

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA EM VIDROS PELO PROCESSO DE TROCA
IÔNICA E ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II
Raphaella Mello da Rosa

Porto Alegre – RS
Fevereiro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**FABRICAÇÃO DE GUIAS DE ONDA EM VIDROS PELO PROCESSO DE TROCA
IÔNICA E ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES**

por

Raphaella Mello da Rosa

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Monografia apresentada à
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como requisito
parcial para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia
Física.

Porto Alegre – RS
Fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família pelo incentivo e compreensão.

Ao Felipe, meu companheiro, pela paciência e dedicação comigo ao longo destes anos e, principalmente, durante este trabalho. O seu apoio foi essencial para tornar esta jornada mais amena.

A todos os colegas de curso e professores que fizeram parte desta caminhada de aprendizados, pela colaboração direta e indireta na execução deste trabalho.

Ao professor Marcelo Barbalho Pereira pela orientação e pelos ensinamentos ao longo deste trabalho e, também, dos anos de iniciação científica. Seu comprometimento e dedicação em ensinar contribuíram muito para aumentar meu interesse pela área.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE SIGLAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS DO PROJETO.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 Características dos Vidros Óxidos.....	5
3.2 Troca Iônica.....	5
3.2.1 Troca iônica com prata.....	7
3.2.2 Troca iônica e difusão térmica.....	8
3.2.3 Troca iônica e processo de eletrodifusão.....	8
3.3 Guias de Onda.....	9
3.3.1 Guias de Onda Planares.....	10
3.3.2 Número de Modos no Guia de Onda.....	11
3.3.3 Acoplamento por Prisma.....	12
3.4 Índice de Refração.....	13
3.5 Espectrofotometria.....	15
3.6 <i>Atomic Layer Deposition</i> (ALD).....	16
4. METODOLOGIA.....	19
4.1 Escolha e preparação de amostras.....	19
4.2 Fabricação de guias de onda planares por processo de troca iônica.....	20
4.3 Caracterização por Espectrofotometria.....	21
4.4 Medidas do número de modos guiados nos guias.....	22
4.5 Estudo da aceleração na migração dos íons por tratamento térmico.....	23

4.6	Deposição de filme de TiO_2 por ALD e estudo da proteção do guia de ondas.....	24
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1	Aceleração na migração dos íons por tratamento térmico	27
5.2	Número de modos dos guias de onda	33
5.3	Estabilidade do revestimento por filme fino depositado por ALD.....	35
6.	CONCLUSÕES.....	39
7.	REFERÊNCIAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de um dispositivo de óptica integrada que gera, focaliza, acopla, modula, guia e detecta a luz (baseado em [2]).....	1
Figura 2 – Sensor interferométrico com ramificação em Y (adaptado de [12]).....	3
Figura 3 - Configurações dos processos de troca iônica: difusão térmica com um sal fundido (superior) e troca iônica através de um sal fundido assistida por campo elétrico (inferior) (adaptada de [14]).....	9
Figura 4 – Tipos de guias de onda [2].....	10
Figura 5 – A propagação de um feixe de luz em um guia de onda planar por reflexão interna total (baseado em [24]).....	11
Figura 6 – Representação do gradiente de índice de refração com a profundidade.....	11
Figura 7 – Representação do sistema de acoplamento por prisma (baseado em [24]).....	13
Figura 8 – Representação simplificada da interação da luz com o material medido por espectrofotometria.....	15
Figura 9 – Ilustração esquemática dos passos de um ciclo genérico de deposição por ALD. (a) O primeiro precursor é colocado na câmara e reage com o substrato. (b) Uma monocamada de reagente é formada e a câmara é purgada para remoção do precursor excedente. (c) O segundo precursor é introduzido na câmara para reagir com os ligantes. (d) A câmara é purgada novamente [30]	17
Figura 10 – Diagrama esquemático de um sistema de ALD [31].....	17
Figura 11 – Lâminas de vidro soda-lime que foram utilizadas como amostras.....	19
Figura 12 – Imagem do forno, do recipiente com o sal fundido de prata e do sistema de imersão motorizado com porta-amostras utilizado no procedimento de troca iônica para a fabricação dos guias de onda.....	21
Figura 13 – Espectrofotômetro Cary 5000 da Agilent Technologies realizando uma medida de transmitância total com o auxílio de uma esfera integradora.....	22
Figura 14 – Sistema de acoplamento da luz por prisma.....	23
Figura 15 – Esquema da amostra de vidro antes e após a aceleração da migração dos íons de prata	23
Figura 16 – Forno utilizado para realizar os recozimentos.....	24
Figura 17 – Reator ALD modelo TFS200 da Beneq.....	25
Figura 18 - Gráfico que compara o pico característico da prata após processos de troca iônica de 5 (Amostra 16) e 15 min (Amostra 18).....	28

Figura 19 – (a) Espectro resultante de recozimentos às temperaturas de $T = 75^{\circ}\text{C}$ e de $T = 90^{\circ}\text{C}$ na amostra com 5 min de troca iônica. (b) Espectro resultante de recozimentos às temperaturas de $T = 75^{\circ}\text{C}$ e de $T = 90^{\circ}\text{C}$ na amostra com 15 min de troca iônica.....	29
Figura 20 – Espectro que compara o envelhecimento do guia (15 minutos de troca iônica) à temperatura de recozimento de 90°C para diferentes tempos de tratamento térmico.....	30
Figura 21 – Prato quente utilizado para recozimento das amostras.....	31
Figura 22 – Espectro obtido ao tratar as amostras termicamente à temperatura de 90°C por 12h utilizando um forno e um prato quente.....	31
Figura 23 – Gráfico retirado de [14] que mostra a evolução do pico de absorvância em torno de 430 nm, conforme a amostra envelhece exposta ao ambiente (troca iônica de 5 minutos, 350°C).....	32
Figura 24 – Gráfico resultante de sucessivos recozimentos à temperatura de $T = 75^{\circ}\text{C}$ na amostra 16 com 5 minutos de troca iônica	33
Figura 25 – Imagem comparativa de lâminas de vidro soda-lime utilizadas em diferentes procedimentos experimentais: (a) lâmina de vidro pura sem troca iônica, (b) lâmina após 15 minutos de troca iônica, (c) lâmina submetida ao processo de troca iônica e recozimento de 12 horas, (d) lâmina submetida ao processo de troca iônica, recozimento de 12 horas e limpa com acetona e (e) lâmina submetida ao processo de troca iônica, recozimento de 96 horas e limpa com acetona na sua parte inferior.....	33
Figura 26 – Na imagem da esquerda, temos uma visão superior do prisma em que é possível observar a luz incidente no prisma sofrendo a reflexão interna total na face reta do prisma hemisférico. Na imagem da direita, temos uma visão lateral, onde é possível observar o pino cônico pressionando a amostra contra a face plana do prisma e na borda da lâmina é possível observar o feixe de luz acoplado saindo.....	34
Figura 27 – Duas linhas-M da amostra Padrão de 15 minutos de troca iônica.....	35
Figura 28 – (a) Espectros obtidos das lâminas 27 e 28 após a deposição de 1 e 2 nm, respectivamente, de TiO_2 por ALD, e após as duas etapas de 6 h de recozimento. (b) Espectros obtidos das amostras 30 e 31 após a deposição de 5 e 10 nm, respectivamente, de TiO_2 por ALD, e após as duas etapas de 6 h de recozimento.....	37
Figura 29 - Imagem comparativa de lâminas de vidro soda-lime pura sem troca iônica (a), lâmina após deposição de 10 nm de filme de óxido de titânio via técnica de ALD (b), lâmina com filme de 10 nm após tratamento térmico de 12 h em forno à temperatura de 90°C (c)...	38
Figura 30 - Espectro de uma amostra com troca iônica submetida ao teste de estabilidade no reator do sistema de ALD à temperatura de 250°C durante 60 minutos.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos óxidos de acordo com sua capacidade de formar vidros óxidos...	5
Tabela 2 – Propriedades dos íons mais utilizados no processo de troca iônica (Adaptado de [21]).....	7
Tabela 3 – Parâmetros utilizados para os procedimentos de troca iônica.....	20
Tabela 4 – Tratamentos térmicos realizados.....	24
Tabela 5 – Parâmetros de cada deposição feita por ALD dos filmes de TiO ₂	25
Tabela 6 – Número de modos guiados observados em relação ao tempo de troca iônica utilizado na fabricação das amostras.....	35

LISTA DE SIGLAS

ALD – *Atomic Layer Deposition*

ASTM - Associação Americana de Testes e Materiais

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

NA – *Numerical Aperture*

PVD – *Physical Vapor Deposition*

RCA – Procedimento de limpeza para remoção de elementos orgânicos e metálicos presentes nos materiais. Foi criada na empresa *Radio Corporation of America* em 1965.

SODA-LIME – Vidros fabricados a base de óxido de silício com adição de óxido de sódio (Na_2O) e óxido de cálcio (CaO)

TE – Modo Transversal Elétrico

TEM – *Transmission Electron Microscopy*

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um projeto voltado à fabricação de guias de onda por processo de troca iônica, ao estudo da modificação de suas propriedades quando submetidos a tratamentos térmicos e como evitar essas modificações pelo recobrimento dos guias com filmes finos de TiO_2 depositados por *Atomic Layer Deposition* (ALD). Para isso, foi preparado um sal composto de NaNO_3 e 5% molar de AgNO_3 , o qual foi fundido a $350\text{ }^\circ\text{C}$ em um forno. Lâminas de vidro soda-lime foram imersas no sal por 5 e 15 minutos formando os guias de onda. O estudo da migração de íons e formação de um filme de óxido de prata (Ag_2O) na superfície do guia, o qual recebeu a denominação de envelhecimento, foi acompanhado por caracterizações espectrofotométricas antes e depois de cada tratamento térmico a temperaturas de $75\text{ }^\circ\text{C}$ e de $90\text{ }^\circ\text{C}$ realizados com diferentes tempos de tratamento. Para evitar as modificações no guia, foi feito um estudo dos guias protegidos por um filme fino de TiO_2 , camadas de 1, 2, 5 e 10 nm, via técnica ALD. Por fim, foram feitos novos tratamentos térmicos para verificar a eficiência de proteção das camadas depositadas e o guia de onda recoberto com um filme de 10 nm de TiO_2 foi o que apresentou uma resposta mais positiva contra o envelhecimento.

PALAVRAS-CHAVE: Guia de Onda, Troca Iônica, Tratamento Térmico, Espectrofotometria, ALD.

ABSTRACT

In this work, it was developed a project for the production of waveguides by ion exchange process, for the study of their properties modifications when subjected to thermal treatments and how to avoid these modifications by coating them with TiO₂ thin films deposited by Atomic Layer Deposition (ALD). For this, a compound salt of NaNO₃ and AgNO₃ (5% molar) was prepared, which was melted at 350 °C in an oven. Soda-lime glass slides were immersed in the salt for 5 and 15 minutes forming the waveguides. The study of ion migration and silver oxide film (Ag₂O) formation on the surface of the guide, which was called aging, was accompanied by spectrophotometric characterizations before and after each heat treatment at 75 and 90 °C, performed for different treatment times. In order to avoid modifications in the guide, a study was made of the guides protected by a thin film of TiO₂, layers of 1, 2, 5 and 10 nm, by the ALD technique. Finally, new heat treatments were made to verify the protection efficiency of deposited layers and the waveguide covered by 10 nm TiO₂ film presented a more positive response against the aging.

KEYWORDS: Waveguide, Ion-Exchange, Thermal Treatments, Spectrophotometry, ALD.

1. INTRODUÇÃO

A óptica integrada, conceito desenvolvido por Miller [1] na década de 1960, é a tecnologia que combina, em um só substrato, vários dispositivos ópticos e componentes que podem envolver a geração, a focalização, a divisão, a polarização, o acoplamento, a modulação e a detecção de luz [2]. Ela tem como meta a miniaturização da óptica, da mesma maneira que os circuitos integrados miniaturizam a eletrônica. Assim, a maioria dos dispositivos fabricados para a óptica integrada são baseados no guiamento de energia eletromagnética em frequências ópticas como, por exemplo, nos guias de onda [3].

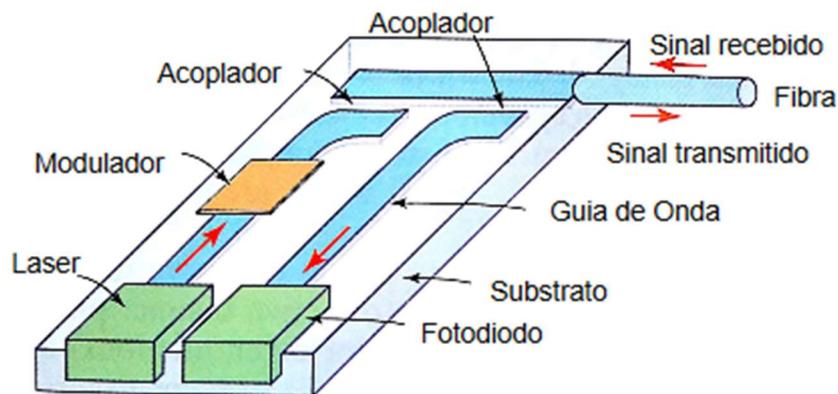


Figura 1 – Representação de um dispositivo de óptica integrada que gera, focaliza, acopla, modula, guia e detecta a luz (baseado em [2]).

O vidro destaca-se entre os materiais para aplicações de óptica integrada devido às suas propriedades, à sua fácil manipulação e ao seu baixo custo. Através da variação sistemática da composição do vidro, da técnica de fabricação apropriada e da utilização de pós-tratamentos especializados, ele pode ser manipulado para otimizar, simultaneamente, propriedades secundárias como resistência química, coeficiente de expansão térmica e birrefringência, bem como propriedades primárias como o índice de refração [4].

Uma das técnicas utilizadas para alterar as propriedades do vidro, como o índice de refração, é o processo chamado de troca iônica, na qual os íons presentes na amostra são permutados com outros tipos de íons com maiores polarizabilidades que, todavia, possuem a mesma valência. Inicialmente, a troca iônica foi utilizada com sucesso na fabricação de fibras ópticas de baixas perdas e mais recentemente (1973) tem sido usada para fabricação de guias de ondas planares em vidros [5]. O processo é simples e não exige equipamentos sofisticados [6], ocorrendo em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do vidro, mas permitindo que

haja a migração dos íons por difusão térmica. O resultado desse procedimento é um guia de onda com baixas perdas de propagação e de fácil integração com sistemas ópticos [6].

A troca iônica em vidros é um processo já bastante explorado em pesquisas científicas e aplicações industriais. Desde a década de 1910, as modificações nas propriedades mecânicas e ópticas do vidro a partir da substituição de íons vêm sendo estudadas. No trabalho de Kistler [7], por exemplo, foram utilizadas diferentes técnicas para analisar a aparição de tensões de tração ou de compressão causados pela alteração no tamanho dos íons na matriz vítrea. Em 1918 foi possível notar, através do trabalho de pesquisadores da empresa Schott, que a troca iônica também produzia uma variação no índice de refração nas regiões onde ocorreu difusão de íons no material [8].

Apesar dos procedimentos de troca de íons alcalinos entre um substrato de vidro e de um sal fundido serem conhecidos desde o início do século XX, apenas no início dos anos 1970, os primeiros guias de onda foram fabricados. O trabalho de Izawa e Nakagome [9] envolveu a construção destes dispositivos contando com o auxílio da aplicação de um campo elétrico para acelerar o processo de migração dos íons. Já o de Giallorenzi *et al.* [5] mostrou a viabilidade de produção de guias de onda utilizando a temperatura como ferramenta para a difusão dos íons no vidro.

A técnica passou a ser muito difundida para confecção de outros dispositivos na área de óptica integrada, como redes de difração, por exemplo, onde se utiliza fotolitografia [9] em filmes de fotoresiste depositados sobre um substrato de vidro. Nesse caso, primeiramente o padrão é desenhado no filme de fotoresiste com o auxílio de uma máscara, o filme é então revelado formando os *grooves* da rede, e só depois o substrato é submetido à troca iônica, formando assim o padrão periódico necessário para a difração da luz (regiões com alternância no valor do índice de refração devido à difusão ou não de íons para dentro do vidro).

O processo de troca iônica é fundamental não somente na indústria da optoeletrônica e de telecomunicações, como também em sensores. A incorporação de uma rede de difração diretamente no guia de onda planar, produzido por troca iônica, nos fornece, por exemplo, um sensor bioquímico que pode responder à detecção de moléculas por meio de uma variação no índice de refração do material [10]. Outro tipo de sensor que pode ser fabricado é o sensor interferométrico, também conhecido como interferômetro com configuração de Mach-Zehnder. Este modelo de dispositivo possui vantagens como uma alta sensibilidade, um tamanho miniaturizado e um formato que permite multiplexação [11]. Dentre os transdutores ópticos integrados, os sensores interferométricos (Figura 2) possuem uma das configurações

mais sensíveis e, portanto, são largamente empregados em aplicações de sensoriamento de moléculas.

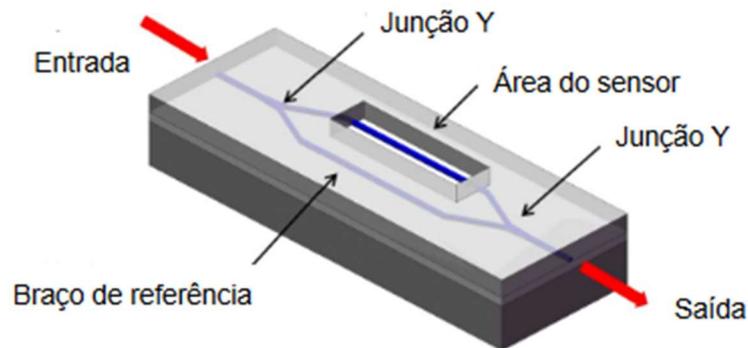


Figura 2 – Sensor interferométrico com ramificação em Y (Adaptado de [12]).

No trabalho de Inácio *et al.* [13] foi investigada a migração de íons de prata em guias de onda formados em vidros que sofreram troca iônica. Esta migração gerou a formação de um filme fino composto de óxido de prata e *clusters* de Ag na superfície dos guias, quando na presença de oxigênio, mesmo em temperatura ambiente. Este “envelhecimento” no guia de onda levou também a uma redução considerável no valor do índice de refração na região da superfície do guia. Uma das aplicações deste *template* foi na fabricação de redes de difração holográficas pela formação de um padrão periódico de regiões com prata metálica e óxido de prata na superfície dos substratos de vidro usando pulsos de laser de alta intensidade e um biprisma de Fresnel [14].

Entretanto, este estudo anterior foi todo realizado sem alteração na cinética do processo de migração, assim como não foram estudadas maneiras de estabilizar o guia de onda, evitando que ocorra a migração dos íons e conseqüentemente a modificação no perfil do índice de refração do guia. Portanto, fez-se necessário este estudo para que os guias de onda fabricados por processo de troca iônica permaneçam com as suas características inalteradas a longo prazo e possam ser aplicados, permanentemente, a dispositivos de óptica integrada.

2. OBJETIVOS DO PROJETO

O projeto proposto teve como objetivo fabricar e caracterizar guias de onda produzidos por troca iônica com íons de prata. Além disso, foi investigado, por meio de tratamentos térmicos, o processo de aceleração na migração dos íons para a superfície do dispositivo. Para isso, algumas técnicas ópticas, como Espectrofotometria e Linhas-M, foram utilizadas para caracterizar as alterações sofridas nos guias de onda depois do processo térmico de envelhecimento.

Os guias de onda, quando expostos ao ar em temperatura ambiente, se modificam pela migração dos íons de prata para a sua superfície, formando uma camada composta de óxido de prata e *clusters* de prata, conforme observado no trabalho de Inácio [14]. Este processo, denominado de envelhecimento não é desejado para um guia de onda, uma vez que a estrutura do guia é modificada. Logo, um filme ultrafino protetor de TiO_2 foi utilizado para evitar esse processo de envelhecimento nos guias de onda tornando-os estáveis. Os guias protegidos sofrerão os mesmos tratamentos térmicos e caracterizações, com fins de comparação e prova de mérito na proteção ao processo de envelhecimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Características dos Vidros Óxidos

A Associação Americana de Testes e Materiais (ASTM) define vidro como sendo o produto inorgânico de uma fusão que, ao ser resfriado, resulta em uma condição rígida sem cristalização. Os vidros óxidos são uma classe de vidros que é constituída basicamente por óxidos formadores, modificadores e intermediários, como exemplifica a Tabela 1. Óxidos formadores são aqueles que sozinhos possuem a capacidade de formar vidros devido ao fato de terem fortes ligações com o oxigênio e assim uma rede rígida. Os óxidos modificadores não possuem a característica de formar vidros, uma vez que possuem ligações fracas com o oxigênio, contudo, entram na matriz do vidro perturbando e modificando a rede, alterando assim as propriedades do material. Já os óxidos intermediários formam ligações intermediárias com o oxigênio. Eles não podem formar vidros por conta própria, mas com o auxílio de outros óxidos podem fazer parte de sua composição [15]. Dessa forma, é possível substituir alguns desses íons presentes na rede vítrea e modificar as propriedades do vidro dependendo da aplicação desejada. Um processo, pelo qual isso é possível, é chamado de troca iônica.

Óxidos Formadores	Óxidos Intermediários	Óxidos Modificadores
B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O
SiO ₂	ZnO	CaO
GeO ₂	TiO ₂	Na ₂ O
P ₂ O ₅	PbO	K ₂ O

Tabela 1 - Classificação dos óxidos de acordo com sua capacidade de formar vidros óxidos.

3.2 Troca Iônica

O processo de troca iônica para aplicações práticas é conhecido desde a Idade Média quando era empregado na coloração de vidros. Contudo, a utilização deste método para a produção de alterações no índice de refração do vidro começou a se desenvolver somente na segunda metade do século XX [16]. O processo de troca iônica está associado à tecnologia de guias de onda e teve seu auge na fabricação de fibras ópticas, impulsionado pelo seu grande potencial de transmissão óptica de informação em comparação com a forma clássica que

utiliza a transmissão de sinais elétricos por meio de fios de cobre. A transmissão óptica, por sua vez, usa fibras dielétricas, conhecidas como guias de ondas.

No início da produção de guias de onda em forma de fibra, o principal material utilizado era o vidro óxido. No entanto, a sua atenuação era de cerca de 1000 dB/km. Então, em 1966 K.C., Kao e G.A. Hockman [17] indicaram a possibilidade de usar um vidro especialmente tratado para aplicação em fibras, desprovido de impurezas como o ferro, o cobalto e o cobre que são a principal causa da absorção de energia da onda de propagação. Em 1972, pesquisadores da empresa Corning desenvolveram, com auxílio da tecnologia CVD, uma fibra com atenuação muito menor, 4 dB/km, do que as anteriormente fabricadas. Esse resultado foi obtido empregando-se elementos como cloretos de boro, fósforo e germânio no vidro durante o processo de fabricação na presença de oxigênio.

Paralelamente ao desenvolvimento de fibras ópticas de baixa perda, guias de onda planares de pequenas dimensões, alguns cm^2 , fabricados em substratos de vidro também foram estudados. Esta aplicação não visava a transmissão de dados a longas distâncias [16], diferentemente das fibras, mas sim a utilização em dispositivos de óptica integrada como sensores. Estes guias de onda planares em vidros também eram produzidos por método de troca iônica que se baseia no mecanismo de condutividade iônica [18] do substrato (vidro). O processo consiste, então, na substituição dos íons do substrato por íons modificadores à temperatura suficientemente alta que permite a condução desses íons.

O procedimento de troca iônica altera as propriedades do material, como o índice de refração, através da modificação dos íons constituintes que possuem diferentes polarizabilidades e raios iônicos. Devido à natureza difusiva do fenômeno e ao fato da modificação de íons ser realizada inicialmente na superfície do vidro, as estruturas de guia de onda resultantes são localizadas mais na área superficial do vidro e a alteração do seu índice de refração tem um comportamento gradual com a profundidade [16].

As principais vantagens do método de troca iônica incluem: a facilidade de implementação da técnica, pois não são necessárias máquinas altamente tecnológicas; baixo custo de produção associado à possibilidade de utilização de vidro comercial como substrato; boa repetibilidade dos resultados; baixa atenuação ($< 0,1 \text{ dB/cm}$); e boa compatibilidade com outros dispositivos ópticos integrados.

3.2.1 Troca iônica com prata

O índice de refração de um vidro depende, dentre vários fatores, do tipo e da concentração dos íons presentes em sua matriz. Vidros do tipo soda-lime são, geralmente, utilizados em processos de fabricação de guias de onda devido à sua durabilidade química, baixo custo e fácil disponibilidade. Atualmente existem diversos métodos de fabricação de guias de onda. Eles incluem, por exemplo: sputtering, ALD, troca iônica, bombardeamento de íons, epitaxia de fase líquida e polimerização por plasma [5].

Em um processo simples de troca iônica, um cátion monovalente da rede do vidro é substituído por outro íon monovalente presente em um sal fundido. O processo de troca iônica pode ser feito com diversos íons (Tabela 2), entre eles Lítio (Li^+), Potássio (K^+) e Tálcio (Tl^+), por exemplo. O processo, quando feito com tálcio, pode gerar a maior variação de índice de refração entre os íons citados, entretanto devido ao seu alto teor de toxicidade, ele não é muito utilizado. Dessa forma, o segundo íon que apresenta uma maior mudança no valor de índice de refração é o íon de prata que pode chegar a uma variação de $\Delta n \approx 0,1$ [16] devido à sua alta polarizabilidade [19]. Em comparação ao potássio, a troca iônica com prata apresenta os benefícios de utilizar temperatura e tempo de processo menores, uma maior variação no índice de refração, além de ausência do fenômeno de birrefringência. Além disso, os guias de onda produzidos por troca iônica de prata possuem baixa perda óptica e têm assim uma importância potencial para sistemas de comunicação de óptica integrada [20].

Íon dopante	Polarizabilidade (\AA^3)	Raio Iônico (\AA)	Íon	$\Delta n_{\text{máx}}$	Perdas Lineares (dB/cm)	Profundidade do guia (μm)
Li^+	0,03	0,65	Na^+	0,01	> 1	10 - 70
Na^+	0,43	0,95	-	-	-	-
K^+	1,33	1,33	Na^+	0,009	< 0,2	15 - 20
Rb^+	1,98	1,49	Na^+/K^+	0,015	> 1	15
Ag^+	2,4	1,26	Na^+/Rb^+	0,1	< 0,2	50
Cs^+	3,34	1,65	K^+	0,04	< 1	8
Tl^+	5,2	1,49	Na^+/K^+	0,1	< 0,2	12

Tabela 2 – Propriedades dos íons mais utilizados no processo de troca iônica (Adaptado de [21]).

3.2.2 Troca iônica e difusão térmica

A troca iônica pode ser feita de diversas formas e a escolha estará ligada à aplicação desejada. Os guias de onda, por exemplo, são, geralmente, fabricados a partir de um sal iônico fundido. Dessa forma, em temperaturas suficientemente altas, a agitação térmica e a mobilidade dos íons dentro do vidro governam a difusão térmica [22].

Considerando um processo de troca iônica com íons de prata, o procedimento consiste na imersão de lâminas de vidro em uma solução contendo um sal composto de prata e sódio. Normalmente são utilizados sais de NaNO_3 e AgNO_3 a uma temperatura entre 225 e 350 °C. O processo pode ter duração de minutos até horas, dependendo da profundidade e da variação no índice de refração que se deseja alcançar no guia de onda. Sendo assim, observa-se que os íons de sódio (Na^+), pertencentes ao vidro, são substituídos pelos íons de prata (Ag^+) da solução de sal fundido e após, os íons de prata se difundirão para o interior do vidro por processo térmico.

3.2.3 Troca iônica e processo de eletrodifusão

Esse método permite acelerar o processo de troca iônica e difusão para íons de baixa mobilidade como, por exemplo, o potássio. Contudo, a técnica é um pouco mais complexa, uma vez que se utilizam contatos elétricos, um catodo e um anodo, que devem ficar isolados do substrato. A função do catodo e do anodo é, então, gerar um campo elétrico no substrato fazendo com que ocorra a difusão dos íons dopantes para o interior do vidro de uma forma mais rápida.

Além disso, esse método permite criar guias de onda enterrados no substrato [23], onde o substrato é aquecido (sem a presença de sal fundido) e sob a ação de um campo elétrico resultante, os íons dopantes migram para regiões mais profundas no vidro, formando um guia de onda no interior do material.

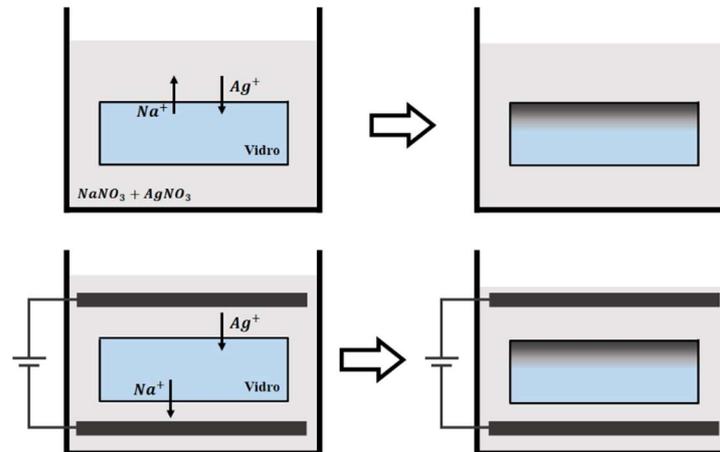


Figura 3 - Configurações dos processos de troca iônica: difusão térmica com um sal fundido (superior) e troca iônica através de um sal fundido assistida por campo elétrico (inferior). (adaptada de [14])

3.3 Guias de Onda

Nos instrumentos e sistemas ópticos tradicionais, a luz é transmitida entre diferentes locais sob forma de feixes que são colimados, retransmitidos, focalizados e varridos por espelhos, lentes e prismas. Os feixes difratam e alargam à medida que se propagam embora possam ser reorientados pelo uso de lentes e espelhos. Contudo, *bulks* de vidro que contêm um sistema óptico deste tipo são frequentemente grandes e pesados, e qualquer objeto no caminho dos feixes de luz pode obstruí-los ou espalhá-los.

Em muitas circunstâncias é mais vantajoso transmitir feixes ópticos por meios dielétricos do que no espaço livre. A tecnologia utilizada para isto é conhecida como guias de onda ópticos. Ela foi desenvolvida inicialmente para fornecer a transmissão de luz a longas distâncias sem a necessidade de utilizar lentes de retransmissão. Essa técnica atualmente tem muitas aplicações importantes [2], por exemplo, em telecomunicações [24] para transmitir sinais a longas distâncias bem como em imageamento biomédico onde a luz deve alcançar regiões do corpo inacessíveis pelas técnicas tradicionais e também em conexões de componentes aos sistemas ópticos e optoeletrônicos.

O princípio básico do confinamento de luz é simples. Um meio de índice de refração n_1 , circundado por um meio de índice de refração mais baixo $n_2 < n_1$, comporta-se como uma “armadilha” para que a luz fique confinada através das várias reflexões internas totais (modelo óptico de raios). Como este fenômeno de reflexão facilita o confinamento de luz dentro de um meio de alto índice de refração, ele pode ser empregado com o objetivo de conduzir a luz, de uma posição à outra, em guias de onda ópticos.

Portanto, um guia de onda óptico é uma estrutura dielétrica que transporta energia [24] em comprimentos de onda no infravermelho ou no visível do espectro eletromagnético. Este dispositivo óptico pode ter formato planar, canal ou até mesmo cilíndrico [2], dependendo da aplicação final (Figura 4). Todos eles possuem o mesmo princípio de funcionamento, por diferença de índice de refração e reflexão interna total, no qual a luz é transportada em sua maior parte pelo meio interno com uma pequena difusão da luz além da interface pelo meio envoltório de menor índice de refração (a chamada onda evanescente).

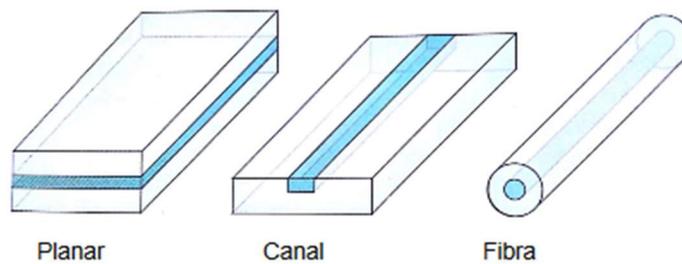


Figura 4 – Tipos de guias de onda (adaptado de [2]).

3.3.1 Guias de Onda Planares

Um guia de onda planar é um material dielétrico plano cercado por outros meios de índices de refração menores, conforme mostra a Figura 5. Neste caso, a luz é guiada dentro da placa pelo fenômeno físico de reflexão interna total, como citado anteriormente. O feixe de luz que faz ângulo $\bar{\theta} = 90^\circ - \theta$ com o eixo z sofre múltiplas reflexões internas totais nos limites do dielétrico, desde que o $\bar{\theta}$ seja menor do que o ângulo crítico:

$$\theta_c = \frac{\pi}{2} - \text{sen}^{-1} \left(\frac{n_3}{n_2} \right) = \text{cos}^{-1} \left(\frac{n_3}{n_2} \right). \quad (3.1)$$

Esse feixe viaja no guia sem que haja perda de potência durante as reflexões, supondo que o guia não possua perdas por absorção e espalhamento de luz. Entretanto um feixe de luz que reflete em ângulos menores que o ângulo crítico dentro do guia sofre refração além da reflexão. Conseqüentemente, uma percentagem da potência original deste feixe escapa de dentro do guia de ondas a cada reflexão e eventualmente acarreta o desaparecimento do feixe após certo número de reflexões dentro do guia.

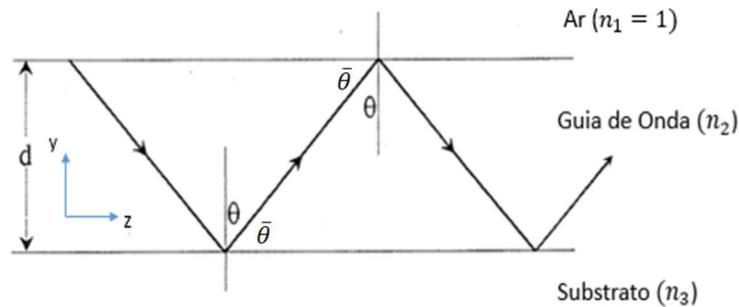


Figura 5 – A propagação de um feixe de luz em um guia de onda planar por reflexão interna total (baseado em [24]).

Mesmo o dispositivo mais conhecido para guiamento de luz ser a fibra óptica (geometria cilíndrica), é possível se obter guias de ondas planares depositando filme fino sobre um substrato [14]. Este filme depositado deve possuir um índice de refração maior do que o do substrato e ter uma espessura óptica suficiente para acomodar a propagação de algum modo guiado [25].

No caso de guias de onda planares em vidros que sofreram processo de troca iônica, o índice de refração não é constante com a profundidade. O índice de refração possui um perfil de índice gradual com a profundidade, variando entre um índice de valor elevado na superfície até o valor do índice de refração do substrato puro (Figura 6).

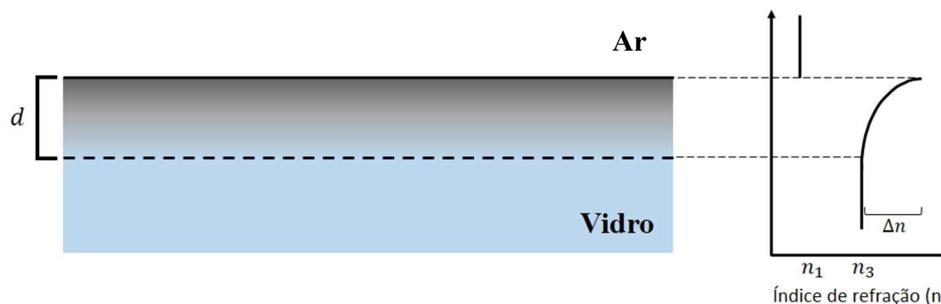


Figura 6 – Representação do gradiente de índice de refração com a profundidade.

3.3.2 Número de Modos no Guia de Onda

Sabe-se que somente feixes com certos ângulos de reflexão, θ , podem se propagar como modos guiados dentro de um guia de ondas. Isso porque a onda plana que reflete nas bordas da camada guiada deve sofrer interferência construtiva nas múltiplas reflexões dentro do guia. O modo de ordem zero corresponde ao raio propagante com ângulo de reflexão $\theta_{m=0}$ mais próximo de 90° . Para modos de maiores ordens, θ decresce até se aproximar do ângulo crítico na interface guia/substrato. Este limite é conhecido como *cut-off*, ou seja, a luz já não

está mais confinada na camada guiada e assim define o número total de modos que podem se propagar dentro do guia.

O número máximo de modos, M , que pode se propagar no guia de onda, pode ser estudado a partir do requisito de interferência construtiva na qual a diferença de fase entre as ondas deve ser igual a πM , sendo M um número inteiro.

$$M = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{n_2^2 - n_3^2}, \quad (3.2)$$

onde $\sqrt{n_2^2 - n_3^2} = NA$ (abertura numérica). O número de modos pode ser expresso também como: $M = \frac{\sin \theta}{\lambda/2d}$. Então, para fabricar guias de onda monomodo, os valores de d , n_2 e n_3 devem ser cuidadosamente escolhidos para que $1 < M < 2$ [24].

3.3.3 Acoplamento por Prisma

A configuração experimental mostrada na Figura 7 representa um prisma pressionado na superfície do guia de onda com um feixe de laser convergente incidindo na sua base. O ângulo entre a luz incidente e a normal do prisma ao entrar no prisma, Φ , é mudado até a condição de correspondência de fases ser satisfeita [26], e então, resultar no acoplamento da luz no guia de onda. A luz que não foi acoplada no modo é totalmente refletida internamente na base do prisma e refletida em um anteparo. A linha escura vertical observada no anteparo corresponde a luz “faltante” que foi acoplada no guia. Se o guia de onda é multimodo, algumas dessas linhas são observadas no anteparo, pois o feixe convergente contém uma variedade de ângulos, e conseqüentemente a condição de acoplamento poderá ser satisfeita para diferentes modos simultaneamente. Uma vez que todos os modos podem ser acoplados desta forma, será possível determinar o número de modos que o guia pode suportar e comparar com a previsão teórica da equação 3.2.

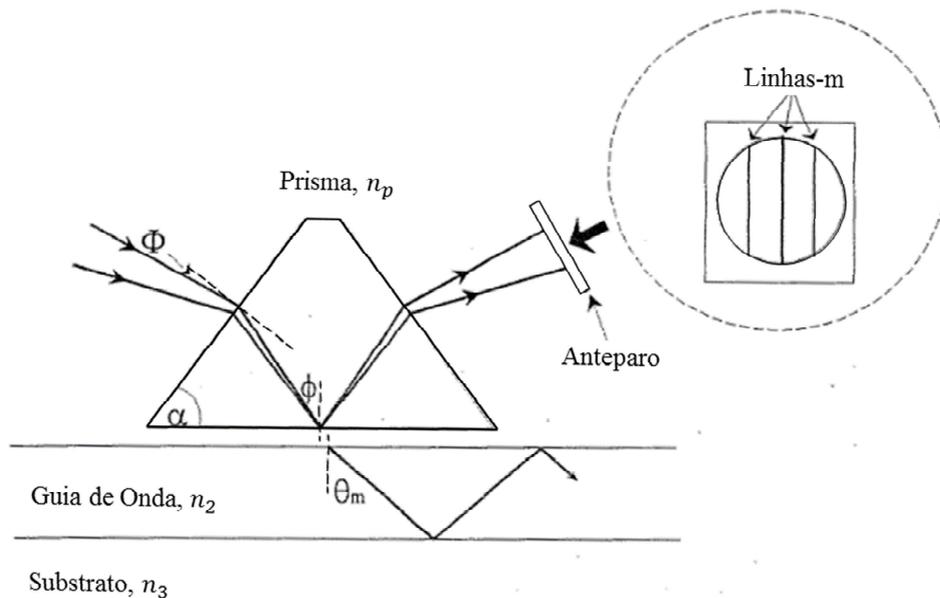


Figura 7 – Representação do sistema de acoplamento por prisma (baseado em [24]).

A técnica de acoplamento por prisma foi usada com sucesso na caracterização de guias de onda Ga-La-S [24], mas possui algumas limitações como, por exemplo:

- 1- É necessário pressionar firmemente o prisma no guia de onda de modo que o *gap* de ar seja suficientemente pequeno para que o campo evanescente (campo de luz transversal à interface que ocorre na situação de reflexão interna total [14]) se acople no guia, o que pode levar a danos na superfície do guia ou à fratura do substrato que sustenta o guia;
- 2- Há a necessidade que o prisma possua um índice de refração maior que o guia de onda e que seja transparente à luz (isto é uma grande limitação para guias de onda de alto índice como TiO_2 , por exemplo, já que a fabricação de prismas de alto índice de refração não é trivial).

Entretanto, este método é tão eficiente que já foram relatadas eficiências de acoplamento de mais de 90% [27].

3.4 Índice de Refração

No processo de troca iônica com íons de prata, a estrutura básica do vidro não é alterada [14], pois tanto os íons Ag^+ quanto os íons Na^+ são modificadores da rede. Assim, somente as propriedades ópticas como o índice de refração são modificadas. Essa variação no índice de

refração do vidro está relacionada à quantidade de íons trocados e à profundidade atingida por eles.

De acordo com o princípio da aditividade [28], o índice de refração de um vidro pode ser representado por:

$$n = 1 + \frac{R_0}{V_0} = 1 + \frac{\sum_i a_i N_i}{C + \sum_i b_i N_i}, \quad (3.3)$$

em que R_0 e V_0 são, respectivamente, a refração molar e o volume molar dos átomos constituintes do vidro, N_i é a fração molar na composição do vidro e a_i , b_i e C são coeficientes empíricos.

O processo de troca iônica começa na superfície do vidro, que está em contato com o sal fundido, e, logo em seguida, espalha-se dentro da matriz criando um gradiente no índice de refração com a profundidade. Então, definindo a fração de íons trocados no vidro $u(x)$ como função da profundidade a partir da superfície do vidro [16], temos:

$$u(x) = \frac{N_{Ag^+}(x)}{N_0} = \frac{c_{Ag^+}(x)}{c_0}, \quad (3.4)$$

em que $N_{Ag^+}(x)$ é o número de íons Ag^+ que substituem os íons originais da matriz vítrea a uma profundidade x , N_0 é o número de íons trocáveis em todo o volume do vidro, $c_{Ag^+}(x)$ e c_0 são as concentrações correspondentes, respectivamente, aos íons de Ag^+ e aos íons originais da matriz de vidro. Portanto, o índice de refração depois da troca iônica é dado por:

$$n(x) = 1 + \frac{R_0 + u(x)\Delta R}{V_0 + u(x)\Delta V} \quad (3.5)$$

Logo, a relação, aproximadamente linear, entre a concentração relativa de prata e a mudança de índice de refração é dada por:

$$\Delta n = \frac{u(x)}{V_0} \left(\Delta R - R_0 \frac{\Delta V}{V_0} \right) \quad (3.6)$$

3.5 Espectrofotometria

A espectrofotometria é a técnica que mede propriedades ópticas [29] como reflexão e transmissão de luz através de um material em função do comprimento de onda. Embora o conceito da medição seja relativamente simples, a geometria do sistema para determinação da refletância e da transmitância deve ser cuidadosamente projetada. O equipamento utilizado para a obtenção de resultados sobre a quantidade de radiação eletromagnética, geralmente no espectro UV, visível ou infravermelho próximo, absorvida, refletida ou transmitida por uma amostra líquida, em forma de pó ou sólida transparente ou opaca é denominado de espectrofotômetro.

O funcionamento dos espectrofotômetros é muito simples. A fonte de radiação emite luz (UV, visível ou IV) e essa luz é fracionada pelo monocromador (prisma ou rede de difração) nos comprimentos de onda que a compõe, ou seja, ela sofre o fenômeno físico conhecido como dispersão cromática. A faixa de comprimentos de onda (λ), inicialmente selecionada, é dirigida para a amostra (soluções, filmes finos ou pós). Uma parte desta luz é absorvida (%A), outra parte é refletida (%R) e a outra é transmitida (%T) pelo material [14] que está sendo analisado (Figura 8), conforme:

$$100\% = \%A + \%T + \%R \quad (3.7)$$

Finalmente, a luz que é transmitida ou refletida chega ao detector e lá é transformada em um sinal elétrico que é recebido pelo computador. Os resultados das medidas são gerados em forma de espectro de transmitância, de refletância ou absorbância.

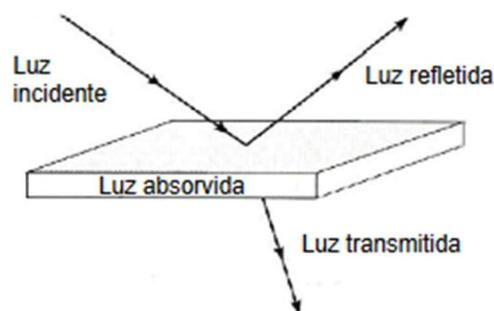


Figura 8 – Representação simplificada da interação da luz com o material medido por espectrofotometria.

A partir dos dados fornecidos pela medição espectrofotométrica ($\%T(\lambda)$ e $\%R(\lambda)$) é possível chegar ao espectro de absorbância do material. Este espectro permite, então, verificar a existência de espécimes específicos presentes na amostra por meio do pico de absorbância característico em um determinado comprimento de onda varrido ao longo da medida.

3.6 Atomic Layer Deposition (ALD)

ALD é uma técnica que utiliza precursores na fase de vapor e é capaz de produzir diversos tipos de filmes finos, a maioria de óxidos, sobre substratos de diferentes materiais [30]. Com base em reações sequenciais e auto-limitantes, o ALD oferece uma conformação excepcional na superfície de um substrato, mesmo que este apresente estruturas 3D complexas e uma alta repetibilidade no controle de espessura chegando a poucos Å de variação. Com estas vantagens, o ALD surgiu como uma forte ferramenta para muitas aplicações industriais e de pesquisa, se sobressaindo às técnicas tradicionais de deposição como CVD e PVD.

Um processo geral de ALD está ilustrado na Figura 9 e consiste em pulsos sequenciais alternados de precursores químicos gasosos que reagem com o substrato e entre si. Estas reações que ocorrem na superfície são chamadas “meia-reação” e apropriadamente compõem apenas parte da síntese de materiais. Durante cada meia-reação, o precursor é pulsado para dentro de uma câmara em vácuo (≈ 2 mbar) durante um período de tempo suficiente para permitir que o precursor reaja completamente com a superfície do substrato através de um processo auto-limitante, ou seja, que não deixa mais do que uma monocamada seja depositada na superfície. Em seguida, a câmara é purgada com um gás transportador inerte (Argônio) para remover qualquer precursor não reagido ou subprodutos da reação. Esta etapa é então seguida pelo pulso e purga do precursor contra-reagente, criando finalmente uma camada completa do material desejado. Este ciclo é então repetido até que a espessura de filme fino desejada seja obtida. Tipicamente, os processos usando ALD são conduzidos a temperaturas modestas (< 350 ° C) [30] dependendo do conjunto de precursores utilizados, em equipamentos dedicados (Figura 10).

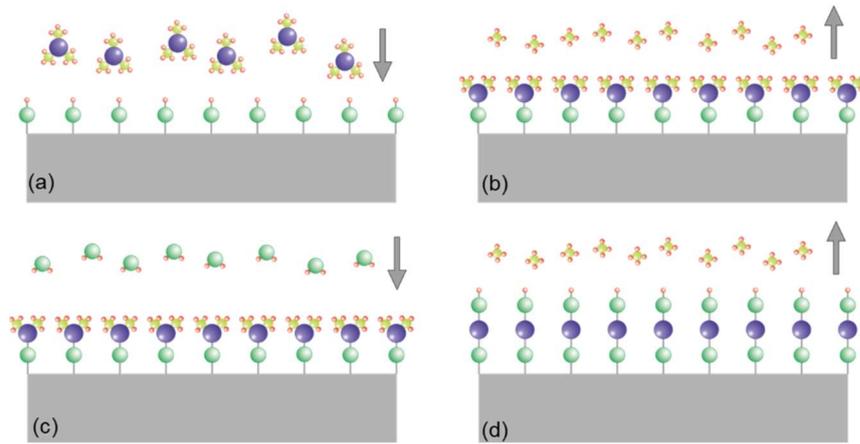


Figura 9 – Ilustração esquemática dos passos de um ciclo genérico de deposição por ALD. (a) O primeiro precursor é colocado na câmara e reage com o substrato. (b) Uma monocamada de reagente é formada e a câmara é purgada para remoção do precursor excedente. (c) O segundo precursor é introduzido na câmara para reagir com os ligantes. (d) A câmara é purgada novamente [31].

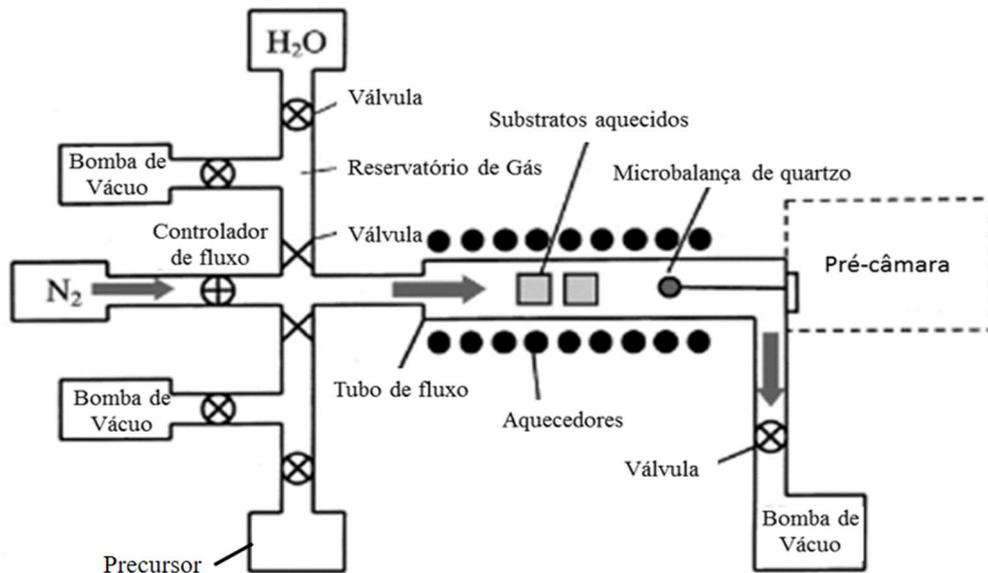


Figura 10 – Diagrama esquemático de um sistema de ALD [32].

As principais vantagens da deposição por ALD são todas derivadas do controle auto-limitante de reação [30]. Em primeiro lugar, a capacidade dos filmes finos depositados de se conformar à superfície por esta técnica é, muitas vezes, o fator decisivo na escolha do ALD ao invés de outros métodos de deposição como CVD e *sputtering*. Esta capacidade de se conformar é possível graças à sua característica auto-limitante, que restringe a reação na superfície a apenas uma camada de precursor por ciclo. Os ciclos subsequentes, portanto, permitem um crescimento uniforme das estruturas, enquanto o CVD e o PVD podem ser não-uniformes devido à velocidade das reações superficiais. Uma segunda vantagem do ALD é o alto controle na espessura dos filmes finos depositados, pois utiliza a deposição camada a

camada, e assim a espessura do filme pode ser programada pelo número de ciclos a ser depositado. E a maior vantagem da técnica é a alta qualidade dos filmes obtidos, com um número praticamente zero de defeitos nas camadas depositadas, muito apropriada para aplicações como guias de onda, por exemplo, onde defeitos no crescimento dos filmes geram poros e espalhamento da luz propagante.

4. METODOLOGIA

4.1 Escolha e preparação de amostras

A escolha do material utilizado como substrato no processo de troca iônica é fundamental para que o procedimento ocorra conforme o desejado. Vidros com um percentual superior a 13% de Na_2O [33] em sua composição são mais indicados para que processos de troca iônica sejam efetivos. Por isso, um vidro do tipo soda-lime, da marca alemã Knittel Glass, com cantos arredondados e banda mate foi o material escolhido, como mostrado na Figura 11. Este vidro comercial tem composição de 71,86% SiO_2 , 13,30% Na_2O , 8,69% CaO , 4,15% MgO , 0,59% Al_2O_3 , 0,31% K_2O , 0,01% BaO , 0,08% TiO_2 , 0,15% SO_3 e 0,86% Fe_2O_3 [34].

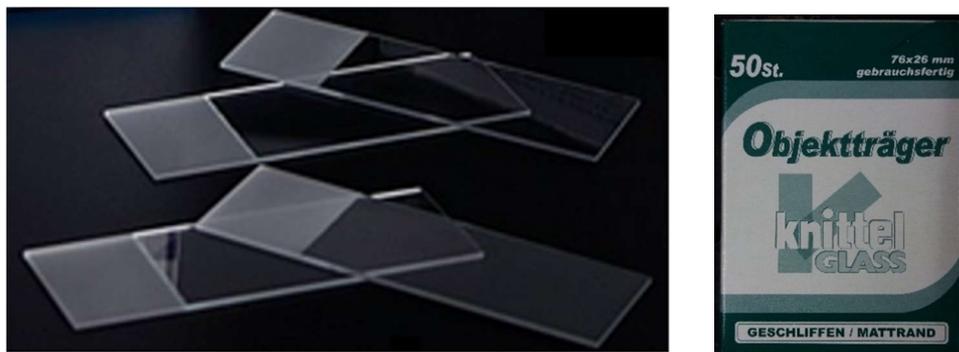


Figura 11 – Lâminas de vidro soda-lime que foram utilizadas como amostras.

Antes de se iniciarem os procedimentos de fabricação, foi essencial realizar uma limpeza adequada das lâminas para utilizá-las posteriormente no processo de troca iônica. As lâminas passaram, então, por uma limpeza RCA que foi feita na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. A limpeza RCA é um conjunto de passos de limpeza desenvolvido por Werner Kern, em 1965, enquanto trabalhava na empresa RCA (Radio Corporation of America). Ela é indicada na limpeza de materiais que vão passar por etapas de processamento em altas temperaturas como, por exemplo, oxidação, difusão e deposição CVD em wafers de silício utilizados na fabricação de semicondutores.

A limpeza RCA envolveu os seguintes processos químicos realizados na seguinte sequência:

1ª etapa: Imersão das amostras em solução de $H_2SO_4 + H_2O_2$ (4:1) para remoção dos materiais orgânicos presentes nas lâminas de vidro à temperatura de 120 °C durante 10 minutos.

2ª etapa: Imersão das amostras em solução de H_2O (DI) + $NH_4OH + H_2O_2$ (4:1:1) para remoção de elementos metálicos e de resíduos orgânicos ainda presentes nas lâminas de vidro à temperatura de 80 °C durante 10 minutos.

Após cada etapa, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas com um jato de nitrogênio. Ao final do procedimento, as lâminas limpas foram guardadas em local limpo e seco.

4.2 Fabricação de guias de onda planares por processo de troca iônica

Logo após a seleção e limpeza das lâminas, cada substrato escolhido para o processo de troca iônica foi marcado com um número através de uma ponteira de diamante. Os guias de onda foram fabricados ao serem imersos (um par de lâminas por vez) numa solução de sal fundido de $NaNO_3 + AgNO_3$ (5% molar de nitrato de prata), levando à troca dos íons de sódio (Na^+), pertencentes ao vidro, pelos íons de prata (Ag^+) da solução e conseqüentemente, a difusão dos mesmos para o interior do vidro. Os processos de troca, as identificações das amostras, temperaturas e tempos utilizados na troca iônica podem ser vistos na Tabela 3 e uma imagem do forno utilizado é visto na Figura 12

Para fins comparativos, o tempo de reação foi de 5 minutos para algumas amostras e de 15 minutos para outras. Esta configuração de temperatura, concentração da solução e tempo de reação utilizada foi baseada em trabalhos anteriores realizados no laboratório de Laser & Óptica.

Troca Iônica	Lâminas	Temperatura do sal (°C)	Tempo (min)
1	16 e 17	350	5
2	18 e 19	351	15
3	20 e 21	351	15
4	22 e 23	350	15
5	24 e 25	349	15

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para os procedimentos de troca iônica.



Figura 12 – Imagem do forno, do recipiente com o sal fundido de prata e do sistema de imersão motorizado com porta-amostras utilizado no procedimento de troca iônica para a fabricação dos guias de onda.

Conforme as lâminas foram sendo retiradas de dentro do sal, para fora do forno, eram mergulhadas em um béquer contendo água deionizada para dissolver e retirar o excedente de sal preso na superfície das amostras. Com a finalidade de melhor limpá-las, depois do processo de troca iônica, foi feito um procedimento anteriormente utilizado no laboratório, no qual as lâminas foram lavadas com o auxílio de algodão, sabão líquido neutro e água destilada e em seguida foram postas em um béquer com água deionizada. O béquer foi, então, colocado no ultrassom a uma frequência de 50 Hz por 10 minutos. Por fim, elas foram imersas em álcool isopropílico que foi aquecido em um prato quente a uma temperatura de 100 °C durante 15 minutos. Quando foram retiradas do álcool, foram secas com jatos de nitrogênio e guardadas em ambiente limpo e seco para que a limpeza fosse conservada.

4.3 Caracterização por Espectrofotometria

Ao longo de todo o experimento, foram realizadas diversas medidas ópticas como transmitância e refletância de luz via espectrofotometria para que fosse possível, através do espectro resultante de absorbância, verificar o êxito de cada etapa do procedimento. Estas caracterizações ocorreram no espectrofotômetro Cary 5000 (Agilent Technologies) do laboratório Laser & Óptica, representado na Figura 13.

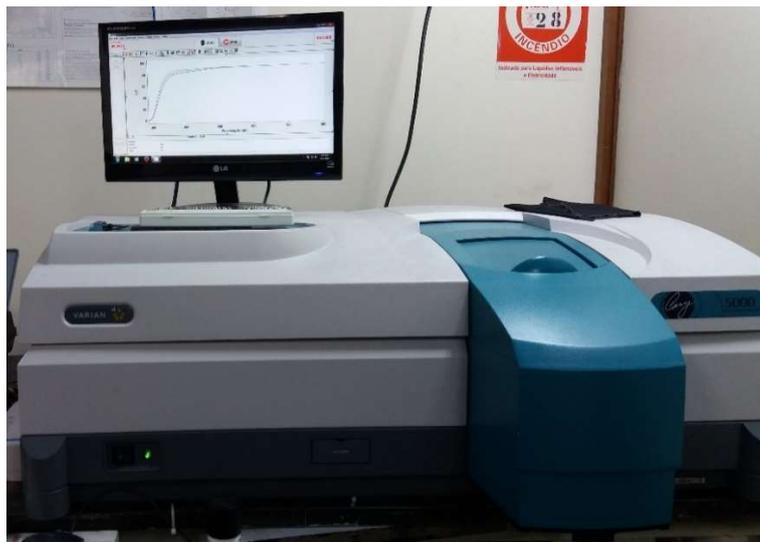


Figura 13 – Espectrofotômetro Cary 5000 da Agilent Technologies realizando uma medida de transmitância total com o auxílio de uma esfera integradora.

Foram realizadas medidas de transmitância total e refletância total nas seguintes etapas:

- 1) Nos vidros puros antes de passarem pelo processo de troca iônica;
- 2) Após a troca iônica, nas amostras que foram submetidas ao procedimento para verificar a presença do pico correspondente aos íons de prata;
- 3) Após os tratamentos térmicos utilizados para estudar a aceleração na migração dos íons de prata para a superfície, para observar a evolução da absorbância correspondente ao óxido de prata (envelhecimento).
- 4) Em novos vidros que passaram pelo processo de troca iônica e posteriormente foram recobertos com filmes finos de TiO_2 pela técnica de ALD.
- 5) Após realização de tratamento térmico para verificar a efetividade de proteção ao envelhecimento nos guias de onda recobertos com filme fino de proteção de TiO_2 .

4.4 Medidas do número de modos guiados nos guias

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de acoplamento por prisma para verificar o número de modos presentes nos guias que foram fabricados por troca iônica. A configuração do sistema é formada, basicamente, por um laser HeNe, comprimento de onda de 633 nm, espelhos para alinhamento do feixe, um prisma hemisférico de índice de refração de 1,77862 e um porta-amostra com parafuso de ponta cônica que é usado para exercer uma força sobre a amostra aproximando-a da superfície plana do prisma, conforme mostra a Figura 14 abaixo.

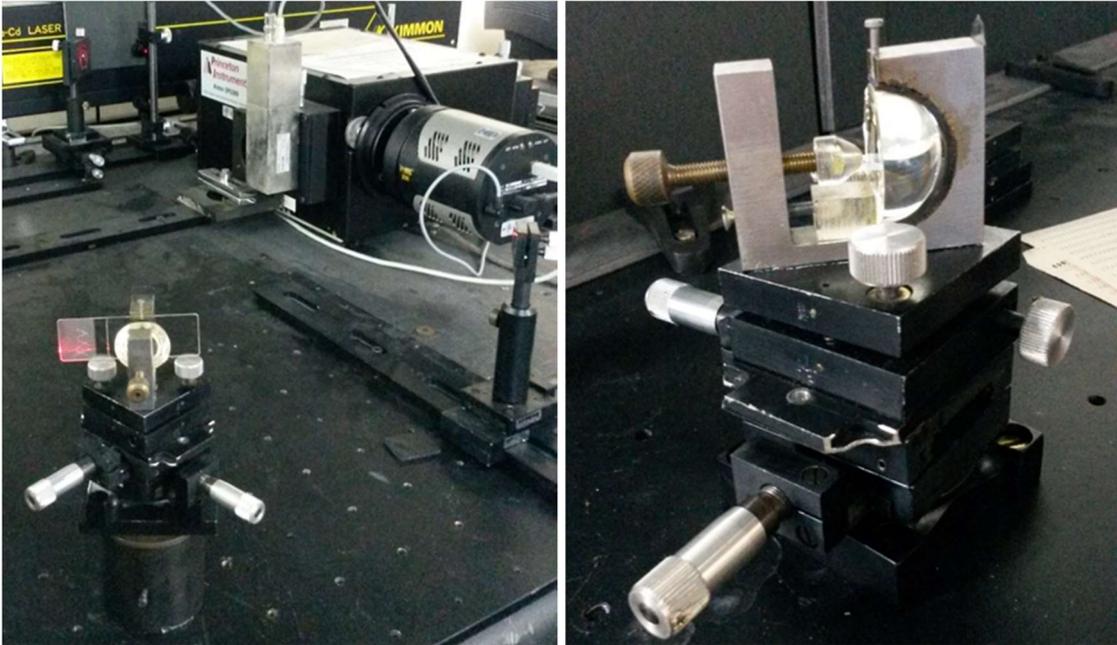


Figura 14 – Sistema de acoplamento da luz por prisma.

4.5 Estudo da aceleração na migração dos íons por tratamento térmico

No trabalho de Inácio [14] observou-se a migração dos íons de Ag do guia para a sua superfície e formação de um filme fino constituído de clusters de prata e óxido de prata. O processo resulta numa redução no valor do índice de refração na superfície do vidro para valores inferiores ao do vidro antes da troca iônica. Este processo ocorre em temperatura ambiente, mas um tratamento térmico acelera a mobilidade dos íons dentro do vidro e, consequentemente, o processo de migração (Figura 15).

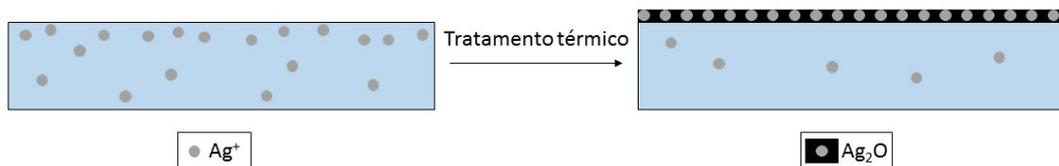


Figura 15 – Esquema da amostra de vidro antes e após a aceleração da migração dos íons de prata.

Para que o estudo pudesse ser iniciado, foi necessário que o processo de troca iônica estivesse finalizado e as amostras limpas e livres dos resíduos de sal. O objetivo era alcançar resultados de envelhecimento, utilizando um tratamento térmico, similares aos observados nas amostras do trabalho de Inácio [14] após 35 dias da fabricação dos guias de onda e armazenados em temperatura ambiente. O objetivo foi obter uma variação de 0,05 u.a. para

absorbância em torno do pico de 450 nm após algumas horas de recozimento. Para isso, foram realizados diversos tratamentos térmicos, nos quais grande parte dos parâmetros de temperaturas e tempos de recozimento já haviam sido realizados em trabalhos anteriores no laboratório, até que fosse atingida a cinética de migração desejada. Os procedimentos realizados estão discriminados na Tabela 4 a seguir.

Lâmina	Tempo de troca iônica à T = 90°C (minutos)	Método	Tempo total (horas)	Temperatura de recozimento (°C)
5	15	Forno	9	100
16	5	Forno	12	75
17	5	Forno	12	90
18	15	Forno	12	75
22	15	Prato quente	18	75
23	15	Forno	97	90
24	15	Prato quente	18	90

Tabela 4 – Tratamentos térmicos realizados.

Para fins de comparação dos resultados, foram escolhidos dois métodos diferentes de realizar o recozimento das amostras para o estudo da migração: forno de pequeno porte e prato quente. Além das duas formas usadas, foram utilizadas diferentes temperaturas de recozimento e também diferentes tempos de exposição à temperatura previamente selecionada.



Figura 16 – Forno utilizado para realizar os recozimentos.

4.6 Deposição de filme de TiO₂ por ALD e estudo da proteção do guia de ondas

Novas amostras foram fabricadas (troca iônica de 15 minutos), limpas e caracterizadas por espectrofotometria para a realização do estudo de proteção ao guia de onda contra o

envelhecimento (proteção contra a migração de íons de prata e reação com o oxigênio do ar). Para isso, a superfície das lâminas de vidro foi protegida por filmes muito finos de óxido de titânio.

A deposição destes filmes, de espessuras 1, 2, 5 e 10 nm (Tabela 5), foi realizada via ALD, o qual possibilitou a fabricação de filmes finos muito densos e com praticamente zero defeitos intersticiais [30]. O procedimento foi realizado com o reator ALD de modelo TFS200 da Beneq (Figura 17) no laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS que foi configurado da seguinte maneira:

- Temperatura no reator = 250 °C
- Temperatura do precursor = 60 °C
- Nível de pressão na câmara \approx 16 mbar
- Nível de pressão no reator \approx 1,6 mbar
- Precursor: Isopropóxido de Titânio (IV) 99,999% de pureza.
- Taxa de crescimento por ciclo \approx 0,03 nm

Lâmina	Número de ciclos	Tempo (minutos)	Espessura do filme (nm)
27	37	6	1
28	74	12	2
30	185	30	5
31	370	60	10

Tabela 5 – Parâmetros de cada deposição feita por ALD dos filmes de TiO₂.



Figura 17 – Reator ALD modelo TFS200 da Beneq.

Após a deposição do filme por ALD, as amostras passaram por uma nova caracterização óptica (transmitância total e refletância total) e estes resultados foram, então, comparados aos obtidos antes da deposição por ALD. Em seguida, as amostras sofreram tratamentos térmicos para testar a estabilidade dos filmes de revestimento dos guias de onda e foram novamente caracterizadas opticamente. Os resultados das duas caracterizações (antes e após o tratamento térmico) foram comparados e com base nessa informação, foi determinada a melhor espessura de deposição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Aceleração na migração dos íons por tratamento térmico

O primeiro objetivo do projeto era estudar o processo de fabricação de guias de onda de prata por troca iônica e verificar os parâmetros que influenciam no envelhecimento das amostras. Além disso, foi feita uma comparação dos resultados obtidos via tratamento térmico e os resultados da literatura obtidos por exposição à temperatura ambiente [14].

A técnica de espectrofotometria utilizada nos forneceu os valores de refletância total e transmitância total de uma amostra para cada comprimento de onda de 285 a 800 nm. A partir desses dados, foi possível calcular a absorvância da amostra, dada em unidades de absorvância (u.a.), em função do comprimento de onda que é, normalmente, expressa na sua forma logarítmica, conforme equação (5.1). Os valores de absorvância em função do comprimento de onda formam o espectro de absorção do material.

$$\Delta\%A = \%A(\text{Amostra}) - \%A(\text{Vidro Puro})$$

$$\text{Absorvância} = A = \log\left(\frac{100}{100 - \Delta\%A}\right), \quad (5.1)$$

em que %A é obtido da equação (3.7) para a amostra antes (vidro puro) e depois da troca iônica e $\Delta\%A$ é a porcentagem de luz absorvida pela amostra dopada com prata descontando a contribuição do vidro puro sem dopagem. Ou seja, $\Delta\%A$ representa a absorvância exclusivamente da dopagem do vidro (íons de prata dentro do vidro e/ou *clusters* de prata e óxido de prata na superfície dos vidros).

Primeiramente, as amostras 16 e 18 (Tabela 3) foram usadas para ilustrar a dependência da quantidade de prata inserida no vidro com o tempo de troca iônica (temperatura de troca $T = 350$ °C). Como é mostrado na Figura 18, quanto maior o tempo do procedimento de troca iônica, maior a intensidade do pico centrado em torno de 315 nm. Esse comprimento de onda corresponde ao pico característico de absorção da prata e, dessa forma, é possível afirmar que quanto maior o tempo de imersão das amostras no sal fundido, mais íons de prata presentes no sal difundem para dentro da matriz vítrea.

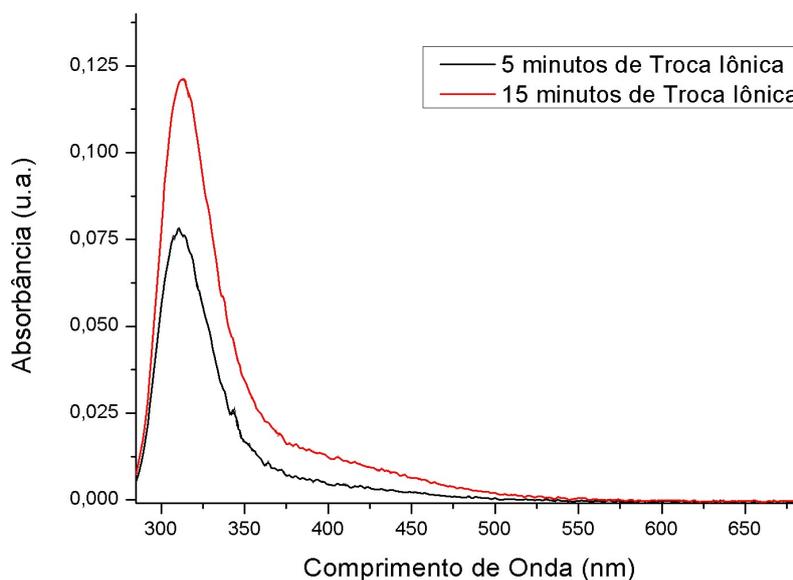


Figura 18 - Gráfico que compara o pico característico da prata após processos de troca iônica de 5 (Amostra 16) e 15 min (Amostra 18).

Com o objetivo de analisar a aceleração no envelhecimento dessas amostras, migração de íons de prata para a superfície e formação de óxido de prata, as amostras 16 e 17 (5 minutos de troca iônica) passaram por tratamentos térmicos de 12 horas, mas em temperaturas distintas, 75 °C e 90 °C, respectivamente. Na Figura 19 (a) é mostrada uma comparação entre essas duas amostras, 16 e 17, e é possível observar que os espectros resultantes são similares, mas o pico de absorbância é mais acentuado na amostra 17 (90 °C), indicando uma maior formação de óxido de prata, em 430 nm, na superfície do guia ao se utilizar uma temperatura mais elevada no tratamento térmico. Analisando o comportamento dos picos de absorbância, é possível notar que há um aumento no pico relativo ao envelhecimento (em torno de 430nm) e também, aparentemente, um aumento no pico relativo à prata (315 nm), o que representa um comportamento inconsistente, uma vez que prata se transforma em óxido no processo de envelhecimento e se esperaria uma redução em seu respectivo pico de absorção (315 nm). Parte desse efeito de aumento no pico em 315 nm pode ser atribuído ao fato do pico do óxido de prata ser muito grande e largo, se sobrepondo ao de 315 nm. Outros fatores são erros nas medidas de %T e %R, por estas nunca serem realizadas exatamente na mesma posição da amostra, e estas não serem totalmente homogêneas. A configuração óptica das amostras também é modificada com o crescimento do filme de óxido de prata, já que originalmente estamos comparando amostras entre si que são originalmente *bulk* (lâminas de vidro) e

passam a ser um *bulk* com um filme sobre sua superfície, o que pode ocasionar valores incorretos para as absorvâncias nas situações de maior envelhecimento.

Outras amostras foram fabricadas com um tempo de troca iônica maior (15 minutos), e foram submetidas a tratamentos térmicos de 12 horas em temperaturas de 75 °C e 90 °C. Estas amostras também apresentaram o mesmo comportamento, como pode ser visto na Figura 19 (b), referente às amostras 18 e 19.

Para testar a evolução no tempo do envelhecimento (formação do filme de óxido de prata), uma amostra (23) com 15 minutos de troca iônica foi tratada termicamente por 96 horas a uma temperatura de 90 °C, como mostra a Figura 20. É possível concluir da evolução nos espectros de absorvância, que mesmo com 96 horas de tratamento térmico, não houve saturação da formação de óxido de prata, uma vez que a variação de absorvância referente ao pico de 430 nm continua crescendo no tempo.

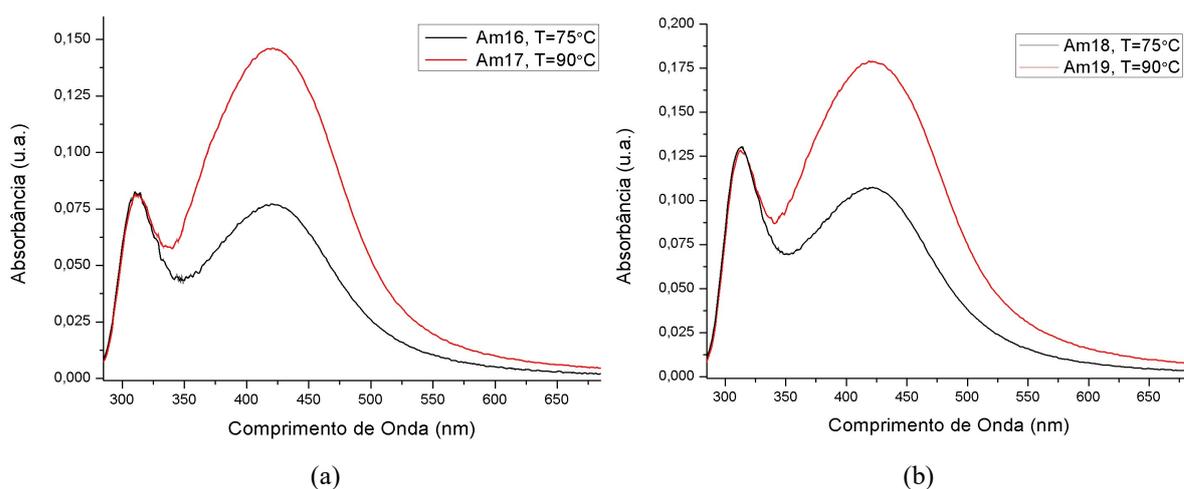


Figura 19 – (a) Espectro resultante de recozimentos às temperaturas de $T = 75^{\circ}\text{C}$ e de $T = 90^{\circ}\text{C}$ na amostra com 5 min de troca iônica. (b) Espectro resultante de recozimentos às temperaturas de $T = 75^{\circ}\text{C}$ e de $T = 90^{\circ}\text{C}$ na amostra com 15 min de troca iônica.

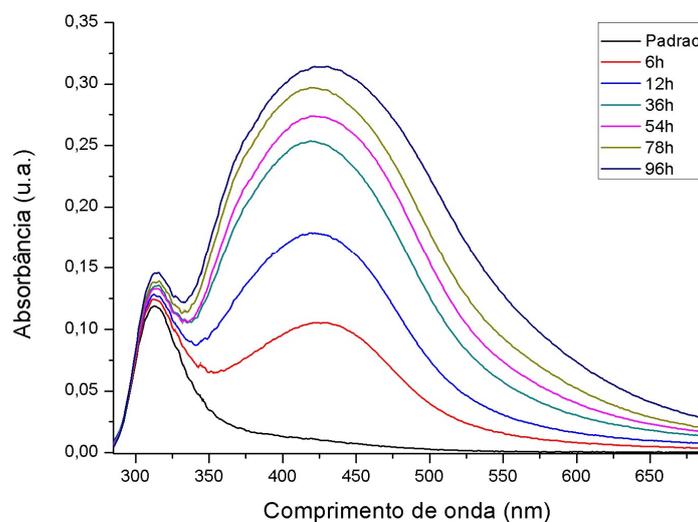


Figura 20 – Espectro que compara o envelhecimento do guia (15 minutos de troca iônica) à temperatura de recozimento de 90 °C para diferentes tempos de tratamento térmico.

Como resultado, observou-se que utilizando a temperatura de 90 °C, o valor da absorvância atingia valores similares aos obtidos à temperatura de 75 °C, em cerca da metade do tempo de recozimento. Ao se comparar com o processo de envelhecimento obtido após 35 dias de exposição ao meio ambiente (sem tratamento térmico), observou-se que apenas um tratamento térmico de cerca de 9 horas a uma temperatura de 75 °C já era suficiente para atingir patamares similares de absorvância na amostra.

Além de um forno, um prato quente foi utilizado como forma alternativa mais simples de tratamento térmico nas amostras (Figura 21). As amostras 22 e 24 foram tratadas dessa forma, onde as temperaturas de 75 e 90 °C foram selecionadas no seletor do prato quente para cada lâmina, respectivamente, e as amostras ficaram 12 horas expostas a essas condições. Vale lembrar que a temperatura real na superfície do prato quente (e das lâminas) não foi controlada em tempo real, portanto a temperatura selecionada no seletor do prato foi somente um valor estimado, conferindo uma característica instável e não acurada ao sistema. Um comparativo entre uma dessas duas amostras, 24, e a uma amostra similar tratada termicamente num forno à temperatura de 90 °C por 12 horas pode ser visto na Figura 22. A amostra tratada no forno apresentou uma absorvância muito maior que a tratada no prato quente. O resultado indica que o aquecimento na amostra não foi tão eficiente quanto dentro de um forno. Isto é compreensível, já que o controle temperatura do prato quente é menos eficaz do que o do forno, uma vez que o valor de temperatura no seletor é uma estimativa da temperatura na superfície do prato, não havendo *feedback* em tempo real da temperatura na

superfície do prato. Para a construção de um sistema alternativo para tratamento térmico utilizando um prato quente, seria necessário montar um sensor térmico na amostra, tipo PT100, por exemplo, conectado a um controlador e este ligar e desligar a alimentação dos aquecedores do prato quente até estabilizar na temperatura desejada, algo similar ao feito no forno utilizado.



Figura 21 – Prato quente utilizado para o recozimento das amostras.

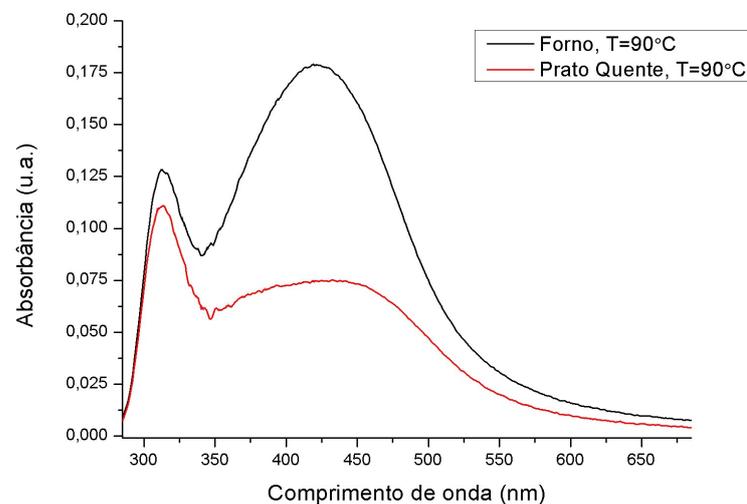


Figura 22 – Espectro obtido ao tratar as amostras termicamente à temperatura de 90 °C por 12h utilizando um forno e um prato quente.

Após estes resultados preliminares, foi feito um estudo de aceleração no envelhecimento nos guias de onda através de tratamento térmico, buscando-se resultados similares aos obtidos no trabalho de Inácio et al. [14], onde foi estudado o envelhecimento, em temperatura ambiente, de guias de onda fabricados pelo processo de troca iônica por 35 dias, como mostra a Figura 23. A amostra utilizada no trabalho de Inácio foi submetida a 5

minutos de imersão no sal fundido de $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ e, após, foi deixada exposta ao ambiente por 35 dias sem tratamento térmico. A variação na absorvância, com o surgimento do pico característico do óxido de prata, em torno de 430 nm, foi de aproximadamente 0,06 u.a. após 35 dias de sua fabricação, como pode ser visto na Figura 23.

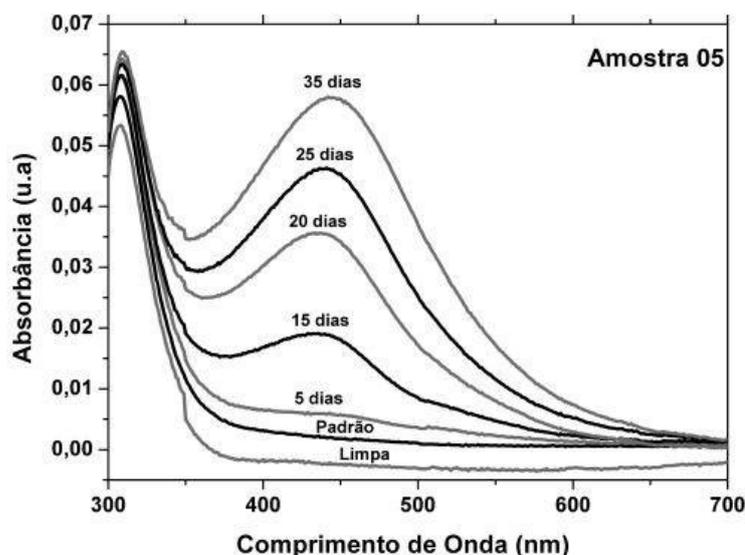


Figura 23 – Gráfico retirado de [14] que mostra a evolução do pico de absorvância em torno de 430 nm, conforme a amostra envelhece exposta ao ambiente (troca iônica de 5 minutos, 350°C).

O estudo foi realizado com uma amostra fabricada (16) semelhante à utilizada no trabalho de Inácio et al., sendo após realizados alguns tratamentos térmicos. Na Figura 24 podem ser vistos os resultados obtidos com tratamentos térmicos sequenciais de 6, 8, 10 e 12 horas, realizados em um forno convencional à temperatura de 75 °C. Comparando os gráficos das duas amostras, é possível observar que o tratamento térmico acelerou em muito o processo de envelhecimento. Após 10 horas de tratamento, o valor de absorvância já era superior ($\approx 0,07$ u.a.) ao observado no trabalho de Inácio para 35 dias de envelhecimento.

Finalmente, a Figura 25 mostra uma imagem com as lâminas de vidro soda-lime utilizadas após diferentes procedimentos experimentais: uma lâmina de vidro pura sem troca iônica (a), uma lâmina após 15 minutos de troca iônica (b), uma lâmina submetida ao processo de troca iônica e a um recozimento de 12 horas (c), uma lâmina submetida ao processo de troca iônica, a um recozimento de 12 horas e limpa com acetona (d), uma lâmina submetida ao processo de troca iônica, a um recozimento de 96 horas e limpa com acetona na sua parte inferior (e). Como pode ser vista na figura, o envelhecimento da amostra (formação da camada de óxido de prata) gera uma coloração amarelada às amostras que muda de tom

para marrom com o aumento da camada. Essa camada de óxido tem baixa aderência e uma simples limpeza com acetona remove-a inteiramente.

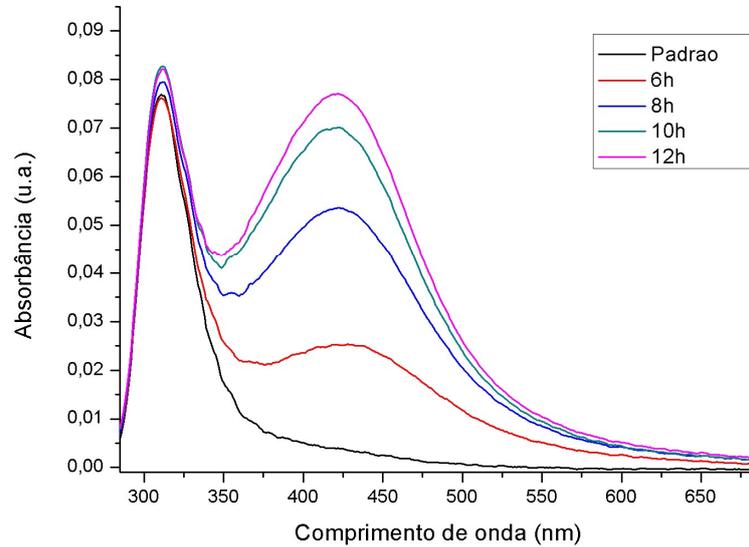


Figura 24 – Gráfico resultante de sucessivos recozimentos à temperatura de 75 °C na amostra 16 com 5 minutos de troca iônica.

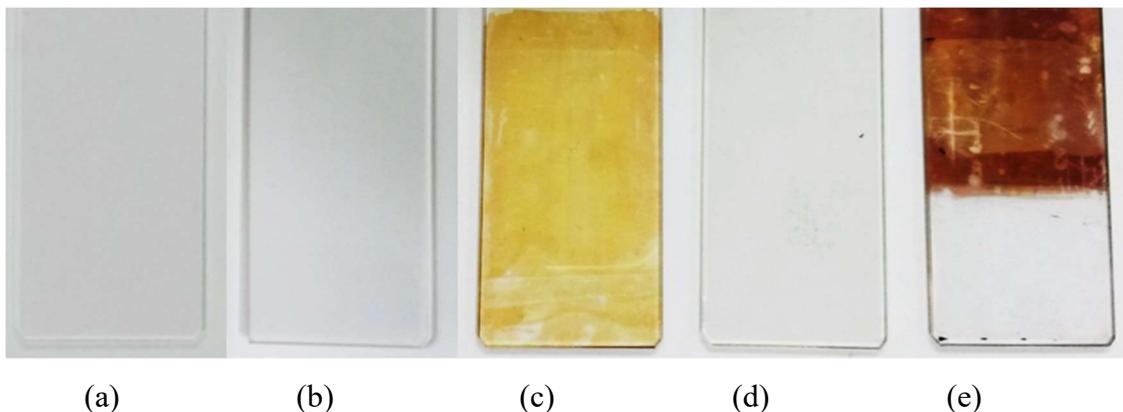


Figura 25 – Imagem comparativa de lâminas de vidro soda-lime utilizadas em diferentes procedimentos experimentais: (a) lâmina de vidro pura sem troca iônica, (b) lâmina após 15 minutos de troca iônica, (c) lâmina submetida ao processo de troca iônica e recozimento de 12 horas, (d) lâmina submetida ao processo de troca iônica, recozimento de 12 horas e limpa com acetona e (e) lâmina submetida ao processo de troca iônica, recozimento de 96 horas e limpa com acetona na sua parte inferior.

5.2 Número de modos dos guias de onda

A função de guias de ondas fabricados por troca iônica é permitir o guiamento de luz em seu interior, de um ou mais modos acoplados. Para verificar se os guias fabricados eram

aptos a realizar isso, foi utilizado um prisma para tentar acoplar luz dentro desses guias e verificar se havia uma propagação de modos, como mostra a Figura 26.

A lâmina foi pressionada contra o prisma por meio de um parafuso cônico permitindo que a luz incidente fosse acoplada no guia. Dessa forma, as linhas escuras verticais observadas na Figura 27 correspondem aos modos que foram acoplados para certos ângulos de incidência da luz no prisma. Como o guia de onda é multimodo, foram observadas 2 linhas para as amostras que sofreram um processo de troca iônica de 5 minutos e 4 linhas para as de 15 minutos, como mostra a Tabela 6. Essa variação no número de modos já era esperada, uma vez que quanto mais longo o procedimento de troca iônica, mais profundamente os íons de prata conseguem difundir na lâmina de vidro, maior a concentração de íons de prata na superfície e maior é a profundidade efetiva do guia de ondas, permitindo assim um número maior de modos acoplados.

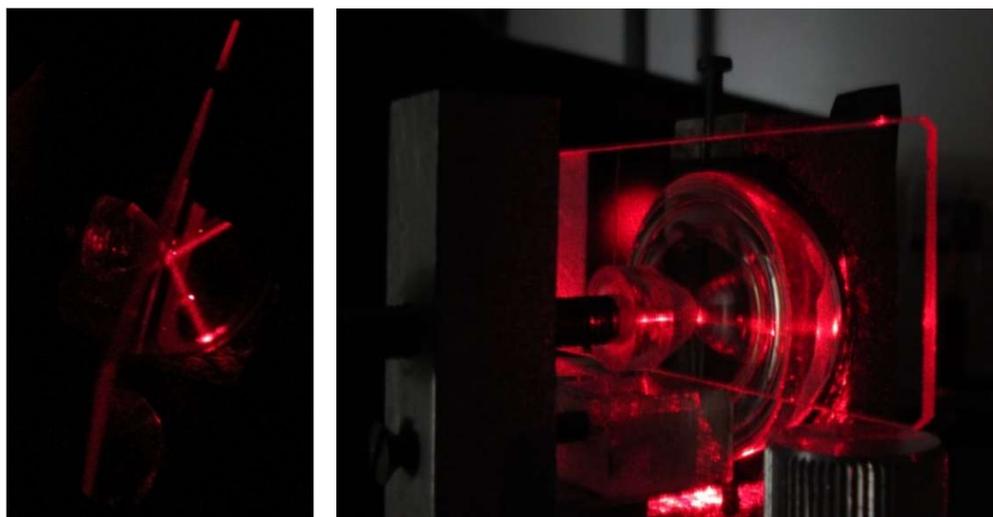


Figura 26 – Na imagem da esquerda, temos uma visão superior do prisma em que é possível observar a luz incidente no prisma sofrendo a reflexão interna total na face reta do prisma hemisférico. Na imagem da direita, temos uma visão lateral, onde é possível observar o pino cônico pressionando a amostra contra a face plana do prisma e na borda da lâmina é possível observar o feixe de luz acoplado saindo.

Esse método foi utilizado, também, para a verificação da estabilidade do guia de onda após os procedimentos de tratamento térmico. No trabalho de Inácio et al. [14], para procedimentos de troca iônica de 30 minutos foi verificada uma aproximação das linhas, seguido de um acréscimo no número de modos permitidos ao longo do tempo. Já nas amostras fabricadas nesse projeto, foi verificada uma aproximação angular entre as linhas M após o recozimento. Isso indica uma modificação da estrutura do guia, de seu perfil de índice de

refração com a profundidade, consistente com a migração dos íons de prata para a superfície após o tratamento térmico aplicado nas amostras.



Figura 27 – Duas linhas-M da amostra Padrão de 15 minutos de troca iônica.

Tempo de Troca Iônica (minutos)	Número de Modos
5	2
15	4

Tabela 6 – Número de modos guiados observados em relação ao tempo de troca iônica utilizado na fabricação das amostras.

5.3 Estabilidade do revestimento por filme fino depositado por ALD

Como reportado no trabalho de Inácio et al. [14], os guias de onda fabricados por processo de troca iônica com íons de prata são extremamente sensíveis ao oxigênio presente na atmosfera. A aplicação de calor, como visto nos resultados apresentados, acelera mais ainda o processo de envelhecimento nesses guias de onda.

Em virtude disso, estudou-se a utilização de um filme protetor para isolar a superfície do guia do meio exterior, evitando assim a reação da prata com o oxigênio. Pela alta qualidade dos filmes, com praticamente zero defeitos (filmes altamente densos e sem porosidades), a técnica de ALD foi empregada para a deposição de filmes de óxido de titânio (TiO_2) com 1, 2, 5 e 10 nm de espessura (Tabela 5).

Medidas espectrofotométricas foram realizadas nas amostras antes e após tratamento térmico para estudar a estabilidade do sistema frente à presença de oxigênio. Os tratamentos

térmicos foram realizados no forno (temperatura de 90 °C) e em duas etapas: um recozimento inicial de 6 horas e, em seguida, de mais 6 horas totalizando 12 horas de tratamento térmico em cada uma das amostras.

Um fato interessante foi observado nos gráficos de absorvância obtidos das medidas espectrofotométricas realizadas antes dos tratamentos térmicos. A presença do filme de TiO₂ ocasionou o aparecimento de um pico de absorção adicional centrado aproximadamente em 550 nm. Isto é mais visível nas amostras 30 e 31 onde foram depositados filmes com 5 e 10 nm, respectivamente, como pode ser visto na Figura 28 (b). Nas amostras 27 e 28, em que apresentam filmes de TiO₂ mais finos (1 e 2 nm), apenas na amostra com 2 nm de TiO₂ é possível observar o mesmo pico, mas de forma muito suave (Figura 28(a)). Esta absorvância tão elevada não é característica do óxido de titânio e sua presença terá que ser investigada futuramente, já que não faz parte do escopo deste trabalho.

A presença desse pico adicional não impediu o estudo da estabilidade das amostras. O espectro de absorvância obtido antes do tratamento térmico foi utilizado como a situação padrão do guia (situação sem envelhecimento) e comparado aos espectros obtidos após o tratamento térmico. Esses espectros foram obtidos das medidas realizadas no fim de cada ciclo de 6h de aquecimento das amostras. Como pode ser visto na Figura 28 (a), as amostras 27 e 28, nas quais foram depositadas espessuras de 1 e 2 nm, respectivamente, apresentaram o crescimento do pico referente ao óxido de prata (em torno dos 430 nm), indicando que estas espessuras de TiO₂ foram insuficientes para proteger o guia de onda do oxigênio.

A Figura 28 (b) mostra os resultados obtidos para as lâminas 30 e 31, nas quais foram realizadas deposições de filmes finos de TiO₂ de 5 e 10 nm, respectivamente. Após o tratamento térmico da lâmina 30, Figura 28 (b) à esquerda, é possível notar a formação de um pico em aproximadamente 430 nm, referente ao óxido de prata, que se sobrepõe ao pico de absorvância causado pela deposição do filme de óxido de titânio (em torno de 550 nm). Logo, conclui-se que a espessura de 5 nm de filme de TiO₂ também não foi suficiente para evitar a formação de óxido de prata na superfície do guia.

Para a amostra 31, com um filme fino de óxido de titânio de 10 nm de espessura, o espectro de absorvância é mostrado na Figura 28 (b) à direita. Neste caso, não houve a formação do pico referente ao óxido de prata, demonstrando que o recobrimento é eficaz como proteção ao guia contra a presença de oxigênio.

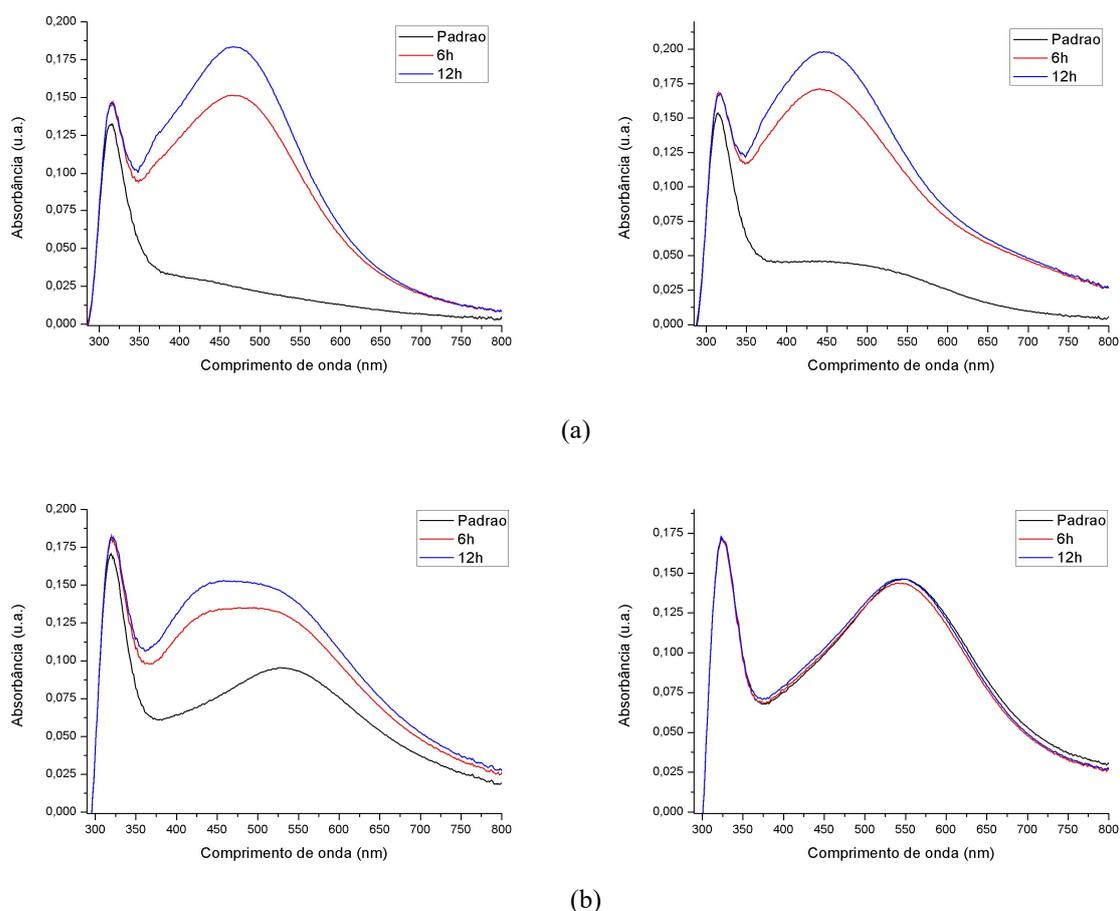


Figura 28 – (a) Espectros obtidos das lâminas 27 e 28 após a deposição de 1 e 2 nm, respectivamente, de TiO_2 por ALD, e após as duas etapas de 6 h de recozimento. (b) Espectros obtidos das amostras 30 e 31 após a deposição de 5 e 10 nm, respectivamente, de TiO_2 por ALD, e após as duas etapas de 6 h de recozimento.

Na Figura 29 são mostradas uma lâmina logo após o processo troca iônica (a), após a deposição de 10 nm de filme de óxido de titânio (b) e com filme de 10 nm de TiO_2 após o tratamento térmico de 12 horas à 90 °C. Foi possível notar, então, que a lâmina que possui uma proteção de 10 nm de filme, após o tratamento térmico não apresentou, nem visualmente e nem através do espectro de absorção, migração dos íons de prata para a superfície e formação de óxido de prata (coloração amarelada). De forma contrária ao que aconteceu com as espessuras de 1, 2 e 5 nm que apresentaram tanto visualmente uma mudança na tonalidade, quanto no espectro de absorção com a presença do pico em aproximadamente 430 nm referente ao óxido de prata.

Além disso, nas medidas de Linhas-M, nas quais é possível analisar as alterações sofridas no guia de onda, foi verificado que apenas as lâminas protegidas com filme de 10 nm não sofreram alteração nos espaçamentos entre os modos do guia de onda.

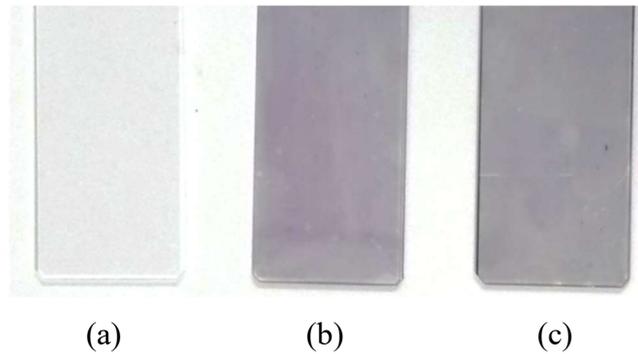


Figura 29 - Imagem comparativa de lâminas de vidro soda-lime pura sem troca iônica (a), lâmina após deposição de 10nm de filme de óxido de titânio via técnica de ALD (b), lâmina com filme de 10nm após tratamento térmico de 12h em forno à temperatura de 90 °C.

Como o processo de deposição de filme via técnica de ALD é realizado em temperatura de 250 °C e teve uma duração de até 60 minutos, foi investigada a possibilidade de a lâmina sofrer alguma modificação durante a deposição do filme. A Figura 30 mostra um espectro de uma lâmina que, após o processo de troca iônica, foi submetida às mesmas condições: $T = 250$ °C durante 60 minutos dentro do reator do ALD, mas sem a presença dos precursores. O espectro é similar ao de uma lâmina após a troca iônica, então a amostra nessas condições e em atmosfera rarefeita de argônio (pressão de 1,6 mbar) não gerou modificações significativas nos guias.

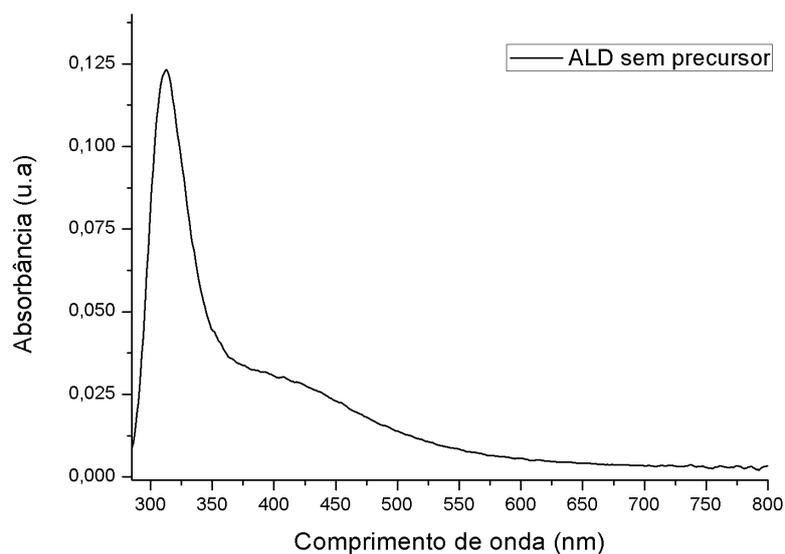


Figura 30 - Espectro de uma amostra com troca iônica submetida ao teste de estabilidade no reator do sistema de ALD à temperatura de 250 °C durante 60 minutos.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram fabricados guias de onda em vidros soda-lime por processo de troca iônica, de 5 e 15 minutos a 350 °C, com íons de prata permitindo o acoplamento de 2 e 4 modos guiados, respectivamente, como identificado pelo sistema de acoplamento por prisma (Tabela 6).

Da literatura [14], era conhecido que estes tipos de guias de onda com íons de prata sofriam um envelhecimento à temperatura ambiente quando em contato com o oxigênio, na forma de uma migração dos íons de prata e formação de um filme fino de óxido de prata na superfície do guia. Em virtude disso, foi estudado se a temperatura era um fator que aceleraria significativamente esse processo. Amostras com guias de onda foram caracterizadas por espectrofotometria antes e depois das amostras passarem por tratamentos térmicos a temperaturas de 75 e 90 °C, por períodos entre 6 e 96 horas, e seus espectros de absorvância foram obtidos.

Como resultado, observou-se que utilizando a temperatura de 90 °C, o valor da absorvância atingia valores similares aos obtidos à temperatura de 75 °C, em cerca da metade do tempo de recozimento. Ao se comparar com o processo de envelhecimento obtido após 35 dias de exposição ao meio ambiente (sem tratamento térmico), observou-se que apenas um tratamento térmico de cerca de 9 horas a uma temperatura de 75 °C já era suficiente para atingir patamares similares de absorvância na amostra.

Por fim, foi estudado o uso de uma camada protetora sobre a superfície dos guias para evitar o envelhecimento dos mesmos pela ação do oxigênio presente na atmosfera. A ideia baseou-se em revestir as superfícies das amostras com filmes finos densos de 1, 2, 5 e 10 nm de TiO₂ depositados via técnica de ALD. A amostra recoberta com um filme de 10 nm de espessura foi a única que não apresentou alteração em seu espectro de absorvância após o tratamento térmico, indicando que o filme foi eficiente em proteger o guia da interação com o oxigênio presente no ambiente.

Além disso, nas medidas de Linhas-M, nas quais é possível analisar as alterações sofridas no guia de onda, foi verificado que apenas as lâminas protegidas com filme de 10 nm não sofreram alteração nos espaçamentos entre os modos do guia de onda. Dessa forma, os guias de onda com essa proteção se tornam estáveis e possuem, então, um potencial para aplicações de sensoriamento, por exemplo.

O trabalho atingiu os objetivos propostos, mas ainda haveria espaço para se aprofundar em outras questões envolvendo, por exemplo, as alterações significativas sofridas

pela amostra após a deposição do óxido de titânio via ALD. Este material possui alto índice de refração, mas não se esperava a presença de uma absorbância tão elevada, principalmente utilizando uma técnica como ALD na deposição do filme, especialmente a presença da absorção centrada em 550 nm, que resultou numa alteração significativa na coloração da amostra e os mecanismos que a geraram precisam ser investigados. Originalmente, o material de proteção ao guia que seria utilizado era o Al_2O_3 , cujo índice de refração é mais próximo do valor na superfície do guia, além de ser um material extremamente transparente na faixa do espectro visível e UV próximo. Então seria interessante proteger guias de onda com esse material e comparar os resultados obtidos com os guias recobertos com óxido de titânio.

Outro ponto que pode ser estudado, é que com a possibilidade de acelerar o processo de envelhecimento, o mesmo poderia ser utilizado futuramente para migração dos íons de prata para a superfície seletivamente, através da deposição de uma máscara na superfície do guia. Isto possibilitaria controlar o índice de refração no vidro e construir dispositivos para óptica integrada, como redes de difração integradas ao guia de onda, entre outros.

7. REFERÊNCIAS

- [1] MILLER, S. E. and TILLOTSON, L. C., “Optical Transmission Research”, **Applied Optics**, p. 1538 – 1549, vol. 5, 1966.
- [2] SALEH, B. E. A. and TEICH, M. C., “Fundamentals of Photonics”. 2nd ed., **Wiley-Interscience**, 1991.
- [3] TAMIR, T., GARMIRE, E., HAMMER, J. M., KOGELNIK, H. and ZERNIKE, F., “Topics in Applied Physics – Integrated Optics”, vol. 7, **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 1975.
- [4] BACH, H. and NEUROTH, N., “The Properties of Optical Glass”, 1st ed., **Springer-Verlag Berlin Heidelberg**, 1995, 1998.
- [5] GIALLORENZI, T. G., WEST, E. J., KIRK, R., GINTHER, R. and ANDREWS, R. A., “Optical waveguides formed by thermal migration of ions in glass”, **Applied Optics**, pp. 1240-1245, vol. 12, 1973.
- [6] PALMER, C., “Diffraction grating handbook”, 6th ed., USA: **Newport Corporation**, 2005.
- [7] KISTLER, S.S., “Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions”, **Journal of American Ceramic Society**, p. 59-68, vol. 45, 1962.
- [8] RIGHINI, G. C., “Ion Exchange in Glass: a Mature Technology for Photonic Devices”, **Materials and Devices for Photonic Circuits II, Proceedings os SPIE**, p. 93-99, vol. 4453, 2001.
- [9] IZAWA, T., NAKAGOME, H., “Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates”, **Applied Physics Letters**, p. 584-586, vol. 21, 1972.
- [10] LAVERS, C. R., ITOH, K., WU, S. C., MURABAYASHI, M., MAUCLINE, I., STEWART, G., STOUT, T., “Planar Optical Waveguides for Sensing Applications”, **Sensors and Actuators B**, p. 85-95, vol. 69, 2000.
- [11] LUFF, B. J., WILKINSON, J. S., PIEHLER, J., HOLLENBACH, U., INGENHOFF, J. and FABRICIUS, N., “Integrated Optical Mach–Zehnder Biosensor”, **Journal of Lightwave Technology**, vol. 16, NO. 4, 1998.
- [12] DANTE, S., DUVAL, D., SEPÚLVEDA, B., GONZÁLEZ-GUERRERO, A. B., SENDRA, J. R. and LECHUGA, L. M., "All-optical phase modulation for integrated interferometric biosensors," **Opt. Express** **20**, 7195-7205, 2012.

- [13] INÁCIO, P. L., BARRETO, B. J., HOROWITZ, F., CORREIA, R. R. B., PEREIRA, M. B., “Silver migration at the surface of ion-exchange waveguides: a plasmonic template”, **Optical Materials Express**, pp. 390-399, vol. 3, 2013.
- [14] INÁCIO, P. L., “Estudo de guias de onda de prata e aplicações em dispositivos plasmônicos”, Tese de Doutorado em Microeletrônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: [s.n.], 2012.
- [15] SMALLMAN, R. E., BISHOP, R. J., “Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering”, 6th Edition, **Butterworth Heinemann**, 1999.
- [16] ROGOZINSKI, R., “Ion Exchange in Glass – The Changes of Glass Refraction”, **Intec**, 2012.
- [17] KAO, K.C., HOCKMAN, G.A., “Dielectric fibre surface waveguides for optical frequencies”, **IEEE**, pp. 1151-1158, Vol.113, No.7, 1966.
- [18] KAHNT, H., “Ionic transport in glasses”, **Journal of Non-Crystalline Solids**, pp. 225-231, Vol.203, 1996.
- [19] LAVERS, C. R., AULT, B. J. and WILKINSON, J. S., “ Characterization of secondary silver ion Exchange in potassium-ion-exchanged glass waveguides”, **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 27, pp. 235-240, 1994.
- [20] STEWART, G., MILLER, C. A., LAYBOURN, P. J. R., WILKINSON, C. D. W. and DELARUE, R. M., “Planar Optical Waveguides Formed by Silver-Ion Migration in Glass”, **IEEE Journal of Quantum Electronics**, Vol. QE-13, NO. 4, 1977.
- [21] BROQUIN, J. E., “Ion Exchanged Integrated Devices”, **SPIE**, p. 105-117, vol. 4277, 2001.
- [22] NAJAFI, S. I., SUCHOSKI, P. G. and RAMASWAMY, R. V., “Silver Film-Diffused Glass Waveguides: Diffusion Process and Optical Properties”, **IEEE Journal of Quantum Electronics**, Vol. QE-22, NO. 12, 1986.
- [23] HONKANEN, S., WEST, B. R., YLINIEMI, S., MADASAMY, P., MORRELL, M., AUXIER, J., SCHÜLZGEN, A., PEYGHAMBARIAN, N., CARRIERE, J., FRANTZ, J. and KOSTUK, R., “Recent advances in ion exchanged glass waveguide and devices”, **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology**, Vol. 47, NO. 2, 2006.
- [24] SNYDER, A. W. and LOVE, J., “Optical Waveguide Theory”. 1st ed., United States: **Springer US**, 1983.
- [25] TIEN, P. K., ULRICH, R., “Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides”, **Journal of the Optical Society of America**, p.1325-1337, vol. 60, 1970.

- [26] M.B. Pereira, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [27] ULRICH, R., “Optimum Excitation of Optical Surface Waves”, **Journal of the Optical Society of America**, p.1467-1477, vol. 61, 1971.
- [28] HUGGINS, M. L., “The refractive index of silicate glasses as a function of composition”, **Journal Optical Society of America**, p.495-504, vol. 30, 1940.
- [29] <https://www.nist.gov/programs-projects/spectrophotometry>, visitado em 05/01/2017.
- [30] JOHNSON, R. W., HULTQVIST, A. and BENT, S. F., “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications”, **Materials Today**, pp. 236-246, vol. 17, 2014.
- [31] ZHANG, Y., UTKE, I., MICHLER, J., ILARI, G., ROSSELL, M. D. and ERNI, R., “Growth and characterization of CNT – TiO₂ heterostructures”, **Beilstein J. Nanotechnol.**, vol. 5, pp. 946-955, 2014.
- [32] GRONER, M. D., ELAM, J. W. and GEORGE, S. M., “Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates”, **Elsevier Science B. V. – Thin Solid Films**, pp. 186-197, 2002.
- [33] REHOUMA, F. and AIADI, K. E., “Glasses for ion-exchange technology”, **International Journal of Communications**, pp. 148–155, 2008.
- [34] DUBIEL, M., HAUG, J., KRUTH, H., HOFMEISTER, H., SCHICKE, K. D., “Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles”, **Materials Science and Engineering B**, pp. 146 – 151, 2008.