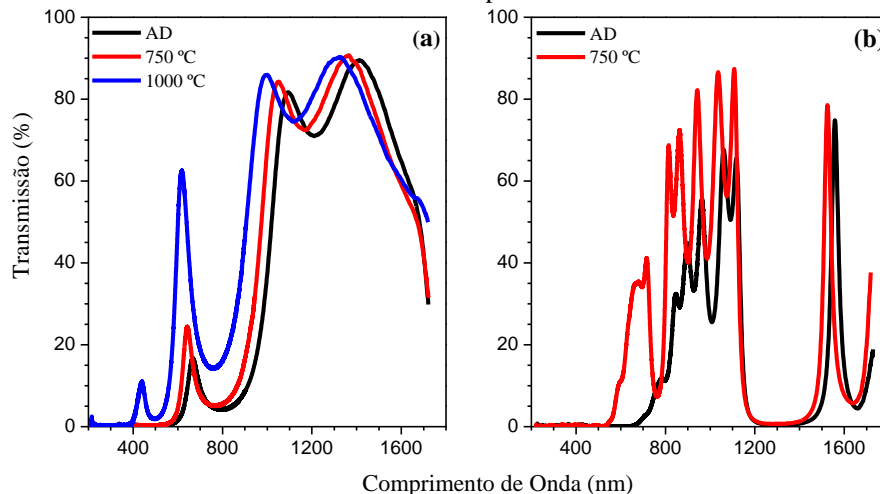


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Transmissão óptica em função da temperatura de tratamento térmico

A fim de investigar a influência da temperatura sobre as propriedades das microcavidades, algumas foram submetidas a tratamentos térmicos e caracterizadas por medidas de transmissão óptica. A figura 4.10 mostra os resultados obtidos nas microcavidades MC-VIS e MC-NIR.

Figura 4.10 – Espectros de transmissão óptica das microcavidades (a) MC-VIS e (b) MC-NIR após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas. Em ambas as cavidades os tratamentos resultaram no deslocamento das janelas de transmissão além de influenciar na sua intensidade. Os espectros obtidos a 250 e 500 °C não foram mostrados por motivos de clareza.



Fonte: Adptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

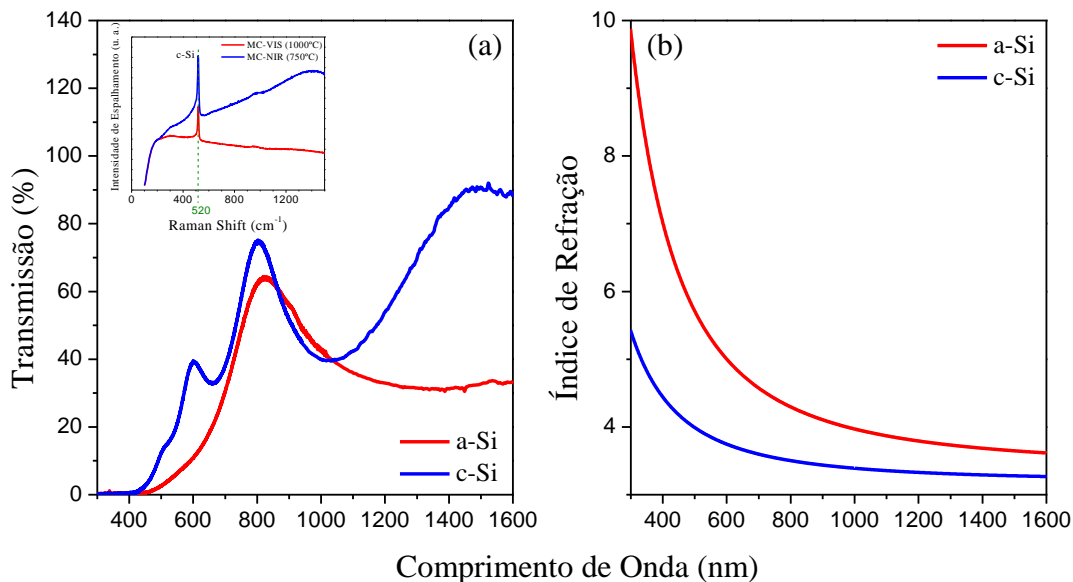
Devido à presença de inhomogeneidades na superfície da microcavidade MC-NIR, após tratamento a 1000 °C, a figura 4.10(b) apresenta apenas o resultado a 750 °C. Tais inhomogeneidades devem-se, muito provavelmente, ao maior estresse sofrido pela MC-NIR a qual possui espessura total (2170 nm) muito maior que a MC-VIS (650 nm)^{90,96}.

De acordo aos espectros da figura 4.10 é possível observar variações na transmissão de ambas MCs, as quais devem-se à diminuição dos estados de cauda presentes nas bordas das bandas de valência e de condução dos materiais envolvidos. Essa diminuição, atribuída ao ordenamento estrutural induzido pelos tratamentos térmicos,³³ ocorre principalmente nos filmes de a-Si.

De fato, conforme mostrado na figura 4.1, e para as temperaturas aqui consideradas, os tratamentos térmicos não exercem grande influência na transmissão dos filmes de a-SiN.

A constatação do ordenamento estrutural nos filmes de a-Si foi realizada por medidas de espalhamento *Raman* que mostraram sua cristalização parcial (*inset* da figura 4.11), enquanto nenhuma mudança estrutural foi observada no a-SiN.

Figura 4.11 – (a) Espectros de transmissão de filmes de a-Si e de c-Si. O *inset* mostra o espectro Raman da cavidade MC-NIR após tratamento térmico a 750 °C/30 min. O pico em torno de 518 cm⁻¹ indica que, de fato, o tratamento térmico induziu uma cristalização parcial do a-Si presente na MC-NIR. (b) Curvas do índice de refração dos filmes de a-Si e c-Si mostrados em (a). Os filmes de a-Si e c-Si possuem cerca de 100 e 250 nm de espessura, respectivamente.



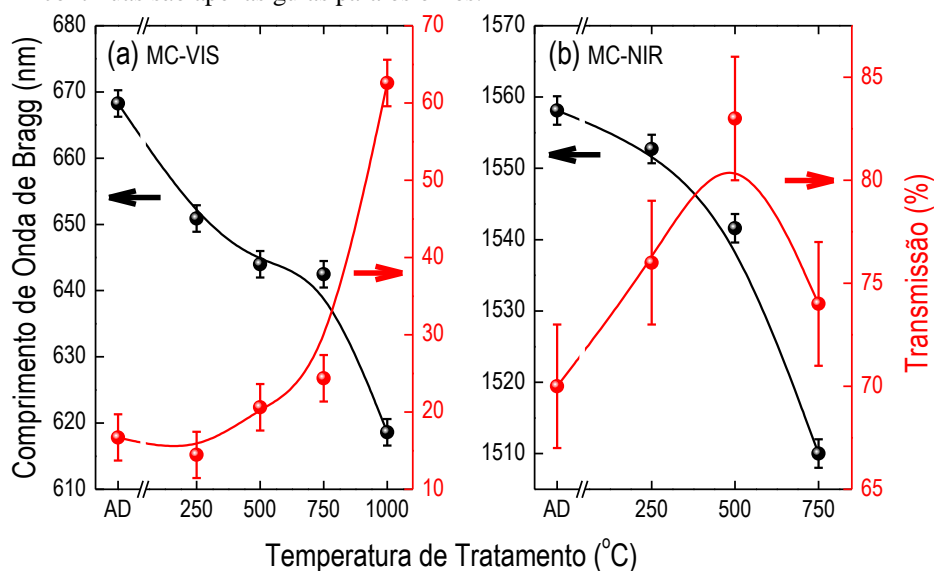
Fonte: Elaborada pelo autor.

Além de alterar a intensidade de transmissão, o tratamento térmico também induziu um deslocamento da janela de transmissão para menores comprimentos de onda. Esse comportamento pode ser melhor apreciado na figura 4.12. Nesse caso, vemos que a janela da

MC-VIS foi deslocada de ~ 670 nm para ~ 620 nm enquanto que a janela da MC-NIR foi de ~ 1560 nm para ~ 1510 nm.

A cristalização dos filmes de a-Si também foi acompanhada por mudanças na sua estrutura eletrônica, as quais resultaram em variações do índice de refração.⁹⁷ Mais especificamente: (a) na fase amorfa $n(\lambda = 620\text{--}670 \text{ nm})_{\text{a-Si}} = 4.89\text{--}4.68$ e $n(\lambda = 1525\text{--}1560 \text{ nm})_{\text{a-Si}} \sim 3.63$, e (b) na forma cristalina $n(\lambda = 620\text{--}670 \text{ nm})_{\text{c-Si}} = 3.91\text{--}3.83$ e $n(\lambda = 1525\text{--}1560 \text{ nm})_{\text{c-Si}} \sim 3.47$ (figura 4.11). As variações nos índices de refração (em torno de 1 na região do VIS e de 0.2 na região do NIR) estão de acordo com os valores encontrados na literatura.⁴⁸ Os valores do índice de refração dos filmes de a-SiN, por outro lado, não foram significativamente alterados pelos tratamentos térmicos adotados neste trabalho (figura 4.2). As variações no índice de refração do a-Si são a principal causa do deslocamento da janela de transmissão. Além dessas variações devemos mencionar, ainda, uma pequena contribuição devida à diminuição da espessura dos filmes de a-Si.⁹⁸

Figura 4.12 – Comprimento de onda de Bragg (λ_0) e a correspondente transmissão máxima (T_0) observada nas cavidades (a) MC-VIS e (b) MC-NIR. Os valores referem-se a microcavidades conforme depositadas (AD) e tratadas a 250, 500, 750 e 1000 °C. Devido à inhomogeneidade apresentada pela cavidade MC-NIR após o tratamento a 750 °C, a mesma não foi tratada a 1000 °C. As barras de erro consideram a resolução do equipamento usado e o resultado de várias medidas. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos.



Fonte: Adaptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

Geralmente, dois parâmetros são usados para caracterizar uma microcavidade: (1) o fator de qualidade (fator-Q) definido como $\lambda_0/\Delta\lambda_0$, e (2) a *finesse* (\mathcal{F}) definida como a razão entre dois picos ressonantes adjacentes e suas larguras de linha.^{21,86,90} Outra maneira de calcular a *finesse* de uma cavidade é através da expressão:

$$\mathcal{F} = \frac{\pi^4 \sqrt{R_1 R_2} \exp(-\alpha t_s / 2)}{[1 - \sqrt{R_1 R_2} \exp(-\alpha t_s)]} \quad (4.6)$$

onde R_1 e R_2 são as refletividades dos espelhos, α é o coeficiente de absorção e t_s é a espessura do espaçador. Tendo isso em vista, os espectros de transmissão indicam que os tratamentos térmicos não induziram uma variação significativa no fator-Q. De fato, os valores obtidos para as microcavidades conforme depositadas e após tratamento foram praticamente iguais, ou seja: 9 ± 2 para a MC-VIS e 38 ± 2 para a MC-NIR. Os valores da *finesse*, pelo contrário, apresentaram uma variação considerável. A partir da equação 4.6, e das propriedades dos filmes de a-SiN e dos espelhos de *Bragg* fora da cavidade, encontramos os seguintes valores da *finesse*: $\mathcal{F}_{\text{VIS}}(\text{AD}) \sim 60$, $\mathcal{F}_{\text{VIS}}(\text{TA}) \sim 85$, $\mathcal{F}_{\text{NIR}}(\text{AD}) \sim 35$, e $\mathcal{F}_{\text{NIR}}(\text{TA}) \sim 50$.

Na literatura é possível encontrar diversos valores para o fator-Q de microcavidades semelhantes às aqui estudadas: 30,²⁵ 100,⁹⁹ 47.¹⁰⁰ Nesses casos, no entanto, os valores do fator-Q foram obtidos mediante a utilização de um número elevado de períodos em cada espelho. O fator-Q igual a 100, por exemplo, foi obtido com 17 períodos em cada espelho ($\lambda_0 \sim 570$ nm sendo cada período composto por um par de camadas de $\text{Zn}_{0.74}\text{Cd}_{0.26}\text{Se}$ e $\text{Zn}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{Se}$).⁹⁹ Para o fator-Q de 25, foram necessários 21 períodos de SiO/SiO_2 ($\lambda_0 \sim 700$ nm).²⁵ Um dos poucos trabalhos com um número reduzido de períodos (4 períodos de silício poroso em cada espelho) resultou em um fator-Q ~ 47 ($\lambda_0 \sim 717$ nm).¹⁰⁰ Na região do NIR encontramos microcavidades com fatores-Q iguais a: 310 ($\lambda_0 = 1540$ nm),¹⁰¹ 171 ($\lambda_0 = 1544$ nm)¹⁰², 62 ($\lambda_0 = 1619$ nm).¹⁰³ Nesses casos, fatores-Q maiores também foram obtidos graças a um maior número de períodos em cada espelho. Em particular, a mesma cavidade com fator-Q igual a 300, segundo os autores, apresentou uma *finesse* igual a 73.¹⁰¹

Conforme mencionado na seção 4.3, as cavidades MC-VIS e MC-NIR diferenciam-se da imensa maioria por apresentarem poucos períodos em cada espelho: 2 (MC-VIS), e 3 (MC-NIR). Uma comparação com as referências citadas no parágrafo anterior mostra que um maior fator de qualidade poderia ser obtido se mais camadas fossem depositadas em cada espelho. Todavia, esse procedimento resultaria em um aumento significativo do tempo de deposição inviabilizando, assim, o aumento no número de períodos.

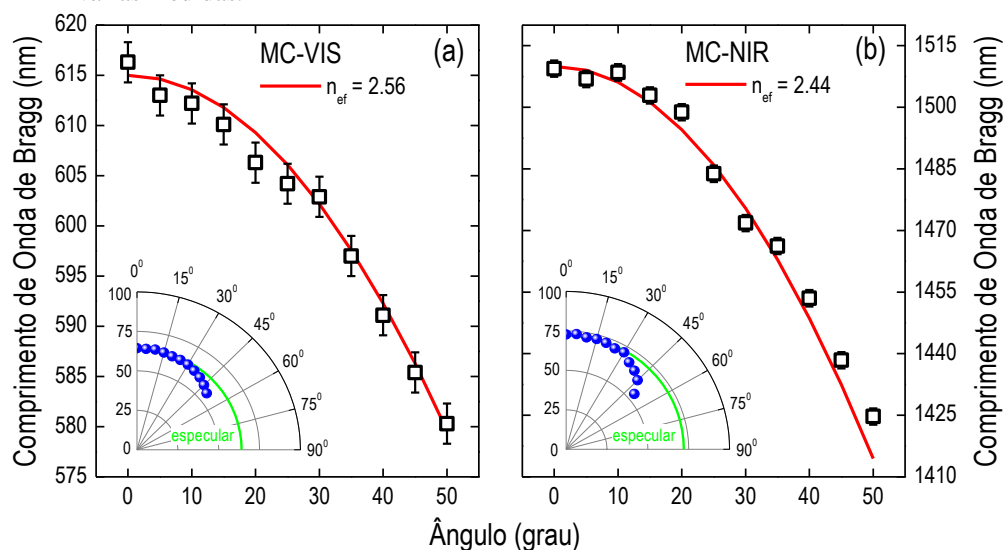
Comparar o fator-Q de diferentes cavidades não é uma tarefa simples. Isso porque esse fator depende do comprimento de onda de *Bragg* (λ_0), da largura de linha da janela de transmissão ($\Delta\lambda_0$), e da estrutura da cavidade. Diga-se de passagem, além de estruturas

multicamadas, estruturas bidimensionais e do tipo pilar também têm sido estudadas e relatadas com fatores-Q iguais a 1000 e 48000, respectivamente.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

Outro fator relevante na determinação do fator-Q são os parâmetros usados durante as medidas como: polarização da luz e tamanho do *spot*, por exemplo.¹⁰⁶ Isso ocorre porque, se uma área muito grande é iluminada em uma medida de transmissão óptica, eventuais irregularidades na superfície (ou inhomogeneidades entre as camadas) resultarão no alargamento da janela de transmissão. Desse modo, é possível que as cavidades aqui investigadas pudessem apresentar um maior fator-Q se, além de possuírem mais camadas em cada espelho, as medidas ópticas tivessem sido realizadas em uma área menor. Em nossas medidas de transmissão, a área iluminada era de $\sim 5 \text{ mm}^2$.

Os resultados e discussão acima apresentados indicam que o tratamento térmico é um método bastante eficaz para promover deslocamentos na janela de transmissão. Contudo, esse deslocamento é irreversível. Uma maneira de alterar a posição da janela, sem incorrer em uma mudança permanente, consiste em variar o ângulo sob o qual a radiação incide sobre a microcavidade. A fim de explorar esse método, as cavidades MC-VIS tratada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ e a MC-NIR tratada a $750 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ foram submetidas a medidas de transmissão óptica com o ângulo de incidência variando de 0° (incidência normal) a 50° . A posição da janela em função do ângulo de incidência, para ambas as microcavidades, é mostrada na figura 4.13.

Figura 4.13 – Posição da janela de transmissão em função do ângulo de incidência para as cavidades (a) MC-VIS tratada a $1000 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$ e (b) MC-NIR tratada a $750 \text{ }^\circ\text{C}/30 \text{ min}$. Os *insets* mostram a intensidade da transmissão da janela em função do ângulo. As linhas vermelhas correspondem aos valores esperados para λ_{tilt} considerando-se o índice de refração efetivo (n_{ef}) das cavidades. As barras de erro levam em consideração a resolução do aparato experimental e o resultado de várias medidas.



Fonte: Adaptada de GALLO; ZANATTA.⁹⁰

A explicação para o deslocamento da janela de transmissão (*blue shift*) com o aumento do ângulo baseia-se na diferença de fase óptica que o feixe de luz experimenta ao atravessar a microcavidade. Para uma única camada, a fase (δ) associada à espessura varia com o ângulo (θ) de acordo com a equação $\delta = (2\pi n t \cos \theta) / \lambda$.⁹² Conforme o ângulo de incidência aumenta, o comprimento de onda de *Bragg* diminui a fim de manter δ constante. Além do mais, quando estudamos microcavidades ópticas, devemos lembrar que o índice de refração total da estrutura é dado pelo índice de refração efetivo $n_{ef} = 2n_H n_L / (n_H + n_L)$, resultando em índices efetivos $n_{ef}^{VIS} = 2.56$ e $n_{ef}^{NIR} = 2.44$. Assim sendo, a posição da janela de transmissão (λ_{tilt}) em função do ângulo de incidência pode ser representada pela equação:

$$\lambda_{tilt} = \lambda_0 \cos(\theta/n_{ef}) \quad (4.7)$$

onde λ_0 representa a posição original ($\theta = 0^\circ$) da janela de transmissão.⁹⁰ A facilidade em se alterar a janela de transmissão variando-se apenas o ângulo de incidência mostra a viabilidade do uso dessas cavidades como filtros ajustáveis nas regiões 615–580 nm (MC-VIS) e 1510–1420 nm (MC-NIR).

Pelos *insets* mostrados na figura 4.13 percebemos que a intensidade de transmissão da janela, de ambas as MCs, permanece praticamente a mesma até 30° . Para ângulos entre 30° e 50° essa intensidade diminui de ~ 60 para 55% na MC-VIS e de ~ 75 para 55% na MC-NIR. Esse desvio do comportamento especular pode ser atribuído a processos de espalhamento e/ou absorção associados à existência de rugosidade entre as interfaces dos filmes de a-Si/a-SiN.

4.5 Transmissão óptica em função da temperatura de medida

Nessa seção, consideraremos apenas as cavidades: MC-VIS tratada a 1273 K (1000 °C)/30 min (com janela de transmissão em ~ 620 nm) e MC-NIR tratada a 1023 K (750 °C)/30 min (com $\lambda_0 \sim 1510$ nm). Por questões de conveniência, nessa seção daremos preferência à escala *Kelvin* de temperatura. Contudo, o equivalente em graus *Celsius* será mostrado entre parênteses.

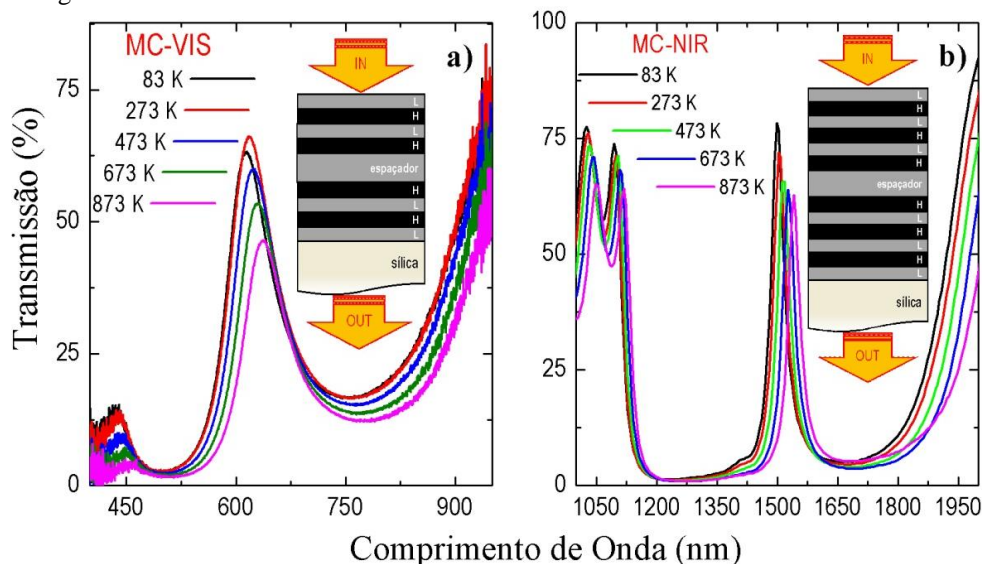
Finalizadas as etapas de tratamento térmico e análises ópticas, as cavidades MC-VIS e a MC-NIR foram submetidas a medidas de transmissão a diferentes temperaturas. A figura 4.14(a) mostra os espectros de transmissão da MC-VIS obtidos a 83, 273, 473, 673 e 873 K

(−190, 0, 200, 400 e 600 °C) entre 400 e 950 nm. Nos espectros é possível observar o efeito de maiores temperaturas de medida sobre o comprimento de onda de *Bragg* λ_0 (*red shift*) além da diminuição da correspondente intensidade de transmissão.

Um comportamento análogo foi observado na MC-NIR [figura 4.14(b)]. Além de deslocar o λ_0 e alterar sua intensidade, as mudanças na temperatura de medida também deslocaram o espectro como um todo e alteraram a largura do *stopband*.⁹¹

Muito embora, a baixas temperaturas, é comum observar certa melhora nas propriedades ópticas de filmes amorfos, os espectros de transmissão apresentados pelas microcavidades MC-VIS e MC-NIR devem-se a razões diferentes. De acordo com a literatura,³³ transições ópticas assistidas por fônons são suprimidas a baixas temperaturas. Contudo, estas costumam ocorrer apenas nas proximidades do *bandgap* óptico do material. Nesse caso, as transições ópticas são do tipo banda-banda ou banda-estados de cauda e são susceptíveis a efeitos térmicos. Portanto, exceto pela região em ~ 450 nm [figura 4.14(a)], os diferentes espectros de transmissão observados nas MCs surgem, essencialmente, de mudanças na espessura e no índice de refração dos filmes de Si e SiN presentes em cada cavidade.

Figura 4.14 – Espectros de transmissão da (a) MC-VIS tratada a 1273 K (1000 °C)/30 min e (b) MC-NIR tratada a 1023 K (750 °C)/30 min obtidos entre 83–873 K (−190–600 °C). Os *insets* ilustram a estrutura física (fora de escala) de cada cavidade considerada. As setas *in/out* indicam a sequência e geometria utilizada nas medidas.



Fonte: Adaptada de ZANATTA; GALLO.⁹¹

A análise de λ_0 em função da temperatura de medida T da MC-VIS mostrou que existe um comportamento linear ($R^2 = 0.995$) apenas para 300 K (27 °C) $\leq T \leq$ 900 K (627 °C).

Entretanto, considerando-se todo o intervalo de temperaturas (83–873 K) a equação experimental que melhor ajusta $\lambda_0(T)$ para a cavidade MC-VIS corresponde a um polinômio de grau três [*inset* da figura 4.15(a)], o qual pode ser expresso por:

$$\lambda_0^{VIS}(T) = 611.894 + 0.021T + 1.549 \times 10^{-6}T^2 + 7.978 \times 10^{-9}T^3 \quad (4.8)$$

sendo $R^2 = 0.998$ e o desvio padrão (SD – *standard deviation*) $SD = 0.242$ nm.

De forma análoga, λ_0 também apresenta um comportamento linear ($R^2 = 0.998$) na MC-NIR para $T \geq 300$ K (27 °C). Porém, o melhor ajuste de todos os dados experimentais é conseguido por um polinômio do terceiro grau [*inset* da figura 4.15(b)]:

$$\lambda_0^{NIR}(T) = 1499.415 - 0.007T + 1.093 \times 10^{-4}T^2 - 5.313 \times 10^{-8}T^3 \quad (4.9)$$

onde $R^2 = 0.999$ e $SD = 0.225$ nm.

Pequenas variações na espessura e no índice de refração das camadas de ambas as MCs são determinadas pelo coeficiente de expansão térmica (ou linear) α_e e pelo coeficiente termo-óptico (dn/dT), respectivamente. Tais variações, induzidas pela temperatura de medida, exercem uma influência decisiva nas propriedades das cavidades²⁰ e, principalmente, na posição do λ_0 que é determinado pela espessura do espaçador [equação (2.5) com $M = 1$]:

$$\lambda_0(T) = 2n(T)t(T) \quad (4.10)$$

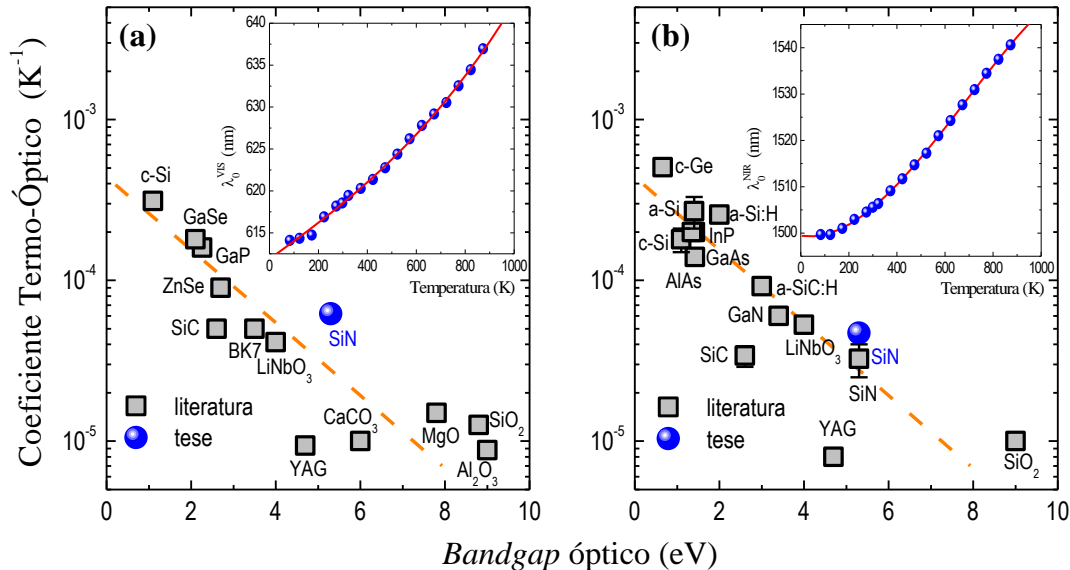
onde $n(T)$ e $t(T)$ correspondem ao índice de refração e à espessura do espaçador composto de a-SiN. O coeficiente termo-óptico do a-SiN é determinado pela derivação das equações (4.8), (4.9) e (4.10). Desse modo, o TOC do a-SiN na região do VIS e do NIR pode ser expresso por intermédio das seguintes equações:⁹¹

$$\frac{dn}{dT}(VIS) = 5.663 \times 10^{-5} + 1.511 \times 10^{-9}T + 7.047 \times 10^{-11}T^2 \quad (4.11)$$

$$\frac{dn}{dT}(NIR) = -1.375 \times 10^{-5} + 2.656 \times 10^{-7}T - 1.992 \times 10^{-10}T^2 \quad (4.12)$$

As equações (4.11) e (4.12) foram obtidas assumindo-se $n(\text{NIR}) = n(\text{VIS}) = 1.9$, $t(\text{NIR}) = 400 \text{ nm}$ e $t(\text{VIS}) = 170 \text{ nm}$, que correspondem às características do a-SiN usado como espaçador na MC-VIS e MC-NIR (ver Tabela II), e $\alpha_e(T) = 2.7 \times 10^{-6} + 4.0 \times 10^{-9} T$.¹⁰⁷ Um par de expressões semelhantes às equações (4.11) e (4.12) foi obtido a partir do índice de refração efetivo de cada cavidade ($n_{ef}^{\text{VIS}} = 2.56$ e $n_{ef}^{\text{NIR}} = 2.44$) e o resultado foi praticamente o mesmo. Independente disto estas pequenas variações de n , bem como o erro associado a t , foram consideradas para estimar o erro na determinação de dn/dT . Partindo dessas equações e, considerando a temperatura ambiente $T = 300 \text{ K}$ ($27 \text{ }^\circ\text{C}$), concluímos que o TOC do a-SiN é dado por $(6.2 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ em 620 nm e $(4.7 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ em 1510 nm . Tais valores foram comparados com outros disponíveis na literatura^{50,108} e estão representados na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Coeficiente termo-óptico a 300 K ($27 \text{ }^\circ\text{C}$) na região do (a) VIS ($600\text{--}650 \text{ nm}$) e do (b) NIR ($1500\text{--}1550 \text{ nm}$) de vários materiais em função de seus respectivos *bandgaps* ópticos. Com exceção dos casos indicados, o tamanho dos símbolos contempla variações nos valores obtidos na literatura. As linhas tracejadas são apenas guias para os olhos. Os *insets* de cada figura mostram a variação do comprimento de onda de Bragg da MC-VIS (a) e MC-NIR (b) em função da temperatura de medida. No *insets*, as linhas vermelhas são os ajustes obtidos com as equações (4.8) e (4.9).



Fonte: Adaptada de ZANATTA; GALLO.⁹¹

Conforme indicado na figura 4.15(b) o TOC do a-SiN determinado na região do NIR é muito próximo ao valor encontrado na literatura além de ser consistente com o comportamento empírico entre o TOC e o *bandgap* óptico de vários materiais. A pequena diferença observada pode ser devida a variações na composição atômica e/ou estrutural do SiN (nem sempre mencionada na literatura) e, também, aos diferentes intervalos de

temperatura considerados para a sua determinação: $\sim 300\text{--}400\text{ K}$ ($27\text{--}127\text{ }^\circ\text{C}$) ao invés de $\sim 83\text{--}873\text{ K}$ ($-190\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$) como na presente investigação.

Apesar da ausência de dados na literatura sobre o TOC do a-SiN na região do visível [figura 4.15(a)] é possível confiar no valor aqui obtido, por duas razões principais: (1) os valores aqui determinados seguem o mesmo comportamento do TOC em função do *bandgap* óptico de vários outros materiais; e (2) o valor do TOC tende a ser ligeiramente maior na região do VIS⁵⁰ conforme pode ser verificado na figura 4.15.

Os resultados apresentados até então sugerem que as cavidades MC-VIS e MC-NIR podem ser utilizadas como filtros sintonizáveis ou, até mesmo, como termômetros ópticos.¹⁰⁹ Outras estruturas foram igualmente propostas como sensores de temperatura baseados em diferentes fenômenos.¹¹⁰⁻¹¹¹ Muitos deles, no entanto, envolvem altos custos e/ou complexidade de fabricação. Uma das vantagens das microcavidades aqui apresentadas é sua fácil fabricação, consistindo apenas na deposição de uma camada de a-SiN entre dois espelhos de *Bragg*. Outro ponto favorável, é a possibilidade de fabricar cavidades com o mesmo λ_0 (~ 620 e $\sim 1510\text{ nm}$), porém com um espaçador de maior/menor TOC dependendo do interesse.

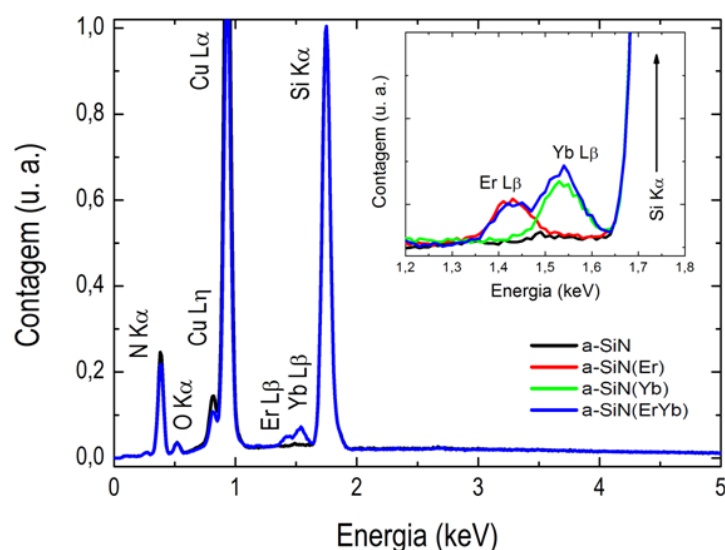
Variações no comprimento de onda de ressonância devido a diferentes temperaturas de medida também têm sido associadas ao TOC em diferentes estruturas.^{28,109} Entretanto, a análise dos dados é restrita a uma faixa muito pequena de temperaturas ($25\text{--}400\text{ K}$), o que faz com que variações importantes do comprimento de onda de *Bragg* sejam desprezadas principalmente a temperaturas $T < 300\text{ K}$ como mostrado nos *insets* da figura 4.15. Nesses *insets* vemos que a derivada $d\lambda_0/dT$ é cada vez menor para baixas temperaturas e, portanto, o TOC dado pelas equações 4.11 e 4.12 tende a se tornar constante. Esse comportamento está de acordo com a terceira lei da Termodinâmica que diz que todos os parâmetros dependentes da temperatura devem se tornar constantes quando a temperatura se aproxima de 0 K .¹¹²

4.6 Fotoluminescência no infravermelho próximo (NIR)

Uma das principais características de uma microcavidade óptica é a possibilidade desta intensificar a emissão do material que compõe o seu espaçador. Com o intuito de explorar essa propriedade, esta seção é destinada ao estudo das microcavidades MC-Er e MC-ErYb que, como apresentado na seção 3.8.3, possuem como espaçador filmes de a-SiN dopados com Er (MC-Er) e com Er+Yb (MC-ErYb). O sinal de PL dessas microcavidades será comparado ao dos filmes de a-SiN dopados com Er e Er+Yb [figuras 4.3(b) e 4.3(d)].

A figura 4.16 apresenta os espectros de EDX de filmes de a-SiN puro e dopados com Er, Yb, e com Er+Yb. Como foram depositados sobre substratos de cobre, além de Si, N, e dos elementos terra-rara os espectros apresentam, também, contribuições devidas ao Cu e ao O (< 0.2 at.%). A análise dos espectros de EDX indica que cerca de 0.4 ± 0.1 at.% de itérbio e 0.4 ± 0.1 at.% de érbio estão presentes no filme a-SiN(ErYb). Consistentemente, valores iguais foram observados nos filmes de a-SiN dopados apenas com Er (0.4 ± 0.1 at.%) e apenas com Yb (0.4 ± 0.1 at.%).¹¹³ Valores semelhantes devem ser encontrados nas microcavidades MC-Er e MC-ErYb já que seus espaçadores foram depositados seguindo exatamente as mesmas condições de preparo.

Figura 4.16 – Espectros de EDX dos filmes de a-SiN puro e dopado com ErYb mostrando suas principais componentes (transições de raios-X). As contribuições de cobre e oxigênio provêm do substrato. O *inset* é uma expansão da região em torno de 1.5 keV dos espectros de EDX e mostra as transições de raios-X L β devido à presença de Er e Yb nos filmes de a-SiN dopados com Er, Yb e ErYb.



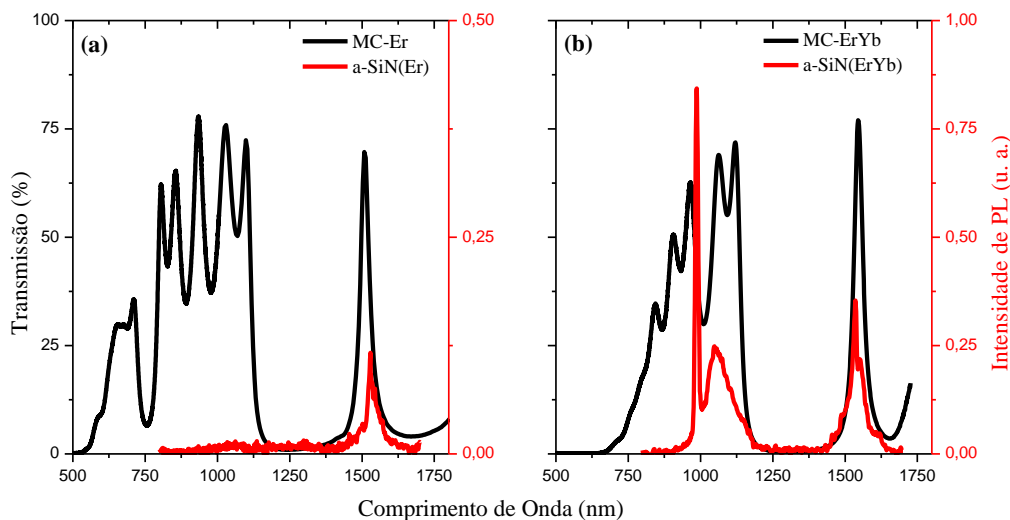
Fonte: Adaptada de GALLO; BRAUD; ZANATTA.¹¹³

Os espectros de transmissão óptica das microcavidades MC-Er e MC-ErYb são apresentados na figura 4.17. As diferenças observadas entre os espectros na região abaixo de 750 nm devem-se aos tratamentos térmicos cumulativos a 250, 500 e 750 °C/30 min a que foi submetida a microcavidade MC-Er. Tais tratamentos têm por finalidade reduzir o número de transições não-radiativas¹¹⁴⁻¹¹⁵ com o conseqüente aumento das emissões devidas aos íons terra-rara. Conforme vemos na figura 4.17, a escolha das janelas de transmissão em ~ 1535 nm deveu-se à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} , como evidenciado pelos espectros de PL dos filmes dopados com Er e com Er+Yb. Tais espectros foram obtidos à temperatura ambiente, mediante excitação com fótons de comprimento de onda igual a 488 nm. Para fins

comparativos, os filmes de a-SiN dopados com Er e com ErYb possuem a mesma espessura e composição dos espaçadores utilizados em cada microcavidade. Além disso, foram submetidos aos mesmos tratamentos térmicos.

Embora a excitação dos íons de Er^{3+} nos filmes de a-SiN possa ser convenientemente realizada com fótons de 488 nm, o mesmo comprimento de onda não pode ser usado para excitar os íons que se encontram no espaçador das microcavidades. Isto fica evidente quando vemos que, em 488 nm, as microcavidades absorvem completamente a radiação incidente. Dessa forma, uma alternativa envolvia excitar as microcavidades com fótons entre ~ 800 e 1100 nm, região onde as MCs apresentam alta transmissão. Para isso, medidas de PLE foram realizadas a fim de determinar o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) que resulta na emissão mais intensa em ~ 1535 nm.

Figura 4.17 – Espectros de transmissão de microcavidades cujos espaçadores consistiram de filmes de a-SiN dopados com (a) Er e (b) ErYb. Os espectros de PL ($\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) dos filmes de a-SiN dopados com Er e ErYb (linhas vermelhas) são mostrados em (a) e em (b). Os sinais de PL em ~ 1535 e ~ 980 nm (com contribuições vibrônicas até 1200 nm) são devidos aos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente.



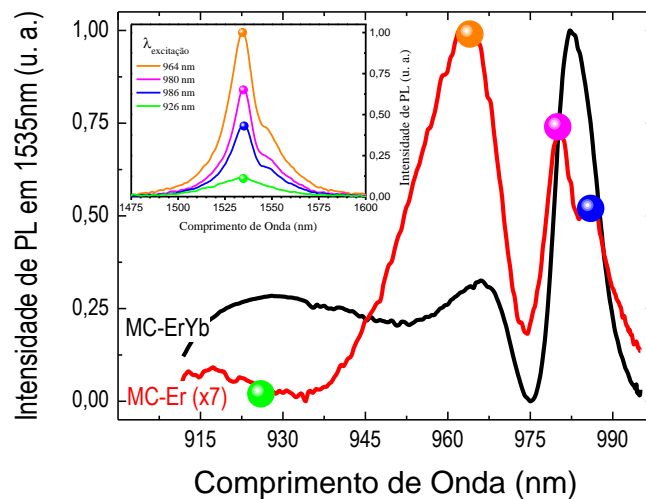
Fonte: Adaptada de GALLO; BRAUD; ZANATTA.¹¹³

Na seção 3.7 vimos que medidas de PLE podem ser feitas com comprimentos de onda próximos à banda de absorção [setas tracejadas na figura 3.17(c)] ou próximos a um nível específico [λ_{R1} , λ_{R2} e, λ_{R3} na figura 3.17(c)]. Assim, optamos por sintonizar o *laser* de titânio-safira de modo que os comprimentos de onda de excitação variassem de 910 a 995 nm – valores próximos às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} e $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} . Os resultados (figura 4.18) indicam que os comprimentos de onda de excitação ideais são 964 e 982 nm para as cavidades MC-Er e MC-ErYb, respectivamente. As diferenças entre os λ_{exc} 's estão

associadas aos diferentes níveis dos íons Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$) e Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2}$) quando inseridos nos filmes de a-SiN.

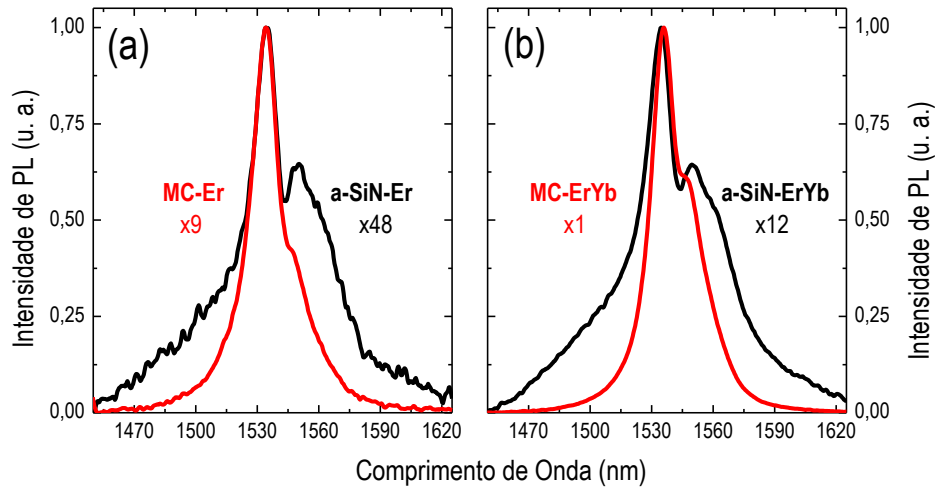
Determinados os comprimentos de onda ideais, a etapa seguinte consistiu em medidas de PL das cavidades e dos filmes de a-SiN dopados com Er e com ErYb usando: $\lambda_{\text{exc}} = 964$ nm para a MC-Er e para o filme a-SiN(Er), e $\lambda_{\text{exc}} = 982$ nm para a MC-ErYb e para o filme a-SiN(ErYb). Os resultados da figura 4.19 mostram que: (a) quando comparado ao filme a-SiN(Er), a presença de Yb no filme a-SiN(ErYb) aumentou em 4x o sinal de PL do Er^{3+} (em ~ 1535 nm); (b) as microcavidades MC-Er e MC-ErYb aumentaram em de 5x e 12x a emissão em ~ 1535 nm dos filmes a-SiN(Er) e a-SiN(ErYb), respectivamente; (c) além do aumento na emissão, é importante notar que o sinal em ~ 1535 nm sofreu uma diminuição considerável na largura de linha; e por fim, (d) quando analisamos a influência dos dois fatores (presença do Yb e inseridos na microcavidade), observamos que essa combinação resultou em uma emissão 48x mais intensa em ~ 1535 nm do que o observado no filme de a-SiN(Er).

Figura 4.18 – Espectros de PLE (detecção em ~ 1535 nm) das microcavidades contendo filmes de a-SiN dopados com Er (MC-Er) e ErYb (MC-ErYb). Os espectros mostram que a emissão mais intensa ocorre ao excitar as cavidades MC-Er e MC-ErYb com comprimentos de onda iguais a 964 e 982 nm, respectivamente. O *inset* mostra a emissão ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) da cavidade MC-Er cujas intensidades estão indicadas no espectro de PLE (pontos coloridos).



Fonte: Adaptada de GALLO; BRAUD; ZANATTA.¹¹³

Figura 4.19 – Espectros de fotoluminescência das microcavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. Os espectros dos filmes de a-SiN dopados com Er e com ErYb também são mostrados para fins comparativos. Exceto pelos comprimentos de onda de excitação [964 nm nos espectros em (a) e 982 nm em (b)], os espectros foram obtidos sob as mesmas condições: temperatura ambiente, excitação a 45° e detecção a 0°. Observe os fatores multiplicativos¹¹³.

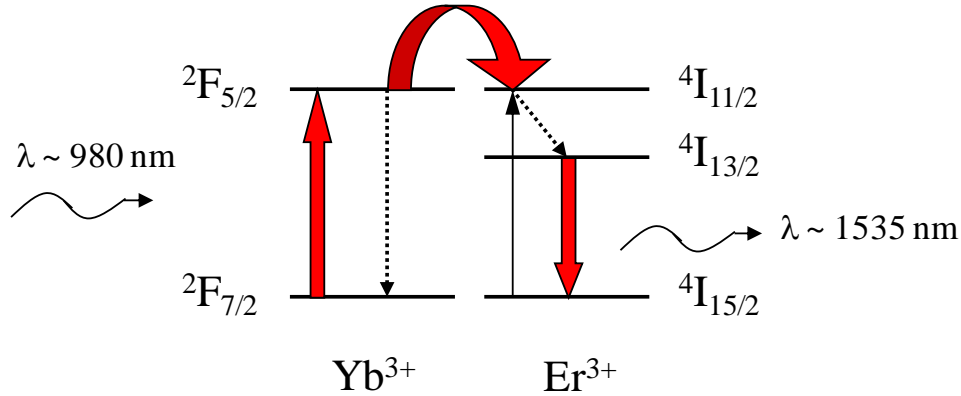


Fonte: Adaptada de GALLO; BRAUD; ZANATTA.¹¹³

Analisando os resultados encontrados, a microcavidade MC-ErYb apresenta um fator-Q de ~ 40 , semelhante ao valor encontrado para a MC-NIR. Apesar desse valor ser menor que outros encontrados na literatura (seção 4.4), a intensificação do sinal produzida pela MC-ErYb é comparável ao aumento produzido por outras microcavidades (na forma de multicamadas) com fator-Q maior. No trabalho de *Schubert et al.*,¹⁰¹ por exemplo, a intensificação de sinal do SiO₂ dopado com Er foi de apenas 50x, enquanto o fator-Q foi de 310. Dessa forma, não obstante o pequeno fator-Q, proveniente de um menor número de períodos, a MC-ErYb foi capaz de produzir praticamente o mesmo aumento que outra cavidade com um fator-Q maior. Outro trabalho revelou que uma microcavidade composta por camadas alternadas de SiO₂ e TiO₂ produziu um aumento de 90x na emissão (em ~ 1544 nm) do espaçador composto por SiO₂ dopado com Er.¹⁰² Nesse caso, porém, a excitação deu-se no visível ($\lambda_{exc} = 514$ nm) e a cavidade apresentava um fator-Q igual a 171.

A razão para o aumento na emissão dos íons Er³⁺ em ~ 1535 nm proporcionado pela MC-ErYb, apesar do fator-Q relativamente baixo deve-se, particularmente, à transferência de energia entre os íons Yb³⁺ e Er³⁺. Como mencionado na seção 2.4, além de o Yb³⁺ apresentar um nível (²F_{5/2}) com alta absorção em 980 nm, este coincide com o nível ⁴I_{11/2} do Er³⁺. Essa sobreposição permite uma eficiente transferência de energia dos íons Yb³⁺ para os íons Er³⁺ (figura 4.20). Além desse processo cooperativo entre os íons Yb³⁺-Er³⁺, não podemos ignorar a contribuição proporcionada pela cavidade, a qual está relacionada às múltiplas reflexões sofridas pela radiação entre os espelhos de *Bragg*.²⁰

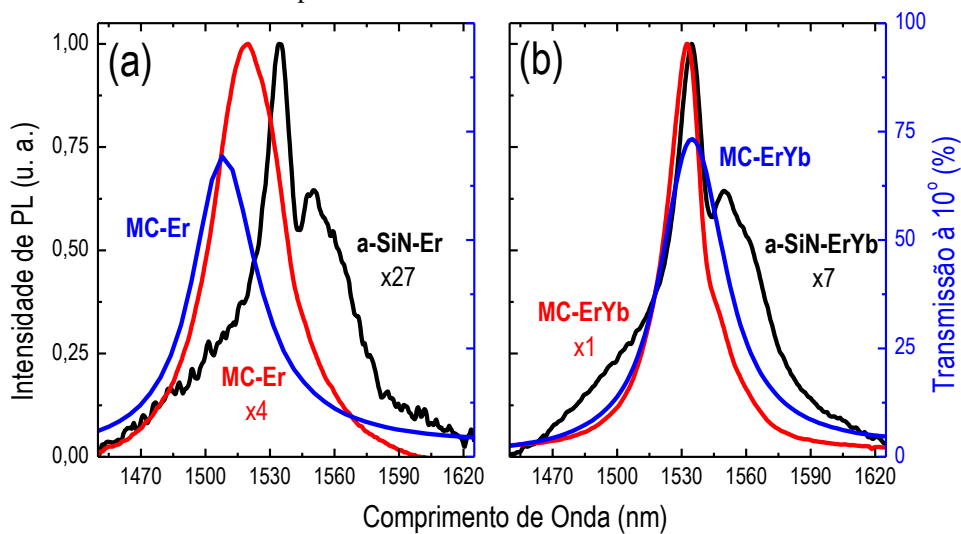
Figura 4.20 – Representação do mecanismo de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Após absorver fótons com comprimento de onda ~ 980 nm os elétrons dos íons Yb^{3+} são excitados para o nível $^2\text{F}_{5/2}$. Ao decair para o estado fundamental essa energia é transferida para os íons Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2}$). Após uma transição não-radiativa para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ o íon volta ao seu estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) emitindo um fóton com comprimento de onda igual ~ 1535 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Com relação ao estreitamento do sinal de PL observado na figura 4.19, este deve-se à geometria de medida (excitação a 45° e detecção a 0°) mas, principalmente, às características das janelas de transmissão de cada cavidade. Tais aspectos podem ser melhor apreciados na figura 4.21.

Figura 4.21 – Espectros de PL e de transmissão óptica das microcavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. Os espectros de transmissão foram obtidos com incidência a 10° e os de PL foram obtidos adotando-se a geometria de excitação a 35° e detecção a 10° . Os espectros de PL das microcavidades foram obtidos usando-se um comprimento de onda de excitação igual a 964 nm (Er) e 982 nm (ErYb). As curvas pretas correspondem aos espectros de PL [excitação (488 nm) a 45° e detecção a 0°] dos filmes de a-SiN dopados com Er e ErYb.



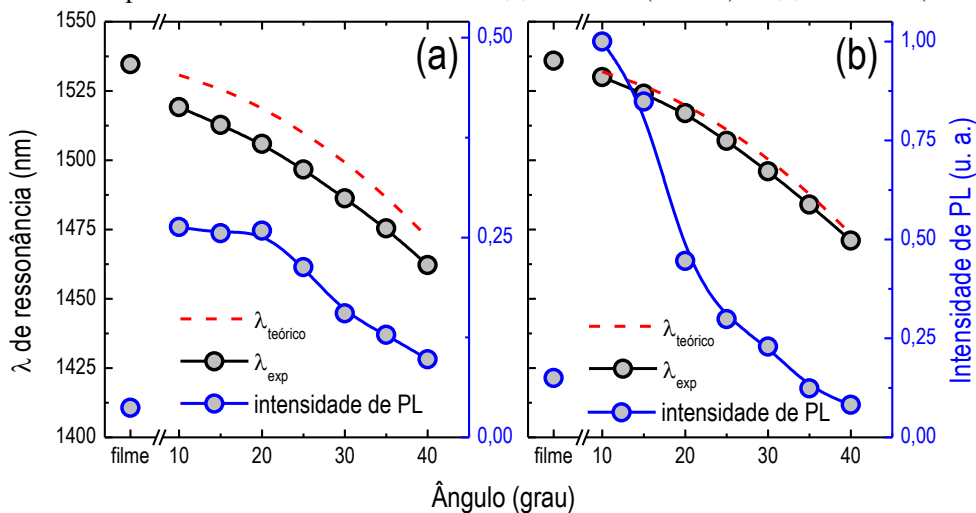
Fonte: Adaptada de GALLO; BRAUD; ZANATTA.¹¹³

A partir dos espectros da figura 4.21 fica evidente o processo de "filtragem" realizado pelos espelhos de *Bragg* sobre a radiação emitida pelos espaçadores (a-SiN dopado com Er e com Er+Yb). Em especial, vejam como os sinais de PL produzidos pelas microcavidades (curvas vermelhas) assemelham-se à convolução da emissão dos íons Er^{3+} (curvas pretas) com a transmissão dos espelhos de *Bragg* (curvas azuis). De maneira análoga ao observado nos espectros de transmissão das microcavidades em função do ângulo de medida, o sinal de PL das MC-Er e MC-ErYb também apresentaram grandes variações no valor de λ_0 e respectiva intensidade (figura 4.22).

Conforme discutido na seção 4.4, o deslocamento de λ_0 está associado à necessidade de se manter constante a diferença de fase conforme o ângulo de incidência varia. Esse deslocamento também pode ser descrito pela equação 4.7 [$\lambda_{\text{teórico}} = \lambda_0 \cos(\theta/n_{\text{ef}})$] encontra-se devidamente representado na figura 4.22.

No caso da MC-ErYb, observamos uma boa concordância entre os dados experimentais e teóricos. Todavia, a MC-Er apresenta uma diferença de ~ 12 nm entre os valores medidos e os esperados [figura 4.22(a)]. Essa diferença deve-se, principalmente, a não coincidência entre o máximo de emissão do Er^{3+} com o centro da janela de transmissão da cavidade MC-Er (ver figura 4.21(a), por exemplo). Independente disso, os resultados apresentam exatamente o mesmo perfil.

Figura 4.22 – Comprimento de onda do máximo sinal de PL e sua respectiva intensidade em função do ângulo de detecção – relativo à perpendicular da superfície da amostra. Os valores correspondem à emissão do Er^{3+} nas cavidades (a) MC-Er e (b) MC-ErYb. "Filme" indica os valores de PL (excitação a 45° e detecção a 0°) dos filmes de a-SiN dopados com Er e Er+Yb. Observe as diferentes escalas verticais à direita. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e os espectros de PL foram obtidos com $\lambda_{\text{exc}} = 964$ nm (MC-Er) e $\lambda_{\text{exc}} = 982$ nm (MC-ErYb).



Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES

O presente trabalho de Doutorado foi dedicado ao estudo de microcavidades (MCs) ópticas preparadas pela técnica de *sputtering* de rádio frequência. O trabalho teve início com a deposição de filmes de nitreto de silício amorfo (a-SiN) dopados com diferentes elementos terra-rara: Er, Yb, Er+Yb, Tb, Sm, Dy, Ho, Tm e Ce. Após a deposição, esses filmes foram submetidos a tratamentos térmicos: 500 e 750 °C por 15, 30, 45, 60 e 90 min e 1000 °C por 15 e 30 min em atmosfera de argônio. Quanto às microcavidades, estas foram compostas por camadas alternadas de filmes de silício amorfo (a-Si) e a-SiN depositadas alternadamente umas sobre as outras. As espessuras de cada camada dependeram do índice de refração do material e do comprimento de onda desejado para a janela de transmissão (λ_0). Escolhemos confeccionar MCs com janelas de transmissão em ~ 650 (MC-VIS) e ~ 1550 nm (MC-NIR e MC-Er/ErYb) por serem os comprimentos de onda onde as atuais fibras ópticas comerciais, à base de plástico e de sílica apresentam menores perdas. Depois de depositadas, as microcavidades foram submetidas a tratamentos térmicos cumulativos a diferentes temperaturas: 250, 500, 750 e 1000 °C por 30 min em atmosfera de argônio. Após o tratamento as microcavidades foram analisadas mediante as técnicas de microscopia eletrônica (SEM-FEG), transmissão óptica, fotoluminescência (PL), e fotoluminescência de excitação (PLE).

Medidas de transmissão óptica (figura 4.1) mostraram que os tratamentos térmicos adotados nesse trabalho não são capazes de induzir uma mudança significativa no índice de refração dos filmes de a-SiN, puros ou dopados com elementos terra-rara. Os espectros de PL revelaram que tratamentos a 1000 °C favorecem a emissão da matriz (a-SiN) e, portanto, a emissão dos íons (na região do visível) é comprometida. Apenas o itérbio, o térbio e o samário apresentam emissões intensas após tratamentos a essa temperatura.

A escolha do a-Si e do a-SiN para a confecção das cavidades baseou-se em dois aspectos: (1) maior diferença entre os índices de refração (o que implica em um menor número de camadas de cada espelho da microcavidade) e, (2) a possibilidade de depositar as camadas sem necessidade de trocar o alvo de Si, tornando o método totalmente baseado no

elemento Si. As propriedades ópticas (índice de refração n , coeficiente de absorção α , e espessura t) de todos os filmes produzidos foram determinados pelo método de *Swanepoel*. Esse método baseia-se no fenômeno de interferência de filmes finos e suas equações foram implementadas em uma rotina no programa *Mathematica*. Dessa forma, a partir dos espectros de transmissão óptica do filme e do substrato, a rotina retornava: o espectro teórico de transmissão do filme, $n(\lambda)$, $\alpha(\lambda)$, e t .

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM-FEG) mostram uma boa interface entre as camadas de a-Si e a-SiN presentes nas microcavidades sugerindo, portanto, a viabilidade da técnica de *sputtering* para a fabricação desse tipo de estrutura. Enquanto a grande maioria dos trabalhos simula os espectros de transmissão óptica das microcavidades através do chamado Método da Matriz de Transferência, no presente trabalho fizemos uso da plataforma COMSOL. Dessa forma, a partir do “desenho” da microcavidade (disposição, número, espessura, e relação de dispersão do índice de refração de cada camada), a plataforma simula com ótima precisão o espectro de transmissão da mesma (figura 4.8).

Medidas de transmissão óptica em função da temperatura de tratamento térmico indicaram que as janelas de transmissão das cavidades MC-VIS e MC-NIR, e o espectro como um todo, são deslocadas para menores comprimentos de onda: de ~ 670 nm para ~ 620 nm (MC-VIS), e de ~ 1560 nm para ~ 1510 nm (MC-NIR). Esse comportamento está relacionado, principalmente, a uma diminuição no índice de refração dos filmes de silício causada por uma alteração na estrutura atômica-eletrônica do material. Além do tratamento térmico, também foi possível deslocar a janela de transmissão das microcavidades de maneira reversível. Nesse caso, λ_0 depende do ângulo de incidência da radiação, e os seus valores são dados por uma relação simples [$\lambda_0 = 2\pi n t \cos(\theta) / \delta$] que estabelece a constância da fase δ .

Muito embora o baixo fator-Q (~ 40) apresentado pela cavidade MC-ErYb (seção 4.6), esta apresentou uma emissão 48x mais intensa em ~ 1535 nm que o filme a-SiN(Er) (figura 4.19). Esse aumento deveu-se, além das múltiplas reflexões proporcionadas pelos espelhos, à presença de íons Yb^{3+} , os quais apresentam alta absorção em ~ 980 nm. Sob a forma de excitação ressonante, o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} transfere a energia absorvida ao nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} resultando, portanto, em uma emissão mais intensa em ~ 1535 nm. De acordo com os valores obtidos, a intensificação verificada nessa cavidade é comparável a outros reportados na literatura. Vale destacar ainda que, por ser exclusivamente à base de silício, a MC-ErYb é totalmente compatível com a atual indústria microeletrônica.

Os espectros de transmissão óptica, em função da temperatura de medida das microcavidades MC-VIS (tratada a 1000 °C/30 min) e MC-NIR (tratada a 750 °C/30 min) (figura 4.14) revelaram um deslocamento sistemático da janela de transmissão. Esse fenômeno ocorreu devido o coeficiente termo-óptico (TOC – *Thermo-Optic Coefficient*), ou dn/dT , do a-SiN que compunha o espaçador dessas microcavidades. Analisando os valores de $\lambda_0(T)$ determinamos que o a-SiN possui valores de TOC iguais a $(6.2\pm 0.1)\times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ em ~ 620 nm e $(4.7\pm 0.1)\times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ em ~ 1510 nm. Destes valores, merece destaque o TOC na região do visível (~ 620 nm), pois, até onde temos conhecimento, este nunca foi determinado. Outro aspecto importante refere-se ao desenvolvimento de um método alternativo para a determinação do TOC: envolvendo microcavidades ópticas e medidas convencionais de transmissão óptica em função da temperatura.

PERSPECTIVAS

Em virtude dos resultados obtidos, é possível enunciar alguns trabalhos futuros:

- (1) Adotar o procedimento apresentado e discutido na seção 4.5 para determinar o TOC de outros materiais.
- (2) Usar a combinação *microcavidade óptica–efeito termo-óptico* para a fabricação de um termômetro óptico. Além de relativamente simples e sensível, possibilitaria a medida da temperatura de forma pouco invasiva. Nesse caso, a temperatura seria determinada pela intensidade do sinal de transmissão (ou de reflexão) dentro da janela de operação da microcavidade.
- (3) Um raciocínio semelhante poderia ser empregado para a confecção de um filtro óptico sintonizável.
- (4) Em função dos resultados obtidos para a microcavidade MC-ErYb, seria interessante confeccionar microcavidades com um número maior de períodos e avaliar a sua influência sobre a intensificação do sinal de PL.
- (5) Já que a combinação Er+Yb mostrou-se eficiente no aumento da emissão dos íons Er^{3+} em ~ 1535 nm, seria conveniente encontrar a proporção ideal onde o efeito é maximizado.
- (6) Nessa mesma direção, investigar outras combinações (e proporções) de íons terra-rara a fim de obter materiais/dispositivos emissores de luz para futura aplicação em *LEDs* ou *lasers*, por exemplo.

REFERÊNCIAS

- 1 PEARSALL, T. P. **Photonics essentials: an introduction with experiments**. New York: McGraw-Hill, 2003.
- 2 HUNSPERGER, R. G. **Integrated optics: theory and technology**. 6th ed. New York: Springer, 2009.
- 3 STECKL, A. J.; PARK, J. H.; ZAVADA, J. M. Prospects for rare earth doped GaN lasers on Si. **Materials Today**, v. 10, n. 7-8, p. 20-27, 2007.
- 4 TECNOLOGIA nanofotônica de silício. Disponível em <<http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/39641.wss>>. Acesso em: 15 jul. 2014.
- 5 PANICCIA, M. Integrating silicon photonics: interview. Interview by Rachel Won. **Nature Photonics**, v. 4, n. 8, p. 498-499, 2010. Disponível em: <<http://www.nature.com/nphoton/journal/v4/n8/pdf/nphoton.2010.189.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- 6 PRODUTOS Kotura Inc. Disponível em <<http://www.kotura.com/>>. Acesso em: 20 jan. 2014.
- 7 GUNN, C. CMOS photonics for high-speed interconnects. **IEEE Micro**, v. 26, n. 2, p. 58-66, 2006.
- 8 CHAISAKUL, P.; MARRIS-MORINI, D.; FRIGERIO, J.; CHRASTINA, D.; ROUIFED, M. S.; CECCHI, S.; CROZAT, P.; ISELLA, G.; VIVIEN, L. Integrated germanium optical interconnects on silicon substrates. **Nature Photonics**, v. 8, n. 6, p. 482-488, 2014.
- 9 CHEN, Q.; WANG, H.; CHEN, Q. Spectroscopic study of high Er and Er/Yb concentration doped photosensitive silicate glasses for integrated optics application. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 391, p. 43-48, 2014.
- 10 VIGREUX, C.; THI, M. V.; ESCALIER, R.; MAULION, G.; KRIBICH, R.; PRADEL, A. Channel waveguides based on thermally co-evaporated Te-Ge-Se films for infrared integrated optics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 205-208, 2013. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.037.
- 11 JALALI, B.; FATHPOUR, S. Silicon photonics. **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n. 12, p. 4600-4615, 2006.
- 12 FANG, Z.; CHEN, Q. Y.; ZHAO, C. Z. A review of recent progress in lasers on silicon. **Optics & Lasers Technology**, v. 46, p. 103-110, 2013. doi: 10.1016/j.optlastec.2012.05.041.
- 13 BREGOLIN, F. L.; SIAS, U. S.; BEHAR, M. Photoluminescence and structural studies of Tb and Eu implanted at high temperatures into SiO₂ films. **Journal of Luminescence**, v. 135, p. 232 – 238, 2013. doi: 10.1016/j.jlumin.2012.10.010.

- 14 LI, Y. Q.; HIROSAKI, N.; XIE, R. -J.; TAKEDA, T.; MITOMO, M. Photoluminescence properties of rare earth doped α -Si₃N₄. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 7, p. 1147-1153, 2010.
- 15 ROZO, C.; FONSECA, L. F. Sputtering configurations and the luminescence of rare earth-doped silicon rich oxide thin films. **Optical Materials**, v. 32, n. 5, p. 576-581, 2010.
- 16 KENYON, A. J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. **Progress in Quantum Electronics**, v. 26, n. 4/5, p. 225-284, 2002.
- 17 FABRY, C.; PÉROT, A. Théorie et applications d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 16, p. 115-144, 1899.
- 18 PURCELL, E. M. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. **Physical Review**, v. 69, n. 11/12, p. 681, 1946.
- 19 VAHALA, K. **Optical microcavities**. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2004.
- 20 SCHUBERT, E. F. **Light-emitting diodes**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- 21 SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- 22 GIORGIS, F. Optical microcavities based on amorphous silicon-nitride Fabry-Pérot structures. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 4, p. 522-524, 2000.
- 23 DUKIN, A. A.; FEOKTISTOV, N. A.; GOLUBEV, V. G.; MEDVEDEV, A. V.; PEVTSOV, A. B.; SEL'KIN, A.V. Optical properties of a Fabry-Pérot microcavity with Er-doped hydrogenated active layer. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 19, p. 3009-3011, 2000.
- 24 LI, Y.; FORTES, L. M.; CHIAPPINI, A.; FERRARI, M.; ALMEIDA R. M. High quality factor Er-doped Fabry-Perot microcavities by sol-gel processing. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 42, n. 20, p. 205104, 2009.
- 25 GRÜN, M.; MISKA, P.; DEVAUX, X.; RINNERT, H.; VERGNAT, M. Optical properties of a silicon-nanocrystal-based-microcavity prepared by evaporation. **Optical Materials**, v. 33, n. 8, p. 1248-1251, 2011.
- 26 PALIK, E. D. **Handbook of optical constants of solids**. San Diego: Academic Press, 1998. v. 5.
- 27 HRYCIW, A. C.; KEKATPURE, R. D.; YERCI, S.; DAL NEGRO, L.; BRONGERSMA, M. L. Thermo-optic tuning of erbium-doped amorphous silicon nitride microdisk resonators. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 4, p. 041102, 2011.
- 28 KAMIKAWACHI, R. C.; ABE, I.; PATERNO, A. S.; KALINOWSKI, H. J.; MULLER, M.; PINTO, J. L.; FABRIS, J. L. Determination of the thermo-optic coefficient in liquids with fiber Bragg grating refractometer. **Optics Communications**, v. 281, n. 4, p. 621-625, 2008.

- 29 SALEEM, M. R.; HONKANEN, S.; TURUNEN, J. Thermo-optic coefficient and comparison of polymer materials in the athermal replicated subwavelength resonant waveguide gratings. **Optics Communications**, v. 288, p. 56-65, 2013. doi: 10.1016/j.optcom.2012.09.061.
- 30 SALEEM, M. R.; SILFSTEN, P.; HONKANEN, S.; TURUNEN, J. Thermal properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 16, p. 5442-5446, 2012.
- 31 NUNES, A. R.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; PEREIRA, J. R. D.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; NUNES, L. A. O.; CATUNDA, T. Time-resolved thermal lens determination of the thermo-optical coefficients in Nd-doped yttrium aluminum garnet as a function of temperature. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 25, p. 5183-5185, 2004.
- 32 KIBLER, T.; POFERL, S.; BÖCK, G.; HUBER, H. P.; ZEEB, E. Optical data buses for automotive applications. **Journal of Lightwave Technology**, v. 22, n. 9, p. 2184-2199, 2004.
- 33 STREET, R. A. **Hydrogenated amorphous silicon**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- 34 ESTRUTURA cristalina do silício cristalino e amorfo. Disponível em <<http://www.physics.brocku.ca/people/Faculty/Bose/>>. Acesso em: 12 dez. 2013.
- 35 GALLO, I. B. **Estudo espectroscópico de filmes de SiFe**. 2010. 85 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- 36 OKAMOTO, H.; NITTA, Y.; ADACHI, T.; HAMAKAWA, Y. Glow discharge produced amorphous silicon solar cells. **Surface Science**, v. 86, p. 486-491, 1979. doi: 10.1016/0039-6028(79)90425-4.
- 37 ZHANG, P.; JACQUES, E.; ROGEL, R.; BONNAUD, O. P-type and N-type multi-gate polycrystalline silicon vertical thin film transistors based on low-temperature technology. **Solid-State Electronics**, v. 86, p. 1-5, 2013. doi: 10.1016/j.sse.2013.04.021.
- 38 SINGH, J.; SHIMAKAWA, K. **Advances in amorphous semiconductors**. London: Taylor & Francis, 2003.
- 39 ZANATTA, A. R. Photoluminescence quenching in Er-doped compounds. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 9, p. 1395-1397, 2003.
- 40 YARIV, A.; YEH, P. **Optical waves in crystal: propagation and control of laser radiation**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- 41 YEH, P. **Optical waves in layered media**. New York: John Wiley & Sons, 1988.
- 42 BREILAND, W. G.; ALLERMAN, A. A.; KLEM, J. F.; WALDRIP, K. E. Distributed Bragg reflectors for vertical-cavity surface-emitting lasers. **Materials Research Society Bulletin**, v. 27, n. 7, p. 520-524, 2002.

43 YOKOYAMA, H.; UJIHARA, K. **Spontaneous emission and laser oscillation in microcavities**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

44 HOHLFELD, D.; ZAPPE, H. Thermal and optical characterization of silicon-based tunable optical thin-film filters. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 16, n. 3, p. 500-510, 2007.

45 HECHT, E. **Optics**. 4th ed. San Francisco: Addison-Wesley, 2002.

46 PARTE imaginária do índice de refração do Si_3N_4 . Disponível em <<http://www.filmetrics.com/refractive-index-database/Si3N4/Silicon-Nitride-SiN>>. Acesso em: 14 jun. 2014.

47 PHILIPP, H. R. Optical properties of silicon nitride. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 120, n. 2, p. 295-300, 1973.

48 PALIK, E. D. **Handbook of optical constants of solids**. San Diego: Academic Press, 1998. v. 2.

49 TROPF, W. J.; THOMAS, M. E. Infrared refractive index and thermo-optic coefficient measurement at APL. **Johns Hopkins APL Technical Digest**, v. 19, n. 3, p. 293-297, 1998.

50 GHOSH, G. **Handbook of thermo-optic coefficients of optical materials with applications**. San Diego: Academic Press, 1998.

51 REDMOND, A. D.; YATES, B. The low temperature thermal expansion of thallos chloride and thallos bromide. **Journal of Physics C: solid state physics**, v. 5, n. 13, p. 1589-1603, 1972.

52 FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 6, p. 2058-2075, 1962.

53 MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. London: Chapman & Hall Ltd, 1965.

54 ZHANG, Z.; KATE, O. M.; DELSING, A. C. A.; STEVENS, M. J. H.; ZHAO, J.; NOTTEN, P. H. L.; DORENBOS, P.; HINTZEN, H. T. Photoluminescence properties of Yb^{2+} in CaAlSiN_3 as a novel red-emitting phosphor for white LEDs. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 23871 – 23876, 2012. doi: 10.1039/C2JM35170F.

55 OKAMOTO, H.; KASUGA, K.; KUBOTA, Y.; NISHIMURA, N.; KAWAMOTO, H.; MIYAUCHI, K.; SHIMOTSUMA, Y.; MIURA, K. White emission of Yb^{2+} : fluoride glasses efficiently excited with near-UV light. **Optics Express**, v. 21, n. 19, p. 22043-22052, 2013.

56 VERMA, R. K.; KUMAR, K.; RAI, S. B. Inter-conversion on Tb^{3+} and Tb^{4+} states and its fluorescence properties in $\text{MO-Al}_2\text{O}_3$: Tb (M = Mg, Ca, Sr, Ba) phosphor materials. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 7, p. 1146-1151, 2010.

57 EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; EHRT, D. Electron spin resonance spectra of Eu^{2+} and Tb^{4+} ions in glasses. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 11, n. 39, p. 7627-7634, 1999.

- 58 DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- 59 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- 60 ALPHAN, S. **Solid-state lasers and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- 61 DHAR, A.; DAS, S.; MAITI, H. S.; SEN, R. Fabrication of high aluminium containing rare-earth doped fiber without core-clad interface defects. **Optics Communications**, v. 283, n. 11, p. 2344-2349, 2010.
- 62 WATANABE, S.; HAMADA, Y.; HYODO, H.; SOGA, K.; MATSUMOTO, M. Calcination-free micropatterning of rare-earth-ion-doped nanoparticle films on wettability-patterned surfaces of plastic sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 422, p. 58-64, 2014. doi: 10.1016/j.jcis.2014.02.014.
- 63 YERCI, S.; LI, R.; DAL NEGRO, L. Electroluminescence from Er-doped Si-rich silicon nitride light emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 8, p. 081109, 2010.
- 64 KIPPENBERG, T. J.; KALKMAN, J.; POLMAN, A.; VAHALA, K. J. Demonstration of an erbium-doped microdisk laser on a silicon ship. **Physical Review A**, v. 74, n. 5, p. 051802, 2006.
- 65 IRRERA, A.; IACONA, F.; FRANZÒ, G.; MIRITELLO, M.; LO SAVIO, R.; CASTAGNA, M. E.; COFFA, S.; PRIOLO, F. Influence of the matrix properties on the performances of Er-doped Si nanoclusters light emitting devices. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 5, p. 054302, 2010.
- 66 BERNHARDI, E. H.; van WOLFEREN, H. A. G. M.; AGAZZI, L.; KHAN, M. R. H.; ROELOFFZEN, C. G. H.; WÖRHOFF, K.; POLLNAU, M.; de RIDDER, R. M. Ultra-narrow line width, single-frequency distributed feedback waveguide laser in $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ on silicon. **Optics Letters**, v. 35, n. 14, p. 2394-2396, 2010.
- 67 PURNAWIRMAN, SUN, J.; ADAM, T. N.; LEAKE, G.; COOLBAUGH, J.; BRADLEY, J. D. B.; SHAH HOSSEINI, E.; WATTS, M. R. C- and L-band erbium-doped waveguide lasers with wafer-scale silicon nitride cavities. **Optics letters**, v. 38, n. 11, p. 1760-1762, 2013.
- 68 WANG, R.; STECKL, A. J. Effect of growth conditions on Eu^{3+} luminescence in GaN. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n.5, p. 680-684, 2010.
- 69 HÖMMERICH, U.; Ei Ei NYEIN; LEE, D. S.; HEIKENFELD, J.; STECKL, A. J.; ZAVADA, J. M. Photoluminescence studies of rare earth (Er, Eu, Tm) in situ doped GaN. **Materials Science & Engineering B**, v. 105, p. 91-96, 2003. doi:10.1016/j.mseb.2003.08.022.
- 70 JUN, L.; ZHAONING, Y.; ZHENGWEN, Y.; DONG, Y.; HANGJUN, W.; JIAYAN, L.; JIANBEI, Q.; ZHIGUO, S.; YONG, Y.; DACHENG, Z. Upconversion luminescence and

color tunable properties in Yb-Tb codoped $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ inverse opal. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 12, p. 1191-1194, 2012.

71 KROON, R. E.; SWART, H. C.; NTWAEABORWA, O. M.; SEED AHMED, H. A. A. Ce decay curves in Ce, Tb co-doped LaF_3 and the energy transfer mechanism. **Physica B**, v. 439, p. 83-87, 2014. doi: 10.1016/j.physb.2013.10.054

72 AZZOUZ, I. M.; KLEIN, L. C. Red, violet and upconversion luminescence of Eu/Sm codoped sol gel $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. **Optical Materials**, v. 35, n. 2, p. 292-296, 2012.

73 STROHHÖFER, C.; POLMAN, A. Relationship between gain and Yb^{3+} concentration in $\text{Er}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ doped waveguide amplifiers. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 9, p. 4314-4320, 2001.

74 BEHRISCH, R. **Topics in applied physics: sputtering by particle bombardment I**. New York: Springer-Verlag, 1981.

75 CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

76 DEPOSIÇÃO por *sputtering*. Disponível em <<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Sputtering.gif>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

77 WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin film materials technology: sputtering of compounds materials**. New York: William Andrew, Inc., 2004.

78 GAULER, A. L. Comparison of two common methods of surface topography evaluation. **Optical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 991-997, 1982.

79 MANUAL do perfilômetro Dektak 150 da Veeco. Disponível em <http://www.upc.edu/sct/documents_equipament/d_81_id-399.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2014.

80 OLIVEIRA COSTA, R. F. **Estudo da rugosidade do plano (100) do silício monocristalino submetido à corrosão anisotrópica em KOH**. 2008. 53 p. Monografia (Especialização em Microeletrônica - ênfase em Microfabricação) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

81 PRINCÍPIO da técnica de EDX. Disponível em <http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy>. Acesso em: 10 jul. 2014.

82 BRUNDLE, C. R.; EVANS JUNIOR, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of materials characterization**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992.

83 SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy – a practical approach**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

84 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman spectroscopy**. 2nd ed. Amsterdam: Academic Press, 2003.

85 FONTANÉ, X.; CALVO-BARRIO, L.; IZQUIERDO-ROCA, V.; SAUCEDO, E.; PÉREZ-RODRIGUEZ, A.; MORANTE, J. R.; BERG, D. M.; DALE, P. J.; SIEBENTRITT, S. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications. **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 18, p. 181905, 2011.

86 HEAVENS, O. S. **Optical properties of thin solid films**. New York: Dover Publications, 1991.

87 SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: scientific instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214-1222, 1983.

88 MIELENZ, K. D. **Optical radiation measurements**. New York: Academic Press, 1982. v. 3.

89 PERKOWITZ, S. **Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman and photoluminescence spectroscopy**. London: Academic Press, 1994.

90 GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. A simple-versatile approach to achieve all-Si-based optical micro-cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 8, p. 083106-1-083106-7, 2013.

91 ZANATTA, A. R.; GALLO, I. B. The thermo optic coefficient of amorphous SiN films in the NIR and VIS regions and its experimental determination. **Applied Physics Express**, v. 6, n. 4, p. 042402-1-042402-4, 2013.

92 MacLeod, H. A. **Thin-film optical filters**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2010.

93 BORN, M.; WOLF, E. **Principles of optics**. New York: Pergamon, 1980.

94 LI, Y.; ALMEIDA, R. M. Photoluminescence from a Tb-doped photonic crystal microcavity for white light generation. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 43, n. 45, p. 455101, 2010.

95 DETALHES do *software* COMSOL. Disponível em <<http://www.comsol.com>>. Acesso em: 16 mar. 2014.

96 CAMMARATA, R. C. Surface and interface stress effects in thin films. **Progress in Surface Science**, v. 46, n. 1, p. 1-38, 1994.

97 DE DOOD, M. J. A.; POLMAN, A.; ZIJLSTRA, T.; van der DRIFT, E. W. J. M. Amorphous silicon waveguides for microphotronics. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 2, p. 649-653, 2002.

98 FREDRICKSON, J. E.; WADDELL, C. N.; SPITZER, W. G.; HUBLER, G. K. Effects of thermal annealing on the refractive index of amorphous silicon produced by ion implantation. **Applied Physics Letters**, v. 40, n. 2, p. 172-174, 1982.

99 ROUSSET, J.-G. et al. MBE grown microcavities based on selenium and tellurium compounds. **Journal of Crystal Growth**, 2013. In press

- 100 DWIVEDI, V. K.; PRADEESH, K.; PRAKASH, G. V. Controlled emission from dye saturated single and coupled microcavities. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 8, p. 3468-3472, 2011.
- 101 SCHUBERT, E. F.; VREDENBERG, A. M.; HUNT, N. E. J.; WONG, Y. H.; BECKER, P. C.; POATE, J. M.; JACOBSON, D. C.; FELDMAN, L. C.; ZYDZIK, G. J. Giant enhancement of luminescence intensity in Er-doped Si/SiO₂ resonant cavities. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 12, p. 1381-1383, 1992.
- 102 BOUCHER, Y. G.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; RIGHINI, G. C. Photoluminescence spectra of an optically pumped erbium-doped micro-cavity with SiO₂/TiO₂ distributed Bragg reflectors. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 12, p. 1989-1993, 2009.
- 103 ZHANG, H.; JIA, Z.; LV, X.; LIU, Y. Design, analysis and optimization of porous silicon microcavity based on silicon-on-insulator at optical communication wavelengths. **Optik**, v. 125, n. 1, p. 557-560, 2014.
- 104 BARBILLON, G.; GOURDON, F.; CAMBRIL, E.; FABRE, N.; YACOMOTTI, A. M.; BOUCHOULE, S. SiN_x/organic photonic crystal microcavity optimization for the fabrication of thin-film micro-laser. **Optics Communications**, v. 325, p. 15-22, 2014. doi: 10.1016/j.optcom.2014.03.067.
- 105 STOLTZ, N. G.; RAKHER, M.; STRAUF, S.; BADOLATO, A.; LOFGREEN, D. D.; PETROFF, P. M.; COLDREN, L. A.; BOUWMEEESTER, D. High-quality optical microcavities using oxide apertured micropillars. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 3, p. 031105, 2005.
- 106 REPASKY, K. S.; WATSON, L. E.; CARLSTEN, J. L. High-finesse interferometers. **Applied Optics**, v. 34, n. 15, p. 2615-2618, 1995.
- 107 JIANG, J. Z.; LINDELOV, H.; GERWARD, L. Compressibility and thermal expansion of cubic silicon nitride. **Physical Review B**, v. 65, n. 16, p. 161202-1-161202-4, 2002.
- 108 NIKOGOSYAN, D. N. **Properties of optical and laser-related materials** – a handbook. Chichester: Wiley, 1997.
- 109 DOMASH, L.; WU, M.; NEMCHUK, N.; MA, E. Tunable and switchable multiple-cavity thin film filters. **Journal of Lightwave Technology**, v. 22, n. 1, p. 126-135, 2004.
- 110 XIAO, H.; DENG, J.; PICKRELL, G.; MAY, R. G.; WANG, A. Single-crystal sapphire fiber-based strain sensor for high-temperature applications. **Journal of Lightwave Technology**, v. 21, n. 10, p. 2276-2283, 2003.
- 111 RAHMAN, A.; PANCHAL, K.; KUMAR, S. Optical sensor for temperature measurement using bimetallic concept. **Optical Fiber Technology**, v. 17, n. 4, p. 315-320, 2011.
- 112 KOMMA, J.; SCHWARZ, C.; HOFMANN, G.; HEINERT, D.; NAWRODT, R. Thermo-optic coefficient of silicon at 1550 nm and cryogenic temperatures. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 4, p. 041905, 2012.

113 GALLO, I. B.; BRAUD, A.; ZANATTA, A. R. Efficient 1535 nm light emission from an all-Si-based optical micro-cavity containing Er^{3+} and Yb^{3+} ions. **Optics Express**, v. 21, n. 23, p. 28394-28402, 2013.

114 ZANATTA, A. R.; FREIRE JUNIOR, F. L. Optical study of thermally annealed Er-doped hydrogenated a-Si films. **Physical Review B**, v. 62, n. 3, p. 2016-2020, 2000.

115 ZANATTA, A. R. Visible light emission and energy transfer processes in Sm-doped nitride films. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 12, p. 123105, 2012.

116 WALES, J.; LOVITT, G. J.; HILL, R. A. Optical properties of germanium films in the 1 – 5 μ range. **Thin Solid Films**, v. 1, n. 2, p. 137-150, 1967.

117 MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; FILLARD, J. P. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. **Journal of Physics E: scientific instruments**, v. 9, n. 11, p. 1002-1004, 1976.

118 JENKINS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of optics**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

119 PROGRAMA PUMA. Disponível em <<http://www.ime.usp.br/~egbirgin/puma/>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

120 DIFERENTES módulos de simulações para o COMSOL. Disponível em <<http://www.comsol.com/products>>. Acesso em: 2 jul. 2014.

APÊNDICE A

Determinação de Constantes Ópticas

Método de *Swanepoel*

O método desenvolvido por *Swanepoel* não é o único que permite determinar o índice de refração e o coeficiente de absorção óptica de filmes finos depositados sobre substratos transparentes.⁸⁶ Esses parâmetros podem, por exemplo, ser determinados a partir dos espectros de transmissão e reflexão do filme.¹¹⁶ Outra alternativa é o método desenvolvido por *Manifacier*¹¹⁷ que consiste em uma análise dos máximos e mínimos do espectro de transmissão óptica. Entretanto, esse método não considera as múltiplas reflexões provenientes da parte de traz do substrato⁸⁷ o que resulta numa menor precisão dos valores obtidos.

A vantagem do método de *Swanepoel* com relação aos demais métodos baseia-se em dois fatores: (1) os parâmetros n , α , e t são obtidos, simplesmente, a partir do espectro de transmissão óptica do filme e do substrato, e (2) por considerar as reflexões provenientes da parte de traz do substrato, o que resulta em uma maior precisão ($\sim 1\%$) nos valores obtidos. Uma vez que nesse método as constantes ópticas (n , α , t) são determinadas a partir dos máximos e mínimos das franjas de interferência, ele não pode ser aplicado a filmes muito finos ($t < 50$ nm), pois, os mesmos, não possuem franjas de interferência.

A transmissão máxima de um filme está limitada pela transmissão do substrato. O método de *Swanepoel* inicia-se com a equação do índice de refração do substrato dada por:

$$s(\lambda) = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (\text{A.1})$$

onde $s(\lambda)$ é obtido a partir da transmissão óptica apenas do substrato (T_s).

Em seguida, o índice de refração do filme é determinado pela equação:

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - s^2}} \quad (\text{A.2})$$

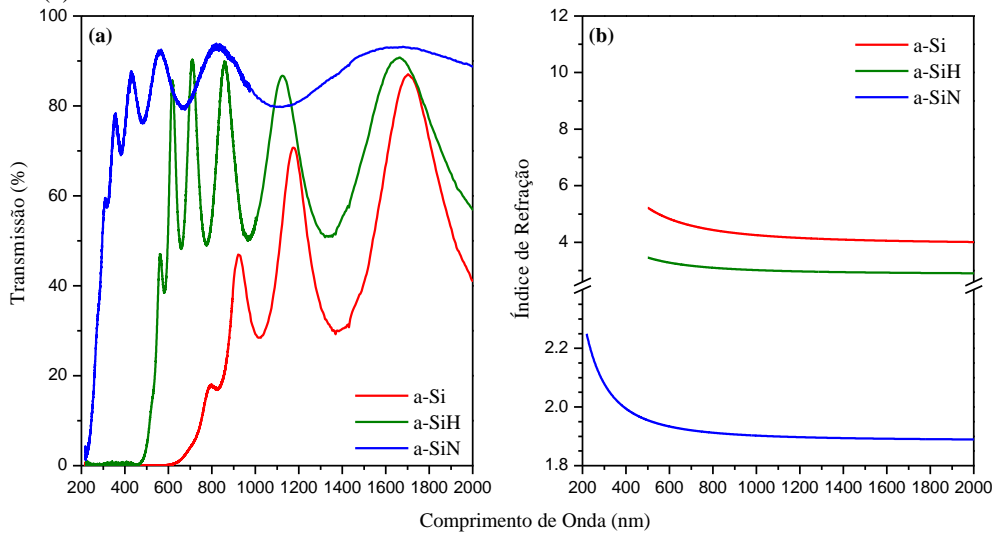
onde,

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

e T_M e T_m correspondem, respectivamente, aos máximos e mínimos do espectro de transmissão óptica do filme (figura 3.11).

Pela equação A.2 vemos que, quanto maior a amplitude das franjas de interferência, dada pela diferença $T_M - T_m$, maior será o índice de refração do filme. Esse fato pode ser melhor apreciado na figura A.1 que mostra os espectros de transmissão de filmes de a-Si, a-SiH e a-SiN e seus respectivos índices de refração.

Figura A.1 – (a) Espectros de transmissão óptica e (b) curvas do índice de refração de filmes de a-Si e a-SiH (depositados sobre uma lâmina de vidro) e de a-SiN (depositado sobre quartzo). Todos os filmes possuem espessura $t \sim 500$ nm. Em (b) vemos que o a-Si possui um índice de refração muito maior do que o substrato ($n \sim 1.5$). Portanto, a diferença entre o índice de refração do substrato e do filme é maior no caso do a-Si justificando, assim, as franjas com maiores amplitudes representadas em (a).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A espessura, por sua vez, é calculada a partir da equação:

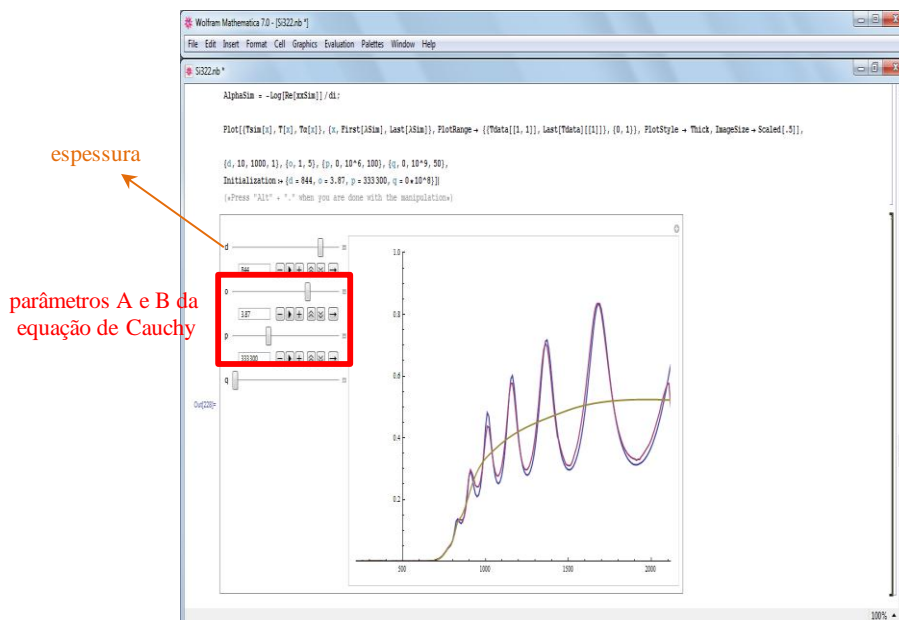
$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{A.3})$$

sendo n_1 e n_2 os índices de refração correspondentes a dois máximos (ou mínimos) adjacentes em λ_1 e λ_2 .

onde A , B , C ... são os coeficientes a serem determinados para cada material. Neste trabalho, consideramos apenas os dois primeiros coeficientes (A e B) da equação de *Cauchy*.

A figura A.3 mostra a última etapa da rotina. Nesse momento, o objetivo consiste em fazer com que o espectro de transmissão teórico coincida com o espectro experimental. Conforme os parâmetros t , A e B são variados, a curva azul (espectro teórico) na figura A.3 também varia. Quando o espectro teórico coincidir com o experimental, significa que os valores adotados para t , A e B são corretos e, substituindo os parâmetros A e B na equação A.4, encontramos a relação de dispersão do filme.

Figura A.3 – A tela acima ilustra o espectro experimental (vermelho) e o teórico (azul) de transmissão óptica de um filme de a-Si. Conforme a espessura e os parâmetros A e B da equação de *Cauchy* são variados muda-se, também, o número de franjas bem como a amplitude das mesmas. A curva bege corresponde a T_{α} .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Além da rotina mostrada anteriormente existe, ainda, outro *software* que permite a determinação das constantes ópticas de filmes finos a partir dos seus espectros de transmissão óptica. Esse programa, conhecido como PUMA (*Pointwise Unconstrained Minimization Approach*) foi desenvolvido por pesquisadores da UNICAMP e da USP e está disponível na internet.¹¹⁹

O critério adotado pelo PUMA consiste no uso de métodos iterativos para reproduzir o espectro de transmissão óptica e, então, determinar o índice de refração (n), a absorção óptica (α) e a espessura (t) do filme. Nesse caso, os parâmetros de entrada são: número de camadas existente na amostra (um único filme, por exemplo, possui 4 camadas: ar, filme, substrato, ar),

tipo de substrato (silício cristalino, quartzo cristalino, vidro borossilicato ou lâmina de vidro), intervalo do comprimento de onda do espectro de transmissão da amostra e um intervalo para a espessura. Embora não se tenha o trabalho de inserir manualmente os máximos e mínimos como na rotina do *Mathematica*, uma desvantagem do PUMA é que as constantes ópticas só podem ser determinadas para filmes depositados sobre os substratos acima mencionados. Outro inconveniente do PUMA é a necessidade de trocar de sistema operacional, pois, o mesmo funciona apenas nos ambientes *SUN*, *Solaris* e *Linux*.

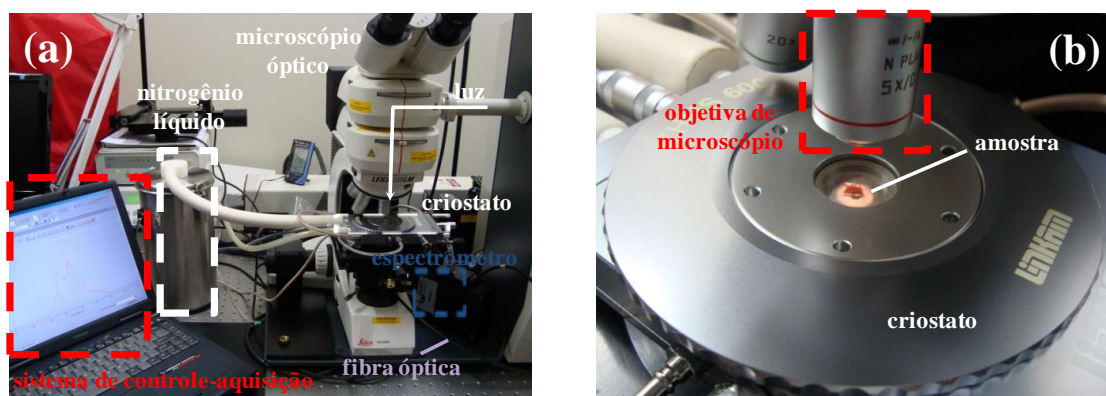
Tendo em vista tais limitações, a rotina no *Mathematica* foi adotada neste trabalho. Em várias ocasiões, no entanto, as rotinas PUMA e *Mathematica* foram utilizadas indistintamente para comprovar os resultados obtidos.

APÊNDICE B

Medidas de Transmissão Óptica em Função da Temperatura

A figura abaixo ilustra os equipamentos usados durante as medidas de transmissão óptica em função da temperatura para determinar o TOC do a-SiN.

Figura B.1 – (a) Montagem usada durante as medidas de transmissão óptica em função da temperatura composta por: um microscópio óptico, um sistema de controle-aquisição, um *dewar* de nitrogênio líquido, um criostato de dedo-frio e um espectrômetro portátil. (b) Detalhe da luz branca saindo da objetiva do microscópio e incidindo sobre a amostra que se encontra dentro do criostato.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A montagem utilizada consistiu de: um microscópio óptico, um controlador de temperatura, um criostato de dedo-frio (*Linkam THMS600*), um *dewar* contendo nitrogênio líquido, fontes de luz não-polarizada, e espectrômetros portáteis da *Ocean Optics* (*NIRQuest256-1.7* e *HR4000*). Para garantir a condição de equilíbrio térmico, todas as medidas tiveram início cerca de 3-5 min após atingir a temperatura desejada. A partir desse experimento, a temperatura no interior do criostato pode ser variada de -190 a 600 °C.

O uso de dois espectrômetros é justificado pelo fato de cada um deles operar em regiões diferentes. Assim, o *HR4000* (200–1200 nm) e o *NIRQuest256-1.7* (900 – 1700 nm) foram usados durante as medidas de transmissão óptica das cavidades MC-VIS e MC-NIR, respectivamente.

Durante as medidas na região do visível, utilizamos a própria lâmpada do microscópio como fonte de radiação. As medidas na região do NIR foram feitas com o auxílio de uma lâmpada de halogênio (*Mikropack halogen HL-2000-FHSA*). Em ambos os casos, a luz proveniente da fonte incidiu sobre a amostra posicionada no interior do criostato [figura

B.1(b)]. Após atravessar a amostra, a radiação resultante foi guiada por intermédio de uma fibra óptica até o espectrômetro portátil o qual, por sua vez, estava conectado a um computador responsável pelo controle e aquisição dos espectros.

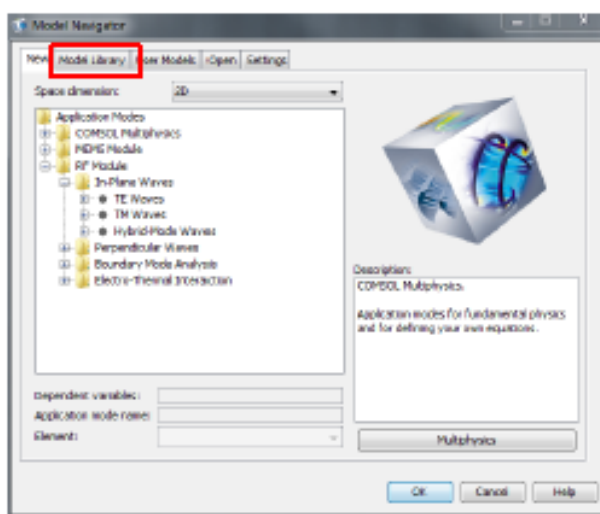
APÊNDICE C

Plataforma COMSOL

O *software* COMSOL *Multiphysics* tem por objetivo simular sistemas elétricos, mecânicos, de escoamento de fluídos e químicos. Para cada tipo de sistema existem diferentes módulos que podem ser usados em aplicações específicas.¹²⁰

Ao iniciar o programa, a primeira janela que surge é mostrada na figura C.1. Nessa janela é possível escolher o módulo físico que será usado para as simulações. No nosso caso, usamos a versão 3.5a do programa e escolhemos o módulo RF (*radio frequency*), pois o mesmo permite o estudo de cavidades bem como antenas, guias de onda, filtros, entre outras estruturas.

Figura C.1 – Janela inicial do *software* COMSOL. Nessa janela, na aba *Model Library*, escolhemos o módulo físico que será usado na simulação. Nesse trabalho, escolhemos o módulo RF. Este módulo é usado em problemas relacionados a ondas eletromagnéticas, situações em óptica e em fotônica.



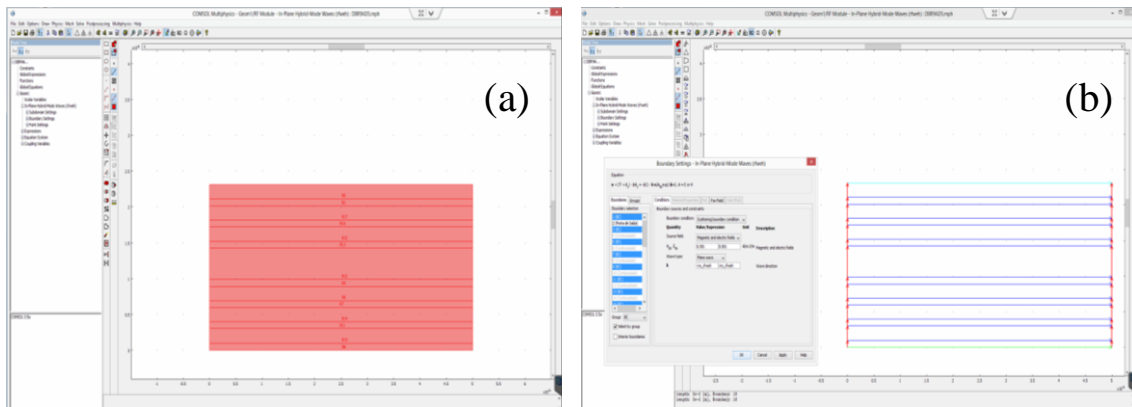
Fonte: Elaborada pelo autor.

Escolhido o módulo, temos acesso à área de trabalho do COMSOL onde é possível desenhar a estrutura que se deseja estudar (figura C.2a). Os diversos comandos disponíveis ao usuário permitem inserir condições de contorno (figura C.2b), constantes e equações a serem utilizadas durante as simulações.

Em nosso trabalho, o primeiro passo consistiu em "desenhar" as cavidades MC-VIS e MC-NIR. A figura C.2a mostra a estrutura da MC-NIR composta por seis camadas em cada espelho, uma camada mais grossa (espaçador) e uma camada representando o substrato sobre

o qual a microcavidade foi depositada. Para o substrato adotamos uma espessura igual a 100 nm e índice de refração igual a 1.5 em todas as simulações. As demais camadas tiveram espessuras iguais aos valores mostrados na tabela 2 e seus índices de refração foram inseridos de acordo com as relações de dispersão dadas pelas equações 4.4 e 4.5, determinadas através da análise dos espectros de transmissão óptica a partir da rotina criada no *Mathematica*.

Figura C.2 – (a) Área de trabalho do COMSOL. A estrutura desenhada no meio da área corresponde à MC-NIR. Em (b) temos o exemplo de uma janela onde é possível inserir as condições de contorno a serem usadas durante a simulação.

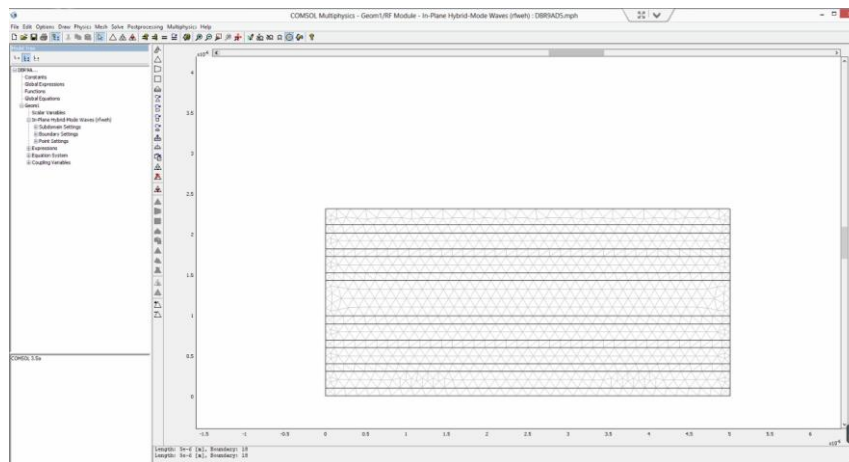


Fonte: Elaborada pelo autor.

Como condições de contorno, nós utilizamos, nas laterais das cavidades (linhas vermelhas na figura C.2(b)), uma condição denominada *Scattering Boundary Condition*. As linhas azuis claras [figura C.2(b)] mostram as portas por onde a radiação entra (parte superior) e por onde ela sai (parte inferior).

Antes de iniciarmos a simulação, definimos a malha onde os cálculos serão realizados (figura C.3). Esses cálculos resolvem as equações de *Maxwell*, com as condições de contorno impostas inicialmente, pelo método de elementos finitos que consiste em encontrar uma solução numérica para um sistema de equações diferenciais parciais. Quando definimos a malha, definimos o número de regiões onde as equações de *Maxwell* serão resolvidas. Quanto mais fina for a malha, ou seja, quanto maior o número de regiões, maior será a precisão dos resultados.

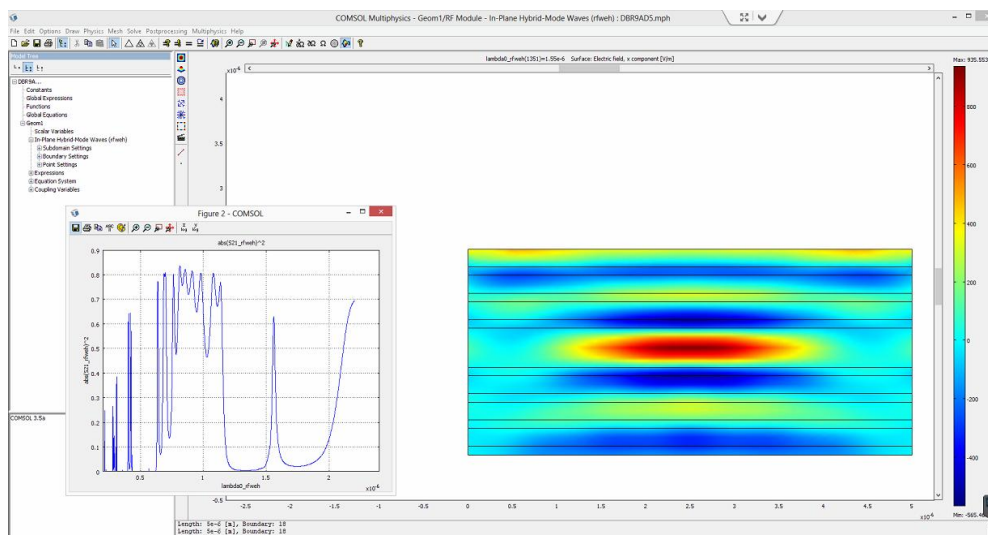
Figura C.3 – Definição da malha onde as equações de *Maxwell* serão resolvidas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

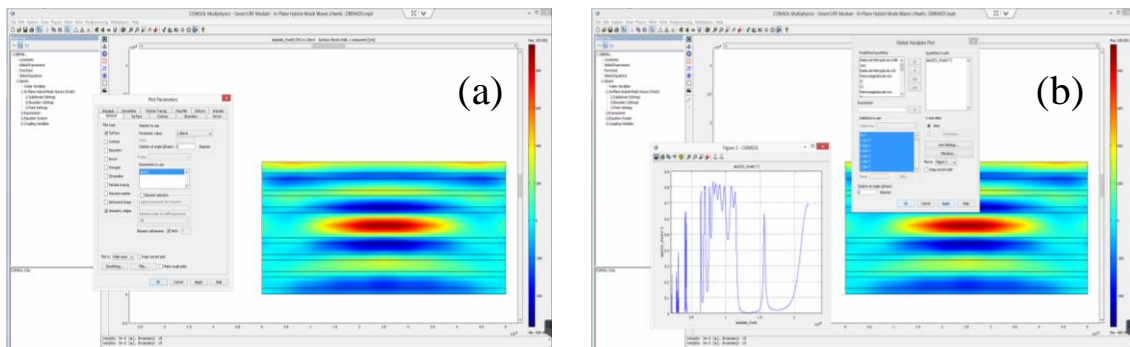
Finalizada a simulação, os resultados são exibidos em uma tela como mostrado na figura C.4. O gráfico mostrado na parte esquerda da figura corresponde ao espectro de transmissão simulado pelo programa. A imagem colorida mostra, em uma escala de cores, o comportamento do campo elétrico no eixo x para $\lambda = 1550$ nm. Essa imagem permite uma melhor compreensão de como determinado parâmetro se comporta dentro da estrutura. Uma janela [figura C.5(a)] permite selecionar quais parâmetros físicos serão representados ao longo da estrutura: campo elétrico, campo magnético, índice de refração, potência, entre outros. Em outra janela [figura C.5(b)] selecionamos quais parâmetros serão exibidos na forma de um gráfico: transmissão, reflexão, entre outros.

Figura C.4 – Representação dos resultados gerados pela simulação. O gráfico à esquerda corresponde à curva de transmissão gerada pelo programa. A imagem colorida à direita mostra o comportamento do campo elétrico ao longo do eixo x para $\lambda = 1550$ nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura C.5 – (a) Essa janela permite selecionar o parâmetro físico (campo elétrico ou campo magnético, por exemplo) cujo comportamento será exibido em uma escala de cores por toda a estrutura. Na janela em (b) vemos onde é possível selecionar os parâmetros a serem representados na forma de um gráfico.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A variedade de recursos disponíveis no COMSOL é imensa. Em particular, o módulo RF permite calcular: fator Q, reflexão, distribuições do campo eletromagnético e muitos outros parâmetros. Contudo, uma vez que o objetivo do presente trabalho não consistia em uma exploração minuciosa dos recursos oferecidos pelo programa, não dedicamos muito tempo na busca das condições de contorno ideais. Mesmo assim, as condições adotadas neste trabalho foram suficientes para obter uma concordância razoável entre os espectros teóricos e experimentais de transmissão óptica das cavidades MC-VIS e MC-NIR.

APÊNDICE D

Comunicações científicas decorrentes da presente tese de doutorado.

- GALLO, I. B.; BRAUD, A.; ZANATTA, A. R. Efficient 1535 nm light emission from an all-Si-based optical micro-cavity containing Er^{3+} and Yb^{3+} ions. **Optics Express**, v. 21, n. 23, p. 28394 – 28402, 2013.
- ZANATTA, A. R.; GALLO, I. B. The thermo optic coefficient of amorphous SiN films in the near-infrared and visible regions and its experimental determination. **Applied Physics Express**, v. 6, n. 4, p. 042402, 2013.
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. A simple-versatile approach to achieve all-Si-based optical micro-cavities. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 8, p. 083106-1-083106-7, 2013.
- ZANATTA, A. R.; GALLO, I. B. Experimental determination of the thermo-optic coefficient of amorphous silicon nitride films in the visible and near-infrared energy ranges. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AMORPHOUS AND NANO-CRYSTALLINE SEMICONDUCTORS, 25., 2013, Toronto. **Abstract...** Toronto: University of Toronto, 2013. 1 Pôster.
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Development of optical microcavities based on amorphous thin films. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PLASMA SURFACE ENGINEERING, 13., 2012, Garmisch-Partenkirchen. **Abstract...** Garmisch-Partenkirchen: European Joint Committee on Plasma and Ion Surface Engineering, 2012. 1 Pôster.
- GALLO, I. B.; ZANATTA, A. R. Influence of the temperature and time of thermal annealing in the optical properties of a-SiN doped with rare-earth ions. In: ENCONTRO DE FÍSICA, 2011, Foz do Iguaçu. **Abstract...** Foz do Iguaçu: SBF, 2011. 1 Pôster.