Paulo Jorge Brandão Moreira

Guias de Onda Ópticos em Tecnologia Sol-Gel Híbrido



Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Abril/2001

TA 1660 MORp G 2001

Ed 00

O Presidente do Júri

(Prof. Luís Miguel Bernardo)

Paulo Jorge Brandão Moreira

Guias de Onda Ópticos em Tecnologia Sol-Gel Híbrido

Dissertação submetida para a obtenção do grau de Mestre em Optoelectrónica e Lasers

Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Abril/2001

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc.
N.º 48809
FACULDADE DE CIÊNCIAS

D.R. 19.07-02

Dissertação realizada sob a orientação do
Doutor Manuel Joaquim Bastos Marques
Professor Auxiliar do Departamento de Física,
da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Aos meus Pais,

Agradecimentos

- Ao meu supervisor, Prof. Doutor Manuel Joaquim Bastos Marques, expresso o meu agradecimento por ter proposto, para projecto de mestrado, este tema importante e inovador, e pela disponibilidade manifestada ao longo deste trabalho.
- Ao Prof. Doutor António Manuel Pais Pereira Leite, agradeço o incentivo, o seu entusiasmo ao longo deste trabalho e o apoio prestado na execução e correcção desta dissertação. Agradeço por ter introduzido este tema através de um projecto científico, sem o qual a execução deste trabalho não seria possível.
- Em especial, ao Prof. Doutor Paulo Vicente da Silva Marques, tudo tenho a agradecer, desde o seu interesse, o seu constante apoio, a sua colaboração, a transmissão de conhecimentos no que diz respeito aos aspectos de microfabricação, às inúmeras e frutuosas discussões científicas e, acima de tudo, o seu companheirismo, etc., etc....
- Ao Filipe Aranda, pela ajuda prestada num dos momentos difíceis.
- À Alexandra, agradeço a paciência que teve na compra de todo o equipamento laboratorial que foi necessário para este trabalho, e à Luísa pelo apoio manifestado na resolução de todos os meus problemas burocráticos.
- A todos os meus colegas da UOSE do INESC-Porto, pela camaradagem, pelos momentos hilariantes e pela ajuda que sempre manifestaram.
- Aos meus amigos, em geral, pela compreensão demonstrada das minhas ausências.
- Ao INESC-Porto, por me ter concedido acesso as instalações que permitiram a realização de todo o trabalho e ao seu responsável Prof. Doutor José Luís Campos de Oliveira Santos por ter acreditado em mim.
- À FCT, no âmbito do Praxis XXI, por me ter concedido uma bolsa de mestrado.
- Um agradecimento muito especial à minha família, pelo apoio e incentivo revelados desde o início.

Sumário

Após uma apresentação genérica sobre os materiais que têm sido investigados para aplicações em dispositivos ópticos integrados, assim como as respectivas tecnologias de processamento, é introduzida uma revisão dos conceitos subjacentes ao processo sol-gel orgânico/inorgânico, ou híbrido, para produção de materiais vítreos compostos por óxidos aplicáveis na fabricação de guias de onda planares e em canal. Algumas técnicas de caracterização de guias de onda planares e em canal são descritas.

O processo sol-gel foi utilizado para a fabricação de guias planares formados a partir de filmes de sílica híbrida com a componente orgânica pertencente à família dos metacrilatos, dopados com óxido de zircónio. Para tal, uma receita para uma solução estável que permite depositar filmes de sílica híbrida dopada com espessura e índice de refracção controlados é desenvolvida.

É descrita, também, a fabricação de guias em canal com superestrato por litografia UV. A fabricação de superestratos é conseguida com o desenvolvimento de receitas para soluções sol-gel que permitem depositar filmes de sílica híbrida sem dopagem.

Abstract

After a general presentation of the materials that have been investigated for application in integrated optical devices, as well as the respective process technologies, a review of organic/inorganic or hybrid sol-gel process concepts useful to produce oxide based glass material for planar and buried waveguides is introduced. Some characterization techniques for planar and buried waveguides are described.

The sol-gel process was applied to fabricate planar waveguides from zirconium doped hybrid silica films with organic component belonging to the metacrilate family. A recipe of a stable solution that enables deposition of doped hybrid silica films with thickness and refractive index control was developed.

Buried waveguide fabrication with superstrate by UV lithography is also described. The superstrate fabrication was enabled by the development of a sol-gel solution recipe that allows deposition of hybrid silica films without doping.

Índice

CAPÍTULO 1 **1**

Introdução 1

CAPÍTULO 2 **5**

Óptica Integrada 5
2.1 Introdução 5
2.2 Guias de Onda Planares (2D) 8
2.2.1 Guia de onda planar uniforme (perfil de índice de refracção em degrau) 8
2.2.2 Guia de onda planar não-uniforme (perfil de índice de refracção gradual) 15
2.3 Guias em Canal (3D) 16
2.3.1 Guia em canal uniforme 16
2.3.2 Mecanismos de perdas em guias de onda vítreos (atenuação óptica) 20
2.4 Dispositivos Integrados: exemplos 22
2.5 Materiais e Microtecnologias de Processamento em Óptica Integrada 24

CAPÍTULO 3 **33**

Processo Sol-Gel 33
3.1 Introdução 33
3.2 Processo Sol-Gel: reacções químicas fundamentais 36
3.2.1 Reacção de Hidrólise 36
3.2.2 Reacções de condensação 37
3.2.3 Influência dos parâmetros químicos sobre as reacções de hidrólise e policondensação 38
3.2.4 Polimerização (inorgânica) e gelificação 47
3.3 Técnicas de Deposição 51
3.3.1 Técnica de deposição por rotação (*"spin-coating"*) 53
3.3.2 Técnica de deposição por imersão (*"dip-coating"*) 59
3.3.3 Outras técnicas de deposição 62
3.4 Exposição UV e Fotopolimerização (Híbridos) 63
3.4.1 Polimerização orgânica 63
3.4.2 Exposição UV ou fotolitografia 64
3.4.3 Fotoiniciadores 66
3.3.4 Efeitos da fotopolimerização 68
3.5 Tratamentos Térmicos nos Materiais Híbridos 70
3.6 Comentário final 74

CAPÍTULO 4 **75**

Técnicas de Caracterização Óptica 75
4.1 Introdução 75
4.2 Caracterização óptica dos guias de onda 76
4.2.1 Medição dos índices efectivos pelo método das "m-lines" 76
4.2.2 Medição das perdas de propagação 79
4.2.3 Aquisição da distribuição do perfil modal de um guia de onda em canal 83
4.2.3 Determinação da birrefringência modal 84

CAPÍTULO 5 **87**

Fabricação de Guias Planares 87
5.1 Introdução 87
5.2 Procedimentos gerais para a preparação da solução sol-gel 88
5.2.1 Reagentes adquiridos 88
5.2.2 Procedimento geral para a preparação da solução sol-gel 89
5.3 Deposição 92
5.4 Exposição UV e tratamentos térmicos 95
5.5 Soluções preparadas e resultados obtidos 97

CAPÍTULO 6 **113**

Fabricação de Dispositivos: Guias em Canal 113
6.1 Introdução 113
6.2 Fabricação de superestratos 114
6.2.1 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS 114
6.2.2 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS/TEOS 116
6.2.3 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS/TMOS 129
6.2.4 Comentários sobre a fabricação de superestratos 130
6.3 Fabricação de guias em canal 131

CAPÍTULO 7 **139**

Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro 139

ANEXOS

Anexo A 143
Anexo B 147

Referências **151**

Capítulo 1 153
Capítulo 2 155
Capítulo 3 161
Capítulo 4 164
Capítulo 5 165
Capítulo 6 167

CAPÍTULO 1

Introdução

O termo Nova Economia tem vindo constantemente a ser pronunciado nos últimos tempos como consequência do conjunto das relações económicas desenvolvidas em torno das novas tecnologias de informação e telecomunicações. O fenómeno da Internet tem-se alastrado por todos os domínios da sociedade moderna (comércio, cultura, educação, etc.), evoluindo para uma necessidade crescente em transmitir quantidades astronómicas de informação no mínimo de tempo possível. O sucesso provocado pela introdução das fibras ópticas, com baixas perdas de propagação, nos sistemas de comunicação, permitindo simultaneamente aumentar a largura de banda disponível, e, portanto, a capacidade de transmissão, resultou num interesse crescente pelas tecnologias ópticas e optoelectrónicas. Este tipo de tecnologias apresenta, também, grandes vantagens noutras áreas de aplicação, como os sensores ópticos e o processamento óptico, beneficiando domínios como a defesa, a medicina e a indústria, entre outros.

Tal como aconteceu no campo da Electrónica, a miniaturização de sistemas ópticos complexos sob a forma de dispositivos integrados torna-se bastante mais vantajosa do que seria se fosse adoptada uma implementação usando componentes discretos e de fibra óptica; a produção em massa de circuitos ópticos integrados numa única plataforma permite reduzir a razão custo/desempenho e aumentar a resistência e maneabilidade dos dispositivos. A Óptica Integrada constitui uma área actualmente objecto de forte investigação com o objectivo de integrar múltiplas funções ópticas, passivas e activas, num único substrato planar.

Os componentes básicos e comuns a todos os dispositivos ópticos integrados são os guias de onda; a sua função fundamental é confinar a radiação electromagnética e guiá-la ao longo da superfície dos dispositivos. Uma vasta gama de dispositivos passivos, tais como acopladores direccionais, divisores de potência, dispositivos para multiplexagem e

desmultiplexagem em comprimento de onda, são possíveis utilizando guias de onda com diferentes disposições ao longo do plano do substrato.

Os circuitos ópticos integrados (PLCs de *"Planar Lightwave Circuits"*) podem ser fabricados a partir de uma variedade de materiais[1-7]: sílica-sobre-silício, polímeros, oxinitreto de silício (SiON), silício e fosforeto de índio (InP). A tabela 1.1 apresenta um conjunto de vantagens e desvantagens de cada um destes materiais, permitindo evidenciar o mais apropriado para satisfazer os requisitos exigidos ao dispositivo para a aplicação que lhe for destinada.

Materiais	***Vantagens***	***Desvantagens***
Sílica-sobre silício	-índice de refracção semelhante ao das fibras ópticas (baixas perdas de acoplamento). -tecnologia de processamento e de deposição desenvolvida. -elevada gama de potenciais produtos.	Redução das dimensões dos componentes limitada pela gama de diferenças de índices de refracção disponíveis.
Polímeros	-propriedades controláveis devido à elevada gama de materiais (química dos polímeros). -resposta temporal ao efeito termo-óptico mais rápida do que no vidro. -elevada concentração de dopante possível.	-perdas geralmente maiores do que em vidros. -elevada sensibilidade à humidade. -elevada birrefringência devido à técnica de deposição *"spin-coating"*.
Oxinitreto de Silício (SiON)	-dimensões dos dispositivos reduzidas devido ao elevado contraste do índice de refracção nos guias de onda.	-perdas de propagação elevadas. -acoplamento e encapsulamento dificultados pela pequena dimensão dos guias de onda.
Silício	-tecnologia de processamento desenvolvida. -contraste do índice de refracção elevado. -integração de componentes activos facilitado.	-elevadas perdas de acoplamento com as fibras ópticas.
Fosforeto de Índio (InP)	-permite funções activas. -contraste de índice de refracção elevado.	-material difícil de processar. -actualmente limitado pelas pequenas dimensões dos substratos (bolachas).

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens dos possíveis materiais para os circuitos ópticos integrados (PLCs)[5].

A sílica (utilizada na tecnologia sílica-sobre-silício) é o material geralmente escolhido para a fabricação de dispositivos passivos porque proporciona baixas perdas de propagação e apresenta um índice de refracção semelhante ao das fibras ópticas, possibilitando baixas perdas de acoplamento. Duas técnicas de deposição são actualmente utilizadas[6-8]: "Chemical Vapour Deposition" (CVD) e "Flame Hydrolysis Deposition" (FHD). A principal desvantagem destas técnicas de deposição consiste no elevado custo dos equipamentos e consumíveis necessários para o funcionamento. O processo sol-gel constitui uma tecnologia alternativa para a deposição de camadas planares de sílica, sem recorrer a equipamento demasiado sofisticado e dispendioso, beneficiando ainda do facto de ser um processo de baixa temperatura. A grande desvantagem do processo sol-gel (convencional) é não permitir, numa única deposição, camadas espessas (espessuras superiores a um micrometro) sem o aparecimento de fracturas. Este problema é contornado por um processo iterativo de deposições sucessivas seguidas de tratamentos térmicos rápidos ("Rapid Thermal Annealing" ou RTA)[9, 10]. Todos estes processos de deposição de sílica são finalizados por uma fase de consolidação a alta temperatura, tipicamente da ordem de 1000ºC. Por outro lado, a definição de estruturas em sílica é realizada por um processo fotolitográfico UV convencional, seguido de RIE ("Reactive Ion Etching")[10]; este último é um processo dispendioso e demorado.

A introdução, via sol-gel (híbrido), de grupos orgânicos na matriz de sílica permite modificar as propriedades mecânicas, por relaxação da estrutura da componente inorgânica, possibilitando camadas de material orgânico/inorgânico ou híbrido com alguns micrometros de espessura, numa única deposição[11-13]. Devido à presença de componentes orgânicos, a temperatura de processamento térmico é consideravelmente reduzida (para valores inferiores a 200ºC), comparada com a temperatura requerida para a sílica puramente inorgânica. Especial interesse merece a modificação orgânica a nível molecular; a ligação química de um grupo orgânico na molécula do precursor de sílica permite reduzir a conectividade da rede, tornando-a estruturalmente mais flexível. Uma grande vantagem adicional deste tipo de material pode ser conseguida devido à presença de uma componente orgânica fotopolimerizável[14, 15]. Esta propriedade permite um método simples, rápido e de baixo custo para a fabricação de estruturas, em particular guias de onda em canal, sem recorrer a RIE.

O precursor híbrido metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) tem sido utilizado em vários trabalhos publicados para a fabricação de dipositivos ópticos integrados[16-30].

Esta dissertação descreve o trabalho desenvolvido tendo em vista os seguintes objectivos:

- Depositar, pelo processo sol-gel híbrido, camadas (com alguns micrometros) de sílica organicamente modificada, dopadas com óxido de zircónio, para a fabricação de guias de onda planares; para isso, foi necessário desenvolver uma solução estável utilizando o precursor MAPTMS.
- Depositar camadas espessas de sílica organicamente modificada, não dopadas, para a fabricação de superestratos.
- Fabricar guias de onda em canal com superestratos.

O capítulo 2 faz uma revisão geral da Óptica Integrada, introduzindo a terminologia, os conceitos básicos e o tratamento teórico da propagação óptica em guias de onda planares (2D) e em canal (3D); é feita uma revisão geral sobre os materiais e tecnologias utilizadas na Óptica Integrada, assim como os vários tipos de dispositivos existentes.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão sobre o processo sol-gel híbrido, desde a descrição das reacções químicas e da influência de alguns parâmetros envolvidos na preparação da solução, até aos aspectos que se relacionam com a fabricação de estruturas em materiais híbridos fotopolimerizáveis, incluindo técnicas de deposição, processo fotolitográfico e tratamentos térmicos.

O capítulo 4 faz referência a algumas técnicas geralmente utilizadas para a caracterização de materiais produzidos por sol-gel, debruçando-se especialmente, com mais pormenor, sobre as técnicas de caracterização óptica de guias de onda, algumas das quais foram utilizadas no trabalho.

O capítulo 5 descreve a actividade desenvolvida para a preparação de uma solução sol-gel que permite depositar filmes espessos de sílica organicamente modificada, ou sílica híbrida, dopada com óxido de zircónio. É demonstrada a fabricação de guias de onda planares.

O capítulo 6 descreve o trabalho desenvolvido para a deposição de camadas de sílica híbrida não dopadas para a fabricação de superestratos. É demonstrada a fabricação de guias em canal com superestratos.

Por fim, no capítulo 7, são apresentas as conclusões deste trabalho, e avançadas sugestões para um trabalho futuro de optimização da tecnologia sol-gel híbrido demonstrada, que permita explorar o seu grande potencial para a fabricação de dispositivos ópticos integrados.

CAPÍTULO 2

Óptica Integrada

2.1 Introdução

O termo Óptica Integrada foi introduzido em 1969 por Miller[1], ao propor um receptor óptico em miniatura através da integração de guias de onda com um detector óptico, um amplificador e uma fonte óptica num único substrato. O desempenho de funções de processamento de sinais ópticos por componentes ópticos integrados oferece várias vantagens sobre o uso de componentes discretos convencionais, tais como potencial melhor desempenho, maior resistência e maneabilidade, e principalmente menor custo através da produção em massa.

Os dispositivos resultantes da Óptica Integrada dividem-se em duas classes gerais relativamente ao tipo de integração. Os dispositivos gerados por integração monolítica são fabricados a partir de um único material com as características adequadas à função para a qual são concebidos. Estes dispositivos têm uma grande vantagem por serem menos sensíveis às perturbações externas, como variações de temperatura ou vibrações mecânicas. Por outro lado, os dispositivos resultantes de integração híbrida são compostos por vários blocos funcionais, fabricados com diferentes materiais, instalados numa plataforma comum. Estes dispositivos apareceram para compensar a falta de um material com um conjunto de propriedades que permitisse a execução das diversas funções ópticas.

A figura 2.1 ilustra o conceito básico da integração híbrida optoelectrónica (integração de funções ópticas e electrónicas num único substrato), que permite obter sistemas complexos num único substrato.

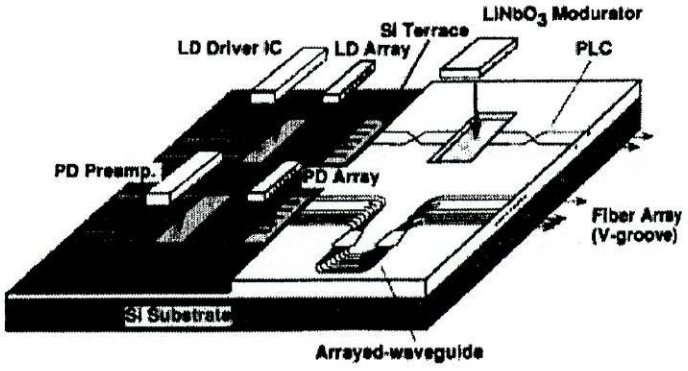


Figura 2.1 – Exemplo de integração híbrida optoelectrónica[2].

Os guias de onda ópticos são os componentes mais elementares em Óptica Integrada, constituindo a base de dispositivos mais complexos. Permitem confinar e conduzir a radiação electromagnética de um ponto do circuito óptico para outro, e portanto o sistema material que os constitui deve permitir a propagação com um mínimo de perdas (por absorção e difusão). Os guias de onda são produzidos em múltiplas configurações, na maior parte dos casos como consequência do material e do método de fabricação seleccionado. Vários tipos de guias de onda, classificados em termos de geometria e distribuição transversal (perfil) do índice de refracção, são apresentados resumidamente na tabela 2.1. Quanto ao perfil do índice de refracção, os guias de onda podem ser classificados como uniformes (perfil de índice em degrau) e não uniformes (perfil de índice gradual). Em ambos os casos, o índice de refracção da zona de guiagem (núcleo) é superior ao índice de refracção dos meios envolventes. Os guias podem também ser classificados quanto à sua geometria: o mais simples é o guia planar, que confina a potência óptica apenas numa direcção perpendicular à direcção de propagação. Contudo, o guia em canal é o mais usado em dispositivos reais, e em diferentes configurações, por apresentar confinamento de potência óptica no plano perpendicular à direcção de propagação. Os guias de onda com perfil de índice de refracção em degrau são os produzidos pela técnica abordada neste trabalho, e portanto serão analisados com mais detalhe.

Têm sido utilizados vários materiais com afinidades próprias para desempenhar determinadas funções; por exemplo, os semicondutores compostos III-V são apropriados para fontes ópticas com alimentação electrónica (díodos laser e LEDs); o Niobato de Lítio apresenta coeficientes electro-ópticos (e acusto-ópticos) significativos que o tornam num material apropriado para comutadores e moduladores electro-ópticos; os polímeros

constituem uma classe muito vasta de materiais orgânicos apropriados à realização de dispositivos, quer passivos quer activos; o vidro, e nomeadamente a sílica, é um material importante para fabricar dispositivos com baixas perdas de propagação e de acoplamento com fibras ópticas, as quais são fabricadas com o mesmo material. Várias tecnologias do vidro foram desenvolvidas, entre as quais se destaca a tecnologia sol-gel, por demonstrar grandes potencialidades para a fabricação de dispositivos em Óptica Integrada a partir da síntese de novos materiais (orgânicos-inorgânicos ou híbridos) com propriedades mais abrangentes, sem recorrer a tecnologias demasiado sofisticadas, permitindo baixo custo de produção quando comparado com outras tecnologias alternativas[3, 4].

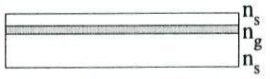
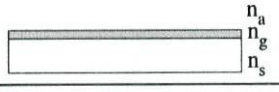
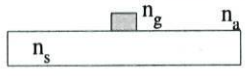
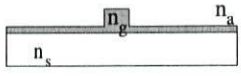
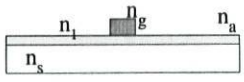
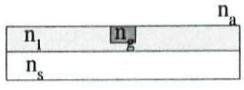
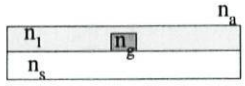
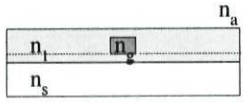
Perfil do índice de refracção	Uniforme	Em degrau ("step-index")
	Não-uniforme	Gradual ("graded-index")
Geometria	Planar	Simétrico 
		Assimétrico 
	Canal	"raised-strip" 
		"rigde-guide" 
		"Loaded" 
		"Embedded" 
		"buried" 
		"buried" simétrico 

Tabela 2.1 – Classificação de guias de onda em termos de distribuição do índice de refracção e geometria.

2.2 Guias de Onda Planares (2D)

2.2.1 Guia de onda planar uniforme (perfil de índice de refracção em degrau)

Um guia de onda planar uniforme consiste numa camada dieléctrica de espessura d e índice de refracção n_g, entre outras duas camadas de índices de refracção menores n_a e n_s (figura 2.2). As camadas com índice de refracção n_s, n_g, n_a têm a designação de substrato, núcleo e superestrato, respectivamente. Em geral, os índices de refracção do substrato e do superestrato (muitas vezes é o ar) são diferentes, e portanto o guia é assimétrico; no caso de serem iguais, o guia planar é simétrico.

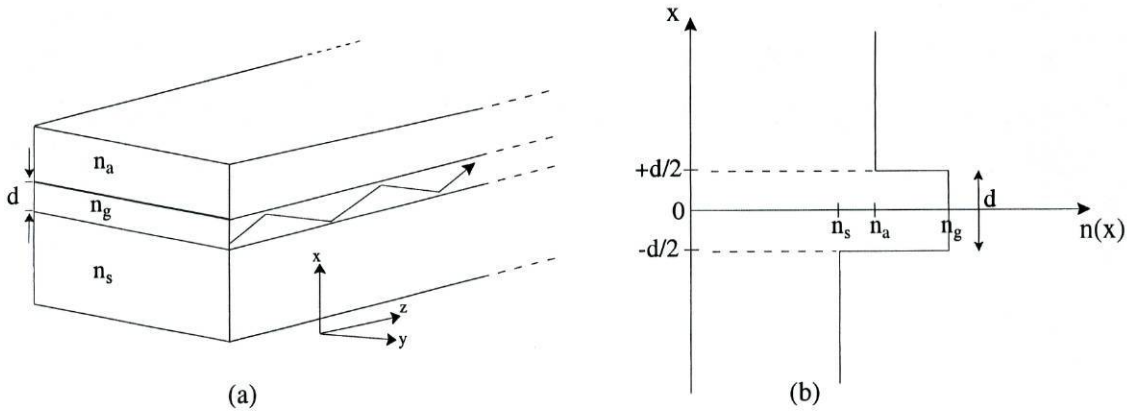


Figura 2.2 – (a) Guia de onda planar uniforme; (b) distribuição transversal do índice de refracção para um guia planar uniforme assimétrico.

As características de propagação da luz em guias de onda planares dieléctricos podem ser analisadas segundo os conceitos da Óptica Geométrica, ou através da aplicação da Teoria Electromagnética. Na aproximação da Óptica Geométrica, o percurso dos raios é determinado tendo em conta o princípio da reflexão (e refracção) de um raio de luz entre duas interfaces, enquanto que a aplicação da Teoria Electromagnética passa pela resolução das equações de Maxwell para as condições de propagação no guia de onda, tais como o seu perfil de índice e a frequência da radiação. Desta forma, chega-se a um número finito de soluções discretas que permitem afirmar que a luz, ao percorrer um guia de onda invariante longitudinalmente se propaga em configurações de campo bem definidas, os modos guiados de propagação.

A partir do estudo da propagação dos vários modos num guia de onda planar, é possível dimensionar a estrutura pretendida com base nos valores dos índices de refracção, espessura e comprimento de onda de funcionamento desejados.

Para que um raio óptico (modo guiado) se propague num núcleo de espessura d segundo a direcção z, figura 2.3, terá de sofrer reflexão total em ambas as interfaces que definem o núcleo do guia, ou seja, o ângulo de propagação (definido em relação à normal nas interfaces) terá que ser superior a qualquer dos ângulos críticos definidos para a estrutura (um para cada interface, no caso de n_a ser diferente de n_s):

- $\theta > \theta_c^1 = arcsen\left(\frac{n_s}{n_g}\right)$, para a interface núcleo-substrato.

- $\theta > \theta_c^2 = arcsen\left(\frac{n_a}{n_g}\right)$, para a interface núcleo-superestrato.

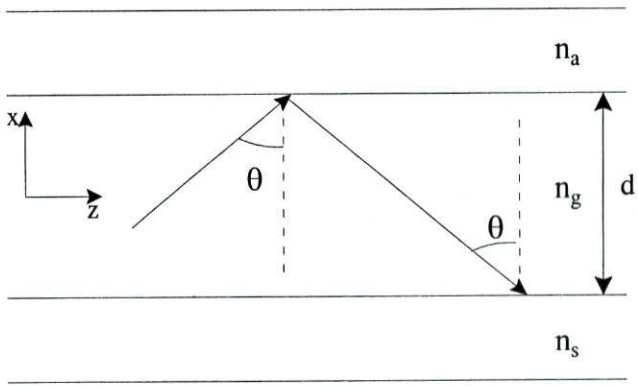


Figura 2.3 – Propagação de um raio óptico num guia de onda planar na condição de reflexão interna total nas duas interfaces (núcleo-substrato e núcleo-superestrato).

Se alguma das condições anteriores não for satisfeita, o raio, além da reflexão, sofre também refracção e, consequentemente, a potência óptica perde-se para o exterior, ao longo da propagação. Assim, consoante o valor do ângulo de incidência θ, podem ocorrer três situações distintas relativamente à propagação dos modos:

a) Se θ for superior a ambos os ângulos críticos θ_c^1 e θ_c^2 para a reflexão total correspondentes a cada interface, então a luz propaga-se no guia, tratando-se assim de um *modo guiado* ou *modo de propagação* (figura 2.4 (a)).

b) Nos casos em que $\theta_c^1 < \theta < \theta_c^2$ e $\theta < \theta_c^1, \theta_c^2$, o raio óptico sofre refracção na(s) interface(s) e por isso estaremos perante um modo de radiação. Na situação em que $\theta_c^1 < \theta < \theta_c^2$, o raio sofre refracção apenas na interface núcleo-substrato e, por isso, o modo

tem a designação de *modo do substrato* (figura 2.4 (b)). Na situação em que $\theta < \theta_c^1, \theta_c^2$, o raio óptico sofre refracção em ambas as interfaces (núcleo-substrato e núcleo-superestrato) dando origem a um *modo do substrato+ superestrato* (figura 2.4 (c)).

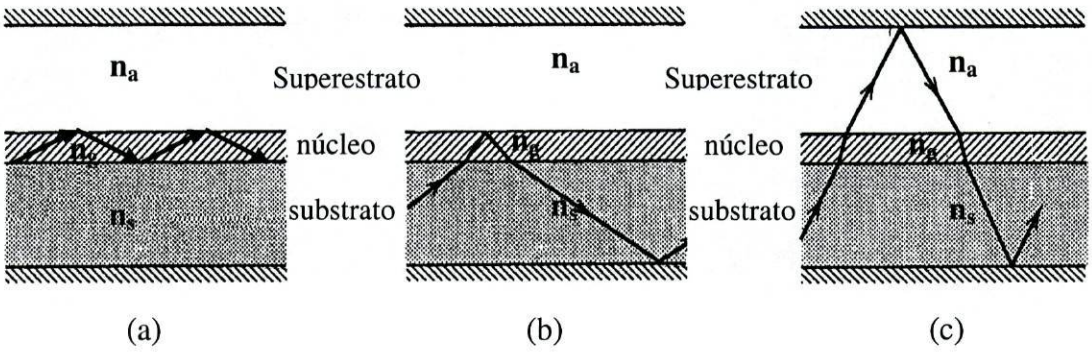


Figura 2.4 – Modos de propagação da radiação num guia planar assimétrico: (a) modo guiado; (b) modo do substrato; (c) modo do substrato + superestrato[5].

No entanto, a aproximação da Óptica Geométrica não prevê a existência de soluções em número finito para os modos guiados, correspondentes a valores discretos para o ângulo de incidência nas interfaces. O tratamento correcto do guia planar deverá ser feito através da Teoria Electromagnética, usando as equações de Maxwell.

Para um meio dieléctrico isotrópico e linear, homogéneo, sem perdas, e não-magnético, as equações de Maxwell, são dadas por

$$\nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \tag{2.1}$$

$$\nabla \times \vec{H} = \varepsilon_0 n^2 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{2.2}$$

onde ε_0 e μ_0 são a permitividade eléctrica e permeabilidade magnética, respectivamente, no vazio, e n é o índice de refracção do meio onde as equações são aplicadas.

São admitidas soluções na forma de ondas harmónicas propagando-se ao longo da direcção z, com constante de propagação β e frequência ω, representadas por:

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(x,y) \cdot exp\left[i(\omega t - \beta z)\right] \quad e \quad \vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}(x,y) \cdot exp\left[i(\omega t - \beta z)\right] \tag{2.3}$$

Num guia planar, os campos são independentes de y (confinamento em x). Sabendo que $\partial/\partial t = i\omega$, $\partial/\partial z = -i\beta$ e $\partial/\partial y = 0$, as equações de Maxwell dão origem a dois tipos de modos com estados de polarização diversos[5]. Os modos do tipo TE têm componentes E_y, H_x e H_z; os modos TM possuem componentes H_y, E_x e E_z. Estas componentes são obtidas resolvendo os sistemas seguintes:

Modos TE

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + \left(k_0^2 n^2 - \beta^2\right) E_y = 0 \qquad (2.4)$$

$$\begin{cases} H_x = -\dfrac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \\ H_z = -\dfrac{1}{i\omega\mu_0}\dfrac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases} \qquad (2.5)$$

Modos TM

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + \left(k_0^2 n^2 - \beta^2\right) H_y = 0 \qquad (2.6)$$

$$\begin{cases} E_x = -\dfrac{\beta}{\omega\varepsilon_0 n^2} H_y \\ E_z = -\dfrac{1}{i\omega\varepsilon_0 n^2}\dfrac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \qquad (2.7)$$

com $k_0 = 2\pi/\lambda_0 = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$. Usando a soluções para o campo e aplicando as condições fronteira nas interfaces $x = d/2$ e $x = -d/2$, determina-se a relação de dispersão e, assim, as características de propagação dos modos TE e TM.

Soluções da forma

$$\begin{cases} E_y = E_a \, exp\left[-\gamma_a\left(x - d/2\right)\right], & x > 0 \text{ (superestrato)} \\ E_y = E_g \, cos\left(k_x x + \phi_a\right), & |x| \le d/2 \text{ (núcleo)} \\ E_y = E_s \, exp\left[\gamma_s\left(x + d/2\right)\right], & x < -d/2 \text{ (substrato)} \end{cases} \qquad (2.8)$$

correspondem a modos guiados TE, em que:

$$\gamma_a = k_0\sqrt{n_{eff}^2 - n_a^2}\,,\; k_x = k_0\sqrt{n_g^2 - n_{eff}^2}\,,\; \gamma_s = k_0\sqrt{n_{eff}^2 - n_s^2} \qquad (2.9)$$

e n_{eff} é o índice efectivo, definido por $n_{eff} = \beta/k_0$; ϕ_a é uma constante ligada à assimetria da estrutura. Aplicando a condição de continuidade às componentes tangenciais de $\vec{E}\left(E_y\right)$ e $\vec{H}\left(H_z\right)$ nas interfaces $x = \pm d/2$, e eliminando os coeficientes arbitrários, resulta:

$$2k_x d - \phi_a^{TE} - \phi_s^{TE} = 2m\pi \quad m = 0,1,\ldots \tag{2.10}$$

em que

$$\phi_a^{TE} = 2\tan^{-1}\left(\frac{\gamma_a}{k_x}\right) \tag{2.11}$$

$$\phi_s^{TE} = 2\tan^{-1}\left(\frac{\gamma_s}{k_x}\right) \tag{2.12}$$

Esta é a *equação característica* ou de *valores próprios*, sendo o inteiro m a ordem do modo. A solução pode ser obtida graficamente ou numericamente, expressando todas as quantidades, d, n_s, n_g, n_a, e assim o índice efectivo n_{eff} é extraído para cada modo possivelmente guiado. Atendendo às relações entre k_x, γ_a, γ_s, β e ω, interpreta-se a equação característica como uma relação de dispersão $\beta(\omega)$, para cada modo m.

Para obter o gráfico que representa a relação de dispersão para cada modo, a equação característica deve ser resolvida numericamente para um número apreciável de frequências. Para que o resultado do cálculo numérico seja aplicável a qualquer guia planar, é útil combinar os parâmetros do guia em parâmetros normalizados[5]. A frequência normalizada V, a constante de propagação normalizada b^{TE} (relacionada com o índice efectivo n_{eff}), e o parâmetro de assimetria normalizado do guia a^{TE} são definidos, respectivamente, por:

$$V = k_0 d\sqrt{n_g^2 - n_s^2} \tag{2.13}$$

$$b^{TE} = \left(n_{eff}^2 - n_s^2\right)/\left(n_g^2 - n_s^2\right) \tag{2.14}$$

$$a^{TE} = \left(n_s^2 - n_a^2\right)/\left(n_g^2 - n_s^2\right) \tag{2.15}$$

e a relação de dispersão normalizada para modos guiados TE pode ser escrita da seguinte forma[2]:

$$V\sqrt{1-b} = m\pi + \tan^{-1}\sqrt{\frac{b^{TE}}{1-b^{TE}}} + \tan^{-1}\sqrt{\frac{b^{TE}+a^{TE}}{1-b^{TE}}} \tag{2.16}$$

em que m é um número inteiro (ordem do modo, designado por TE_m).

Para uma estrutura particular (conhecidos os índices de refracção e a espessura do núcleo), os índices efectivos dos modos guiados podem ser calculados usando a relação de dispersão normalizada, obtendo-se um conjunto de valores discretos para n_{eff} no intervalo $n_s < n_{eff} < n_g$.

Na figura 2.5 estão representadas soluções numéricas para os três primeiros modos TE e para vários valores do parâmetro de assimetria.

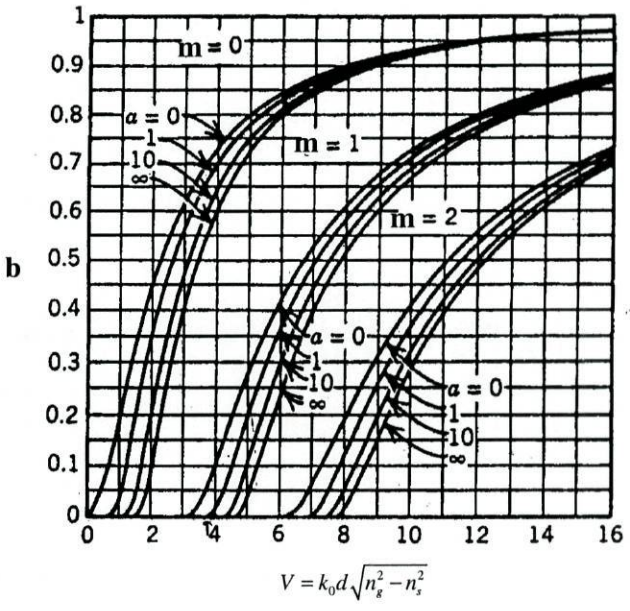


Figura 2.5 – Representação gráfica da constante de propagação normalizada b em função da frequência normalizada V; diagrama de dispersão normalizada para os três primeiros modos e para vários valores do parâmetro de assimetria[5].

Cada modo guiado TE atinge a situação de corte quando o índice efectivo correspondente se torna igual ao índice de refracção do substrato, $n_{eff} = n_s \ (b = 0)$. A partir da equação 2.16, pode-se determinar a frequência normalizada de corte, V_m, para o modo TE_m como sendo:

$$V_m = V_0 + m\pi, \quad m = 0,1,\ldots \tag{2.17}$$

com

$$V_0 = \tan^{-1}\sqrt{a^{TE}} \tag{2.18}$$

em que V_0 é a frequência normalizada de corte para o modo fundamental TE_0.

No caso particular de guias simétricos ($n_a = n_s$), $V_0 = 0$, o que corresponde a d=0; isto quer dizer que o modo fundamental é sempre guiado em guias simétricos, independentemente da espessura da zona de guiagem (núcleo).

Uma análise semelhante pode ser feita para os modos TM, com a componente H_y dos modos guiados descrita por expressões análogas às que foram usadas para a componente E_y dos modos TE:

$$\begin{cases} H_y = H_a \exp\left[-\gamma_a \left(x - d/2\right)\right], & x > d/2 \quad \text{(superestrato)} \\ H_y = H_g \cos\left(-\gamma_a x + \phi'_a\right), & |x| \le d/2 \quad \text{(núcleo)} \\ H_y = H_s \exp\left[\gamma_s \left(x + d/2\right)\right], & x < -d/2 \quad \text{(substrato)} \end{cases} \tag{2.19}$$

e

$$\begin{cases} E_x = \dfrac{\beta}{\omega \varepsilon_0 n^2} H_y \\ E_z = \dfrac{1}{i\omega \varepsilon_0 n^2} \dfrac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \tag{2.20}$$

A relação de dispersão para os modos TM toma uma forma semelhante à obtida para os modos TE:

$$2k_x d - \phi_a^{TM} - \phi_s^{TM} = 2m\pi, \quad m = 0,1,\ldots \tag{2.21}$$

em que

$$\phi_a^{TM} = 2\tan^{-1}\left(n_g^2 \gamma_a / n_a^2 k_x\right) \tag{2.22}$$

$$\phi_s^{TM} = 2\tan^{-1}\left(n_g^2 \gamma_s / n_s^2 k_x\right) \tag{2.23}$$

Usando os parâmetros normalizados

$$b^{TM} = \left(\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_s^2}\right)\left(\frac{n_g}{n_s q_s}\right)^2 \tag{2.24}$$

$$q_s = \left(\frac{n_{eff}}{n_g}\right)^2 + \left(\frac{n_{eff}}{n_s}\right)^2 - 1 \tag{2.25}$$

$$a^{TM} = \left(\frac{n_g}{n_a}\right)^4 \left(\frac{n_s^2 - n_a^2}{n_g^2 - n_s^2}\right) \tag{2.26}$$

a relação de dispersão normalizada toma a forma[2]

$$V\left[\sqrt{q_s}\left(\frac{n_g}{n_a}\right)\right]\cdot\sqrt{1-b^{TM}} = m\pi + \tan^{-1}\sqrt{\frac{b^{TM}}{1-b^{TM}}} + \tan^{-1}\sqrt{\frac{b^{TM} + a^{TM}\left(1-b^{TM}\cdot C\right)}{1-b^{TM}}} \tag{2.27}$$

onde C é dado por

$$C = \left[1-\left(\frac{n_s}{n_g}\right)^2\right]\left[1-\left(\frac{n_a}{n_g}\right)^2\right] \tag{2.28}$$

Em condições de "guiagem fraca", isto é, para baixo contraste de índice de refracção, $\left(\left(n_g - n_s\right)/n_s\right) \ll 1$, $b^{TM} \approx b^{TE}$ porque $q_s\left(n_s/n_g\right) \approx 1$ e $C \approx 0$. Os diagramas de dispersão dos modos TE obtidos e representados na figura 2.5 podem, portanto, ser usados para os modos TM, substituindo o parâmetro a^{TE} por a^{TM}.

2.2.2 Guia de onda planar não-uniforme (perfil de índice de refracção gradual)

Os guias de onda com distribuição de índice de refracção gradual são característicos de técnicas de fabricação por difusão. O núcleo destes guias apresenta, em geral, um índice de refracção que diminui gradualmente com a profundidade até atingir o valor do índice de refracção do substrato, como se pode observar na figura 2.6.

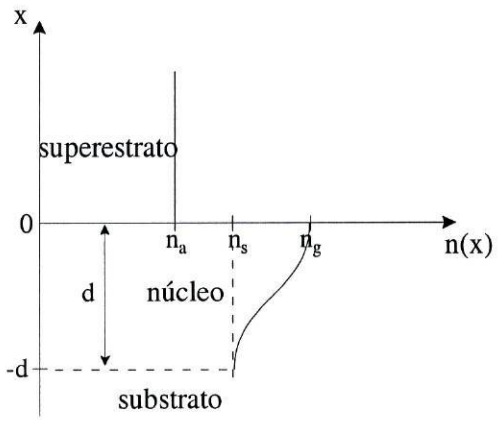


Figura 2.6 – Representação gráfica de um perfil de índice de refracção gradual para um guia não-uniforme.

A análise deste tipo de guias é feita por métodos aproximados, sendo o método WKB[6] o mais habitual.

Neste trabalho, e tendo em conta a tecnologia de fabricação adoptada (sol-gel híbrido), o perfil de índice de refracção deverá ser muito aproximadamente em degrau.

2.3 Guias em Canal (3D)

2.3.1 Guia em canal uniforme

Nesta secção, são analisados guias de onda em canal com perfil de índice de refracção em degrau. Na figura 2.7 está representado um guia tridimensional uniforme com superestrato, do tipo de guias produzido e apresentado neste trabalho.

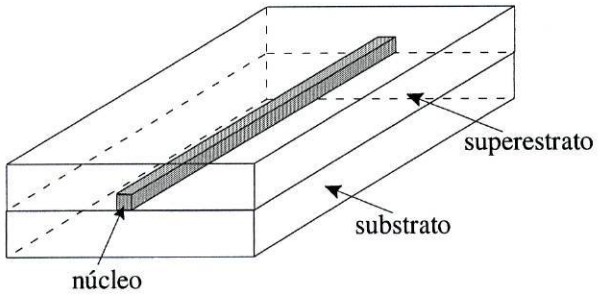


Figura 2.7 – Representação esquemática de um guia de onda em canal (3D) com superestrato.

Para os guias de onda tridimensionais não há soluções analíticas exactas para os modos guiados. A sua análise recorre, geralmente, a técnicas analíticas aproximadas ou a técnicas numéricas, uma das quais é o método dos índices efectivos[5] descrito a seguir.

O método dos índices efectivos permite determinar as constantes de propagação dos modos das estruturas tridimensionais, reduzindo-as a duas estruturas bidimensionais. No caso de guias rectangulares (figura 2.7), a determinação das constantes de propagação dos modos, a cada qual corresponde um índice efectivo, é feita considerando estruturas planares "equivalentes" que são descritas com o mesmo formalismo apresentado na secção anterior. O procedimento do método está esquematicamente descrito na figura 2.8 para um guia rectangular geral.

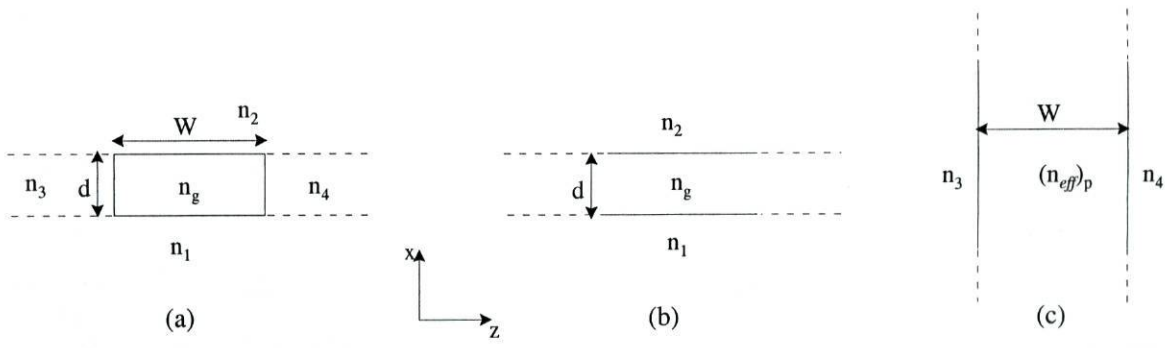


Figura 2.8 – Representação esquemática do método dos índices efectivos.

O guia em canal, exibido na figura 2.8 (a), é decomposto em dois guias planares, como mostram as figuras 2.8 (b) e 2.8 (c). O método é aplicado, num primeiro passo, considerando que a largura W do guia é infinita, e o guia planar resultante é analisado. Daí resulta um conjunto discreto de índices efectivos $\left(n_{eff}\right)_p$ para os modos dessa estrutura planar. O mesmo procedimento é aplicado na direcção perpendicular; assumindo que d é infinito, e a estrutura ortogonal é analisada, atribuindo para o índice de refracção da zona de guiagem o valor dos índices efectivos dos modos guiados obtidos na análise da estrutura anterior, e mantendo os valores dos índices de refracção das camadas envolventes.

Na análise da estrutura planar da figura 2.8 (b), é calculado o valor da frequência normalizada

$$V = k_0 d\sqrt{n_g^2 - n_1^2} \tag{2.29}$$

e o parâmetro normalizado de assimetria a^{TE} ou a^{TM}. Usando as curvas de dispersão normalizadas dos modos TE, obtemos uma solução para o parâmetro normalizado b_p^{TE}, para cada modo TE_p, onde b_p^{TE} é definido por

UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
BIBLIOTECA

$$b_p^{TE} = \frac{\left[\left(n_{eff}\right)_p^2 - n_1^2\right]}{\left(n_g^2 - n_1^2\right)} \tag{2.30}$$

A cada valor de b_p^{TE} corresponde um índice de refracção efectivo $\left(n_{eff}\right)_p$.

Na análise da estrutura da figura 2.8 (c), é efectuado um novo cálculo para a frequência normalizada de acordo com os novos parâmetros do guia:

$$V' = k_0 \mathrm{W} \sqrt{\left(n_{eff}\right)_p^2 - n_3^2} \tag{2.31}$$

Enquanto que para a estrutura da figura 2.8 (b) foi usado o diagrama de dispersão para os modos TE, para a estrutura da figura 2.8 (c) deve ser usado o diagrama de dispersão dos modos TM e, através do parâmetro de assimetria a^{TM}, determina-se o conjunto de valores correspondentes a b'_{pq} que está relacionado com $\left(n'_{eff}\right)_{pq}$ através da expressão

$$b'_{pq} = \frac{\left[\left(n'_{eff}\right)_{pq}^2 - n_3^2\right]}{\left[\left(n_{eff}\right)_p^2 - n_3^2\right]} \tag{2.32}$$

Deste modo, resulta uma família de modos EH_{pq} com campo eléctrico na direcção de y, onde p e q designam as ordens dos modos para os guias planares da figura 2.8 (b) e (c), respectivamente. A família de modos HE_{pq} pode ser encontrada de modo análogo, com o campo H na direcção de y. No caso em que a diferença entre os índices de refracção do núcleo e dos meios que o envolvem é pequena, a relação de dispersão é a mesma para ambos os estados de polarização, resultando em duas famílias TE e TM representadas respectivamente por E_{pq} e H_{pq}. A figura 2.9 ilustra o perfil da distribuição espacial de campo e de intensidade de alguns modos, para um determinado tipo de guia de onda tridimensional.

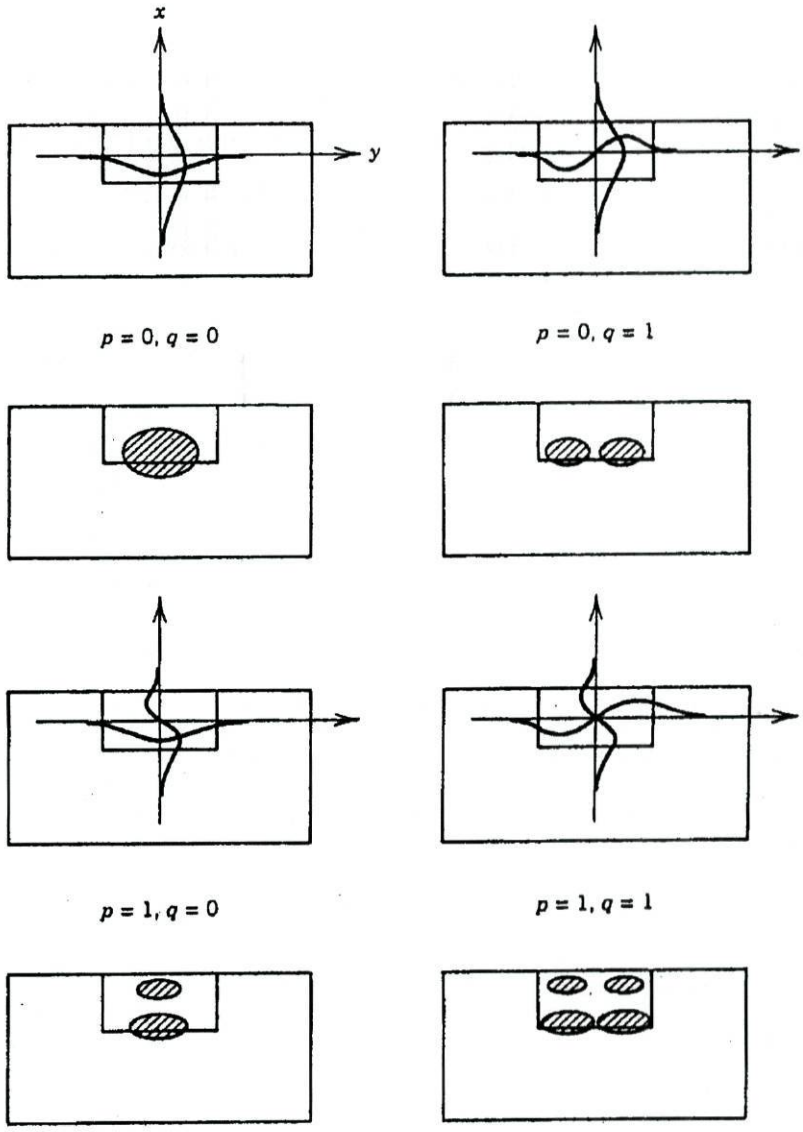


Figura 2.9 – Perfis da distribuição espacial de campo e de intensidade para alguns modos de um guia em canal tipo "embedded"[5].

Em geral, existe uma diferença entre os índices de refracção efectivos dos modos TE e TM, principalmente nos guias em que há um contraste relevante de índices entre o núcleo do guia e o meio envolvente. Como se pode concluir da análise anterior, essa variação de índices efectivos resulta da diferença entre os diagramas de dispersão entre os modos TE e TM de guias planares e denomina-se birrefringência modal, $\partial n = \left(n_{eff}\right)_{pq}^{TM} - \left(n_{eff}\right)_{pq}^{TE}$. Este fenómeno manifesta-se através de uma diferença de fase entre os modos excitados correspondentes aos dois estados de polarização. A birrefringência em guias de onda atenua-se com a diminuição do contraste entre os índices de refracção das diversas camadas, e é desprezável para guias com baixo contraste de índice e geometria do núcleo simétrica.

Existem outros métodos de análise que podem ser implementados para obter soluções aproximadas, tais como o método de Marcatili[7], método das diferenças finitas[8], o método dos elementos finitos[9] e o método da decomposição de Fourier[10]. Soluções para as distribuições de amplitude dos campos modais, assim como para os correspondentes índices efectivos, podem ser obtidas com boa precisão mesmo no caso de grande contraste entre os índices de refracção do núcleo e do meio envolvente (aproximações vectoriais).

2.3.2 Mecanismos de perdas em guias de onda vítreos (atenuação óptica)[11]

A avaliação das perdas de propagação da luz num guia de onda permite definir a qualidade óptica do próprio guia como elemento transmissor. Factores intrínsecos, inerentes ao material, e factores extrínsecos, relacionados com defeitos e impurezas do material, bem como com desvios da geometria ideal, constituem dois tipos de causas para os mecanismos de perdas.

São três os mecanismos responsáveis pela atenuação óptica intrínseca num guia de onda vítreo:

- Perdas devidas à dispersão de Rayleigh, que resulta da interacção da luz com não-homogeneidades locais do material, como flutuações do índice de refracção em zonas cujas dimensões são pequenas comparadas com o comprimento de onda da luz, e são geradas por flutuações da composição ou da densidade do material à escala atómica ou molecular, e por separação de fases, como é exemplo a presença de poros. O coeficiente de atenuação devido à dispersão é inversamente proporcional a λ^4, e por isso torna-se importante nos comprimentos de onda menores. A dispersão de Rayleigh é responsável pelo limite inferior da atenuação intrínseca no vidro.

- Perdas por absorção de multifonão (limiar de absorção no infravermelho), que resultam dos harmónicos das frequências dos modos fundamentais de vibração da rede vítrea, as quais estão inversamente relacionadas com a massa dos átomos e a força das ligações. A importância destas perdas aumenta exponencialmente com λ, tornando-se relevantes para comprimentos de onda elevados.

- Perdas por absorção electrónica (limiar de Urbach), devidas a transições electrónicas, e que limitam a transparência do material para menores comprimentos de onda. A atenuação por este mecanismo decresce exponencialmente com λ.

A figura 2.10 representa graficamente a atenuação óptica intrínseca total de um vidro em função do comprimento de onda, resultante dos três mecanismos principais apresentados.

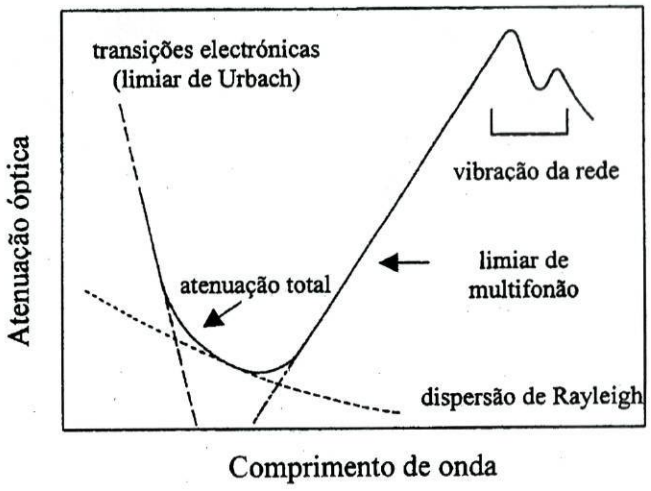


Figura 2.10 – Atenuação óptica intrínseca total e suas componentes[11].

Existem ainda outros mecanismos de perda óptica em guias de onda, devidos a factores extrínsecos, que são fundamentalmente:

- fenómenos de dispersão ou espalhamento da luz, causados por imperfeições da estrutura geométrica dos guias de onda, tais como rugosidade nas interfaces do guia, fissuras, defeitos, e pela presença de partículas, como pequenos cristais (cristalites). A figura 2.11 ilustra a presença dos principais factores responsáveis pela atenuação óptica extrínseca. Para partículas com dimensões da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação, a perda varia com λ^{-2} e denomina-se dispersão de *Mie*, enquanto que, para partículas maiores, se torna independente de λ (dispersão de *Tyndall*).

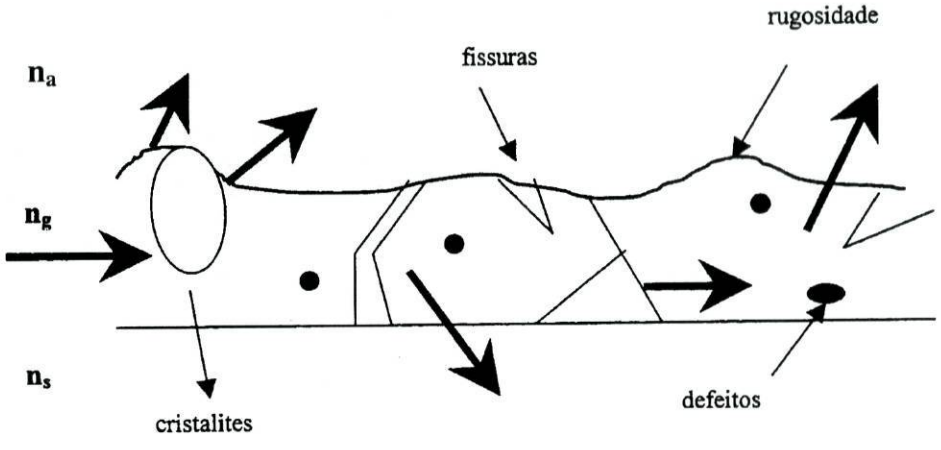


Figura 2.11 – Atenuação óptica extrínseca (mecanismos de perdas por dispersão)[11]

- A existência de grupos OH no material vítreo é responsável por uma banda de absorção intensa no comprimento de onda de 2.7 μm, com um 1º harmónico significativo a 1.4 μm. Na figura 2.12 representa-se a variação da atenuação numa fibra óptica de sílica em função do comprimento de onda; o pico de absorção a 1.4 μm, atingindo sensivelmente 20 dB/km, e a janela de 1.55 μm, com uma atenuação de 0.3 dB/km, fazem do grupo OH o principal responsável pela absorção da luz na zona de interesse das comunicações ópticas.

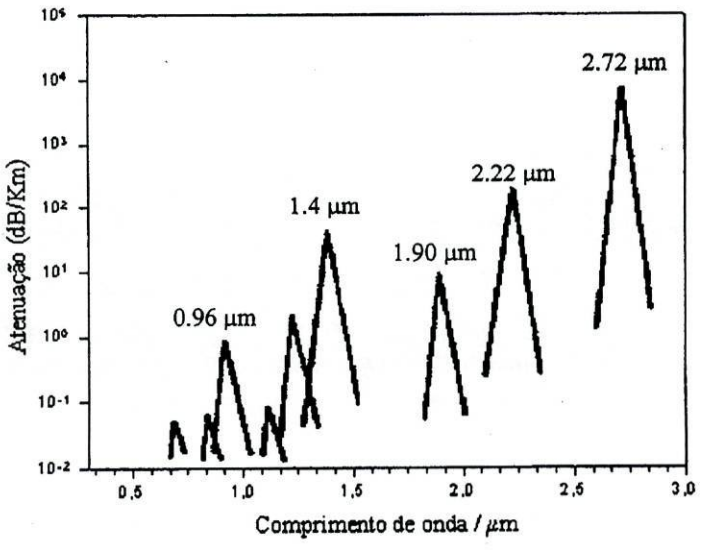


Figura 2.12 – Espectro de absorção do grupo OH em fibra de sílica[11].

2.4 Dispositivos Integrados: exemplos

Nas secções anteriores, foram referidos vários métodos que permitem calcular os modos próprios de estruturas invariantes na direcção de propagação (ou seja, em que o perfil de índice de refracção se mantém constante). No entanto, a maioria dos dispositivos ópticos integrados práticos são variantes nessa direcção, e portanto é necessária uma ferramenta matemática para o estudo da evolução dos campos ao longo da estrutura.

O "*Beam Propagation Method*" (BPM) é um método numérico que permite modelizar estruturas variantes segundo a direcção de propagação, geralmente numa aproximação e para variações de índice de refracção pequenas[12]. Na implementação mais convencional, a propagação num meio perturbado é tratada passo-a-passo, calculando a distribuição dos campos como uma propagação livre num meio homogéneo em índice (meio não-perturbado), entre planos separados de uma pequena distância. O efeito da perturbação do índice é introduzido através de uma modulação de fase do campo propagado, em cada

passo. A propagação num meio homogéneo é tratável recorrendo a transformações de Fourier (através de "*Fast Fourier Transform*", ou simplesmente FFT).

Um grande número de dispositivos têm sido modelizados e implementados, classificando-se em dispositivos passivos, dispositivos com controlo electro-óptico, acusto-óptico ou termo-óptico, dispositivos de amplificação óptica, e dispositivos não-lineares.

Os dispositivos passivos são aqueles cujo estrutura e funcionamento são pré-determinados no momento da fabricação, e portanto não são nominalmente modificados por factores externos. São exemplos de dispositivos passivos: divisores de potência 1×N, acopladores direccionais, redes de difracção periódicas ou redes de Bragg, dispositivos de multiplexagem de comprimento de onda (WDM), etc.

Os dispositivos com controlo electro-óptico, acusto-óptico ou termo-óptico são dispositivos reconfiguráveis por factores externos (por aplicação de campo eléctrico, ondas acústicas e efeitos térmicos, respectivamente). A função de transferência pode ser ajustada ou sintonizada por modificações locais das propriedades de propagação da luz guiada. A escolha de mecanismo de actuação específico apropriado depende directamente das características do material que constitui o dispositivo, assim como a largura de banda do mecanismo de controlo requerida para uma determinada aplicação. Dispositivos com controlo termo-óptico não oferecem grandes larguras de banda de modulação, uma vez que a transferência de calor é um processo lento. Os dispositivos que usam o efeito electro-óptico são, geralmente, mais rápidos; requerem materiais com grande coeficiente electro-óptico e com uma separação entre os eléctrodos (elementos que geram o campo eléctrico) muito pequena para possibilitar a aplicação de pequenas tensões ao longo de uma distância curta. Um modulador óptico é um exemplo de dispositivo com controlo externo.

Os dispositivos activos ou de amplificação têm capacidade de fornecer ganho óptico, e podem ser usados como amplificadores e lasers. Estes dispositivos obtêm-se, com a excepção dos semicondutores, dopando o material em que são fabricados com iões lantanídeos.

Os efeitos não-lineares, em dispositivos, são utilizados, geralmente, em comutadores ópticos cujo funcionamento depende da densidade de potência guiada. Em Óptica Integrada, e em guias monomodo, a densidade de potência da radiação pode ser muito grande, facilitando a realização de dispositivos recorrendo a estes efeitos.

2.5 Materiais e Microtecnologias de Processamento em Óptica Integrada

Como é sabido, há algum tempo que o silício foi considerado o material de eleição para a integração das diversas funções existentes em Electrónica. O desenvolvimento contínuo da tecnologia de processamento deste material para a Microelectrónica tem sido visível ao longo dos últimos anos e permitiu, por exemplo, a fabricação de microprocessadores (componente fundamental dos computadores) cada vez mais rápidos.

Para a integração monolítica de dispositivos ópticos, passivos e activos, é fundamental utilizar-se um material apropriado com as propriedades necessárias para a realização das diferentes funções ópticas. De facto, o ideal será dispor-se de um material que permita gerar e detectar luz nos comprimentos de onda 1,3 e 1,5 μm, revele baixas perdas de propagação e permita bom acoplamento a fibras ópticas, seja opticamente activo (fornecendo ganho para amplificação óptica), apresente coeficientes electro-ópticos, acusto-ópticos e outros relevantes para efeitos não-lineares, e por fim, se possível, seja compatível com o silício, permitindo a integração de funções ópticas e electrónicas numa única plataforma. É também importante que a tecnologia de processamento deste material, para a fabricação dos circuitos integrados optoelectrónicos, não seja excessivamente complexa e dispendiosa para ser industrialmente aplicável, produzindo dispositivos de baixo custo.

Uma vez que esse material não é conhecido, vários materiais que satisfazem apenas parcialmente esses requisitos têm sido investigados, alguns dos quais foram já usados no desenvolvimento de produtos comerciais, tais como os semicondutores III-V, o niobato de lítio ($LiNbO_3$), o próprio silício ("*silicon-on-insulator*", ou simplesmente *SOI*), os polímeros e o vidro[2, 13-19].

Semicondutores

Os semicondutores compostos III-V, baseados em GaAs, InP, AlGaAs e InGaAsP, são os únicos materiais que permitem a integração monolítica de funções optoelectrónicas e electrónicas com guias de onda ópticos. São principalmente usados na fabricação de fontes ópticas (díodos laser, LEDs) e detectores, mas moduladores de intensidade e de fase, assim como amplificadores ópticos, são igualmente relevantes[2]. Díodos laser, emitindo em vários comprimentos de onda, principalmente a 0.8, 1.3 e 1.5 μm, são os dispositivos optoelectrónicos com mais sucesso, e constituem ainda uma forte área de investigação. Os

grandes avanços resultam dos progressos da tecnologia de crescimento epitaxial (MBE – "*Molecular Beam Epitaxy*") e MOCVD ("*Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*"), capaz de produzir camadas destes materiais semicondutores com grande qualidade. No entanto, os guias de onda fabricados com estes materiais apresentam elevadas perdas de propagação; o índice de refracção destes materiais semicondutores é suficientemente grande (n~3.5) para introduzir perdas significativas de acoplamento com as fibras ópticas (n~1.5); a respectiva tecnologia de processamento é complexa e de elevado custo. Estas desvantagens abrem portas para a competitividade de outros materiais.

Cristais ópticos

Cristais ópticos (tais como o $LiNbO_3$, o tantalato de lítio ($LiTaO_3$) e o KTP ($KTiOPO_4$), entre outros, são muito utilizados, devido às suas propriedades físicas e químicas, na realização de componentes electro-ópticos, acusto-ópticos e não-lineares[13, 20]. No caso do $LiNbO_3$, a tecnologia de microfabricação está bem desenvolvida, sendo possível obter guias com pequenas perdas de propagação. Existem várias técnicas de fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$. Um dos processos consiste em usar-se um substrato de $LiNbO_3$, no qual são fabricados guias de onda por difusão térmica de protões. A difusão de titânio a temperatura elevada (entre 1000 e 1100°C) é a técnica mais utilizada, uma vez que conduz a guias com pequenas perdas de propagação (<0.5 dB/cm) sem degradar o coeficiente electro-óptico do substrato. É a técnica mais apropriada para a fabricação, já demonstrada, de amplificadores e laser integrados. O problema do $LiNbO_3$ é ser incompatível com os semicondutores, e portanto impossibilitar a integração híbrida de funções ópticas, optoelectrónicas e electrónicas. O índice de refracção é ainda elevado (~2.2) quando comparado com o das fibras ópticas e, portanto, dá origem a perdas significativas de acoplamento.

Polímeros

Os polímeros representam uma enorme classe de materiais orgânicos que tem vindo a merecer especial atenção dos investigadores, nos últimos anos, para aplicação em Óptica Integrada. Materiais poliméricos baseados nos acrilatos têm proporcionado baixas perdas de propagação: 0.02, 0.2 e 0.5 dB/cm nos comprimentos de onda de 840, 1300, 1550 nm, respectivamente[18, 21]. A absorção intrínseca presente neste tipo de polímeros deve-se principalmente às vibrações da ligação C-H. A modificação das moléculas por substituição destas ligações por ligações C-F permite reduzir as perdas por absorção para valores tão

baixos como 0.01, 0.03 e 0.07 dB/cm para comprimentos de onda de 840, 1300 e 1550 nm, respectivamente[18, 21]. Este tipo de materiais poliméricos exibe, também, propriedades adicionais importantes, tais como razoável estabilidade térmica e resistência à humidade, baixa dispersão, baixo nível de birrefringência, e grande flexibilidade mecânica. Estes materiais possuem um índice de refracção muito inferior ao dos semicondutores e do $LiNbO_3$ e, portanto, o acoplamento às fibras ópticas é efectuado com menores perdas.

Materiais poliméricos electro-ópticos têm sido, também, bastante explorados e optimizados, destacando três propriedades essenciais, que são a estabilidade térmica, o efeito electro-óptico e a transparência óptica. Grandes progressos têm sido obtidos nas duas primeiras, mas a última tem sido prejudicada. Tem-se verificado que os avanços realizados no sentido de maximizar o coeficiente electro-óptico têm degradado a transparência óptica do material polimérico[22].

Foram, também, identificados alguns polímeros com propriedades não-lineares de terceira ordem, permitindo efeitos fotorefractivos importantes em aplicações, por exemplo, de armazenamento holográfico de dados.

As estruturas tridimensionais de guiagem óptica podem ser definidas, nestes materiais, por várias técnicas já demonstradas: fotolitografia, escrita directa, ataque químico ("*reactive ion etching*") e moldagem[18, 21]. A fabricação por fotolitografia, com radiação ultra-violeta (UV), é a mais apropriada, sendo por vezes necessária a adição de catalisadores (fotoiniciadores) para iniciar a polimerização. As partes não expostas são facilmente removidas, à temperatura ambiente, com um solvente orgânico (metanol, por exemplo). Este processo necessita a fabricação de uma máscara com um padrão definido. A escrita directa tem vantagem quando se pretende definir estruturas em regiões restritas da amostra sem afectar as zonas envolventes.

Vidros[2]

Os vidros constituem materiais particularmente atractivos para a implementação de dispositivos passivos, activos e não-lineares de óptima qualidade devido às suas propriedades ópticas (intrínsecas ou modificadas por dopagem). A sua elevada transparência permite fabricar guias de onda com perdas mínimas, recorrendo a diversas tecnologias de fabricação. O material pode ser dopado com espécies activas (lantanídeos, por exemplo), oferecendo ganho óptico; o efeito termo-óptico pode ser utilizado para controlar determinadas funções, e efeitos ópticos não-lineares podem ser introduzidos.

Uma das grandes vantagens dos vidros, em particular da sílica/sílica dopada, é a compatibilidade com as fibras ópticas, permitindo acoplamento entre guia integrado e fibra com perdas muito reduzidas. No entanto, este material apresenta um coeficiente electro-óptico muito pequeno, tornando-o inadequado para dispositivos com funcionamento baseado nesse efeito.

Guias de onda em vidro podem ser fabricados por dois tipos básicos de tecnologia: difusão (troca de iões, oxidação térmica) e deposição ("*sputtering*", "*Chemical Vapour Deposition*" (CVD), "*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*" (PECVD), "*Flame Hydrolysis Deposition*" (FHD)[2] e, finalmente, pelo processo sol-gel, em que é utilizada a deposição por rotação ("*spin-coating*") ou por imersão ("*dip-coating*")[13].

A permuta de iões é um método usado para definir guias de onda, por permuta localizada de uma espécie iónica por outra, em substratos de vidro, tendo como resultado um aumento local do índice de refracção[23]. O processo é realizável a uma temperatura (200 - 400ºC) muito inferior à requerida para oxidação térmica de substratos de silício; esta última não é competitiva para a fabricação de dispositivos ópticos porque, para além de envolver temperaturas elevadas (superiores a 1000ºC), é um processo muito lento quando se pretende atingir espessuras adequadas de sílica de boa qualidade.

A tecnologia de sílica-sobre-silício tem suscitado interesse crescente[2]. O uso do silício como substrato oferece várias vantagens: devido ao estado avançado de desenvolvimento da tecnologia do silício (impulsionado pela indústria microelectrónica), as bolachas de silício são fabricadas com excelente qualidade cristalina a custo reduzido, fornecendo uma base mecânica robusta para a integração híbrida (de funções ópticas e electrónicas). Existe também a possibilidade de serem escavadas estruturas de precisão, denominadas "*V-grooves*", que são usadas para o suporte e alinhamento das fibras ópticas com os guias de onda. Técnicas como CVD, FHD, e sol-gel são as mais relevantes para a deposição de sílica e sílica dopada sobre substratos de silício.

A técnica CVD é um método de deposição de camadas finas de sílica/sílica dopada a partir de uma mistura de gases que contêm os elementos necessários para a formação do material. Um sistema convencional de CVD está representado esquematicamente na figura 2.13.

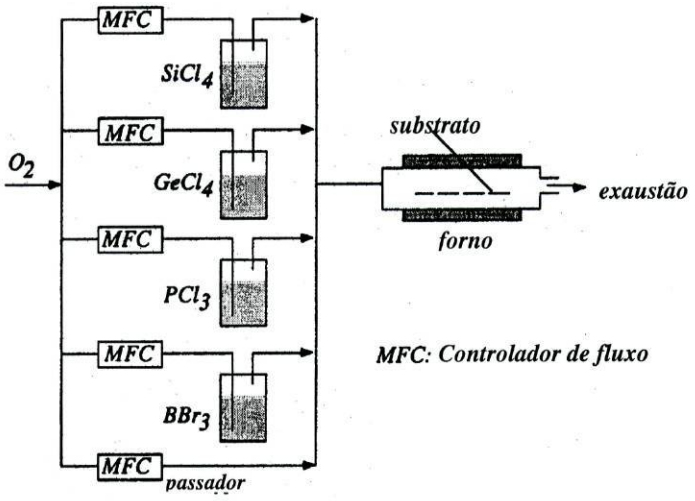


Figura 2.13 – Representação esquemática de um sistema convencional de CVD para a deposição de filmes de sílica/sílica dopada[2].

Os vapores dos reagentes são transportados por um fluxo de oxigénio para uma câmara onde as reacções e a deposição se concretizam num ambiente a alta temperatura, situada entre 900ºC a 1100ºC. Os produtos da reacção, assim como as espécies que não reagiram, são removidos por um sistema de exaustão. Taxas de deposição de 0.1 a 2.5 μm/min foram demonstradas com dopagens entre 0.2% a 0.8%, e espessuras até 36 μm sem fracturas. O PECVD é uma modificação da técnica anterior, e ocorre a uma temperatura mais baixa (800ºC) com uma taxa de deposição cerca de 40 nm/min. O material é, posteriormente, tratado termicamente a 1000ºC para o processo de densificação. Os guias de onda apresentam perdas de propagação entre 0.3 e 0.1 dB/cm. Os guias em canal necessários à generalidade dos dispositivos são formados por *dry-etching* com CHF_3.

A deposição de camadas de sílica/sílica dopada por *"Flame Hydrolysis"* é um processo em que são injectados precursores, na forma de mistura de tetracloreto de silício ($SiCl_4$) e tetracloretos de metais (XCl_4, em que X é um metal) num queimador, onde reagem de acordo com a seguinte equação:

$$XCl_n + H_2O \xrightarrow{calor} XOH + nHCl$$

em que X é Si, Ge, P, Ti ou B.

O $SiCl_4$ é o precursor que dá origem à matriz de sílica e, portanto, é fornecido em maiores quantidades, enquanto que os restantes precursores são utilizados e fornecidos de modo a ajustar o índice de refracção desejado.

A figura 2.14 mostra um esquema do equipamento para FHD:

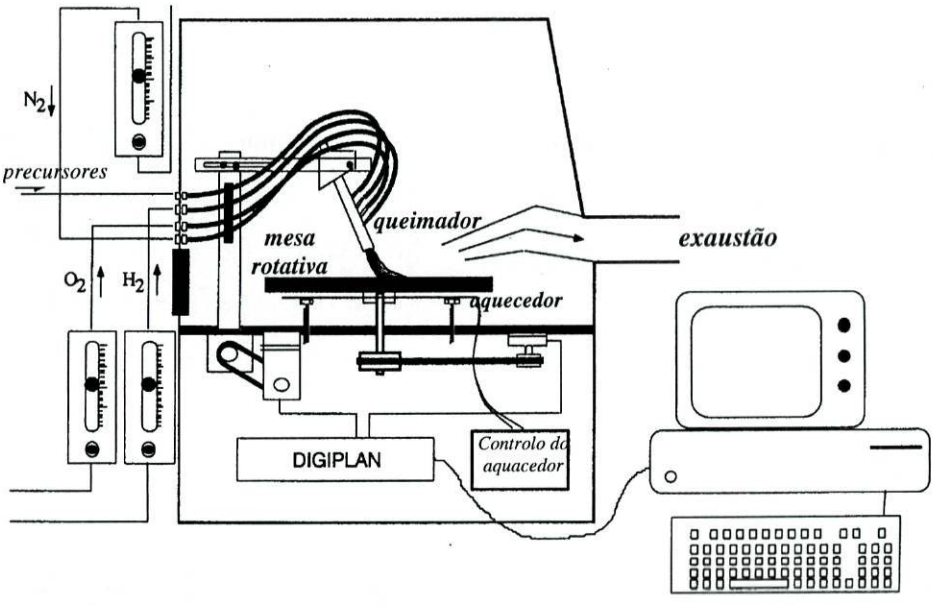


Figura 2.14 – Esquema de uma câmara de deposição de um sistema FHD[2].

No processo de deposição, são colocados vários substratos (bolachas de silício oxidadas) numa mesa rotativa, em cima da qual se encontra o queimador, efectuando movimentos lineares de translação. A camada de material poroso obtida é consolidada a temperaturas acima de 1350ºC num forno eléctrico, para produzir películas transparentes com espessuras que podem ir até 100 μm. Os guias de onda em canal são fabricados por combinação de processos litográficos e *Reactive Ion Etching (RIE)*. Esta tecnologia permitiu obter guias em canal, dopados com germânio, com perdas de propagação da ordem de 0.01 dB/cm[24].

O processo sol-gel é um método químico alternativo para a deposição de películas de sílica/sílica dopada através da hidrólise e policondensação de precursores ou mistura de precursores, geralmente em fase líquida. A solução obtida, ou sol, com viscosidade controlada, é depositada no substrato (vidro ou silício com a superfície oxidada) através de técnicas convencionais de "*spin-coating*" ou "*dip-coating*". À medida que as reacções de hidrólise e policondensação vão decorrendo, vai formar-se uma rede sólida contínua no meio líquido, denominada gel. Este processo de transformação tem o nome de gelificação. A amostra é submetida a uma secagem a baixa temperatura (em geral inferior a 100ºC) com a finalidade de remover os solventes residuais, obtendo-se, assim, uma estrutura vítrea porosa. Posteriormente, o material poroso resultante é compactado e consolidado através de um tratamento térmico a alta temperatura (~900ºC-1000ºC) para aumentar a qualidade

óptica (transparência) do material. Esta tecnologia é bastante competitiva, por ter custo reduzido quando comparado com o das tecnologias convencionais, exigindo menor investimento em equipamento, apresentando uma grande flexibilidade e um maior controlo na composição química do material[25].

Os precursores iniciais são normalmente alcóxidos de um metal; a sílica/sílica dopada é sintetizada a partir de tetralcóxidos de silício[26-30]. Estes precursores têm uma composição molecular da forma $Si(OR)_4$, em que R é um radical orgânico derivado de um álcool (metil, etil). Os alcóxidos tetrametoxisilano (TMOS) e tetraetoxisilano (TEOS) têm sido os mais usados para depositar filmes de sílica de boa qualidade. Para aumentar o índice de refracção são usados, em geral, dopantes tais como o titânio e o alumínio, sob a forma dos precursores tetrapropiloxititanato (TPOT) e $AlCl_3.6H_2O$.

A principal desvantagem desta classe de materiais é o facto de não permitirem depositar, num único passo, películas de sílica/sílica dopada com espessura superior a 0.5 μm sem fracturas[29]. As rupturas são causadas pelas tensões mecânicas elevadas que se desenvolvem no momento da densificação. A técnica desenvolvida para a deposição de filmes espessos (~10 μm) consiste num processo iterativo de deposição seguida de RTA (Rapid Thermal Annealing)[26] para aliviar as tensões internas. Os guias em sílica são definidos por litografia UV e RIE. As perdas de propagação que foram conseguidas com dopagem de TiO_2 foram da ordem de 1.6 dB/cm. A dopagem com pentóxido de fósforo, P_2O_5, produz menores perdas, da ordem de 0.45 dB/cm. Os mais recentes resultados publicados foram obtidos usando uma combinação de boro e fósforo como dopantes, em que foi conseguido fabricar guias de onda em canal com perdas de 0.2 dB/cm[3, 31]. O uso de germânio como co-dopante foi também investigado[27]. A dopagem com lantanídeos, como Er e Nd, tem sido estudada para produzir os materiais activos necessários para a fabricação de dispositivos, como os lasers e amplificadores ópticos[11, 32-39]. Outros dopantes, como Eu, Pr e Dy, foram também investigados[40-44]. Propriedades não-lineares foram conseguidas através de dopagem com nanopartículas semicondutoras, tipicamente CdS e PbS, embora ainda não tivesse sido possível obter guias para aplicações na zona do infravermelho[45-49].

Nos anos mais recentes, tem sido desenvolvido, pela tecnologia sol-gel, um novo tipo de materiais; não são nem inorgânicos nem orgânicos, mas uma combinação entre os dois tipos, denominando-se orgânicos/inorgânicos ou híbridos. Estes materiais são também designados por ORMOCERS ("Organically Modified Ceramics") ou ORMOSILS

("Organically Modified Silicates") para o caso da sílica organicamente modificada[50, 51]. Os ormosils revelaram ter um enorme potencial em Óptica Integrada, combinando as propriedades atractivas dos polímeros orgânicos com as da sílica. Esta classe de materiais permitiu ultrapassar as limitações criadas pelos materiais puramente inorgânicos. Assim, a possibilidade de obter filmes espessos (~10 μm) sem perigo de fractura é facilmente conseguida com apenas uma única deposição[50-52]. Por outro lado, a temperatura para o tratamento térmico destes materiais é drasticamente diminuída, evitando danificar a componente orgânica. Muitos novos materiais desta classe podem ser sintetizados pelo processo sol-gel, devido à diversidade já existente de espécies orgânicas em forma molecular e polímeros incorporáveis ou ligáveis à matriz de sílica.

Os materiais híbridos podem ser convenientemente divididos em três tipos, diferindo entre eles no modo de ligação da parte orgânica à matriz inorgânica[50, 51]:

Classe I

- Híbrido com componente orgânica 'implantada' na matriz de sílica.
- Híbrido com componente orgânica 'embebida' em solução.

Classe II

- Híbrido com componente orgânica ligada quimicamente (ligação mais forte).

Quanto ao primeiro tipo, a componente orgânica é misturada ou diluída na solução sol-gel ainda em estado líquido. Depois da gelificação, a parte orgânica fica embebida num gel inorgânico de SiO_2. Vários híbridos deste tipo foram já produzidos, variando a componente orgânica responsável pelas propriedades específicas atribuídas ao próprio híbrido[51, 53]. Exemplos de componentes orgânicos são rodamina 6G (laser de corante), bixina (fotocondução), poli-p-fenileno (ONL 3ª ordem), o-fenantrolina (sensores químicos), cristais líquidos (écrans), espiropirano (fotocromicidade), fenoxiazínio (revestimentos resistentes coloridos), etc..

No segundo tipo de híbridos, é primeiro formado um gel poroso, sendo a porosidade e o tamanho dos poros controlados por temperatura. A componente orgânica é então implantada no interior dos poros do gel. Alguns componentes orgânicos têm sido implantados, como é o caso, por exemplo, de polimetilmetacrilato (PMMA) caracterizado pela sua transparência no visível, corantes orgânicos como o *4PyPO* (demonstrando boas características na acção laser).

Em ambos os tipos de híbridos, as componentes orgânicas e inorgânicas são ligadas por interacções fracas, tais como as ligações de hidrogénio, atracção electrostática ou forças de van der Waals.

No terceiro tipo de híbridos, a parte orgânica é quimicamente ligada directamente ao óxido de silício, sendo a ligação da forma Si-C-função orgânica. Vários precursores híbridos derivados da sílica foram já sintetizados e utlizados[52, 54-66], tais como o polidimetilsiloxano (PDMS), 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES), metiltrimetoxisilano (MTMS), metiltrietoxisilano (MTES), γ-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO ou GPTS) e metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) ou 3-(trimetoxisilil) propilmetacrilato (TMSPM). Cada um destes híbridos possui propriedades específicas. Várias composições têm sido apresentadas nos anos mais recentes, baseadas nas combinações entre eles e principalmente em misturas entre silicatos híbridos e inorgânicos.

Para controlar o índice de refracção (sílica dopada), os híbridos podem ser misturados com alcóxidos de metais dopantes, como o zircónio, titânio e o alumínio. A dopagem com iões lantanídeos em materiais híbridos foi experimentada sem grandes resultados[58, 59].

Para promover a fotopolimerização por exposição ao UV, fotoiniciadores, tais como o *IRGACURE* 184 (ou 1-hidroxicicloexilfenilcetone), *IRGACURE* 1800, e 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, podem ser adicionados.

Assim, filmes de grande qualidade e com espessura controlada podem ser depositados. Após uma pré-secagem, as estruturas são definidas por exposição UV através de uma máscara sobre o filme. As partes do filme não expostas são removidas com um solvente adequado (álcool). Um tratamento térmico final é efectuado a uma temperatura relativamente baixa (<200ºC) para densificar o filme e melhorar a qualidade óptica.

Vários dispositivos ópticos foram já demonstrados, principalmente a partir do híbrido MAPTMS, tais como várias configurações de guias em canal (simétrica e assimétrica), divisor de potência, MMI, e redes de difracção[67-82]. Perdas de propagação da ordem de 0.1 dB/cm foram conseguidas[69].

Este tipo de materiais é bastante atraente e o seu processamento constitui uma tecnologia de custo reduzido, usando temperaturas baixas, e apropriada para a integração de dispositivos activos e passivos, sendo compatível com a realização de componentes híbridos (óptico-optoelectrónicos) em substratos de silício.

CAPÍTULO 3

Processo Sol-Gel

3.1 Introdução

Em geral, a técnica *Sol-Gel* consiste num processo químico para a produção de materiais cerâmicos e vítreos sob formas de monólitos, filmes, fibras (ópticas), com etapas intermédias que incluem um estado de solução coloidal - *sol* - e um estado de *gel*[1, 2].

Um sol consiste numa dispersão coloidal de partículas, com dimensões compreendidas entre 1 a 200 nm, num líquido denominado solvente; no entanto, o termo *solução* é mais utilizado para um sol quando as partículas em suspensão têm pequenas dimensões.

Um gel é, geralmente, uma substância composta por uma rede contínua, tridimensional, sólida e porosa, preenchida por um meio líquido. Se o gel é formado a partir de um sol, então este denomina-se gel coloidal; por outro lado, se o gel é formado a partir de uma solução, então denomina-se gel polimérico[1].

A figura 3.1 ilustra os processos genéricos que podem ocorrer na técnica sol-gel.

Várias definições para o processo sol-gel têm surgido ao longo dos anos, descrevendo casos particulares em que são produzidos vários tipos de materiais (como, por exemplo, óxidos, nitretos, sulfuretos) e usados diferentes tipos de precursores (alcóxidos, sais de metais)[1].

O primeiro passo de qualquer processo sol-gel consiste, geralmente, em seleccionar os precursores do material desejado; o termo precursor aplica-se a um reagente químico que fornece o elemento presente no material final. Quando um material é composto por vários

[1] Um polímero é um grupo de moléculas cuja estrutura é gerada através da repetição de um ou alguns elementos unitários[1].

elementos, o processo sol-gel oferece a possibilidade de combinar diferentes precursores e, com diferentes procedimentos, a síntese química modifica-se, dando origem a produtos com características diferentes.

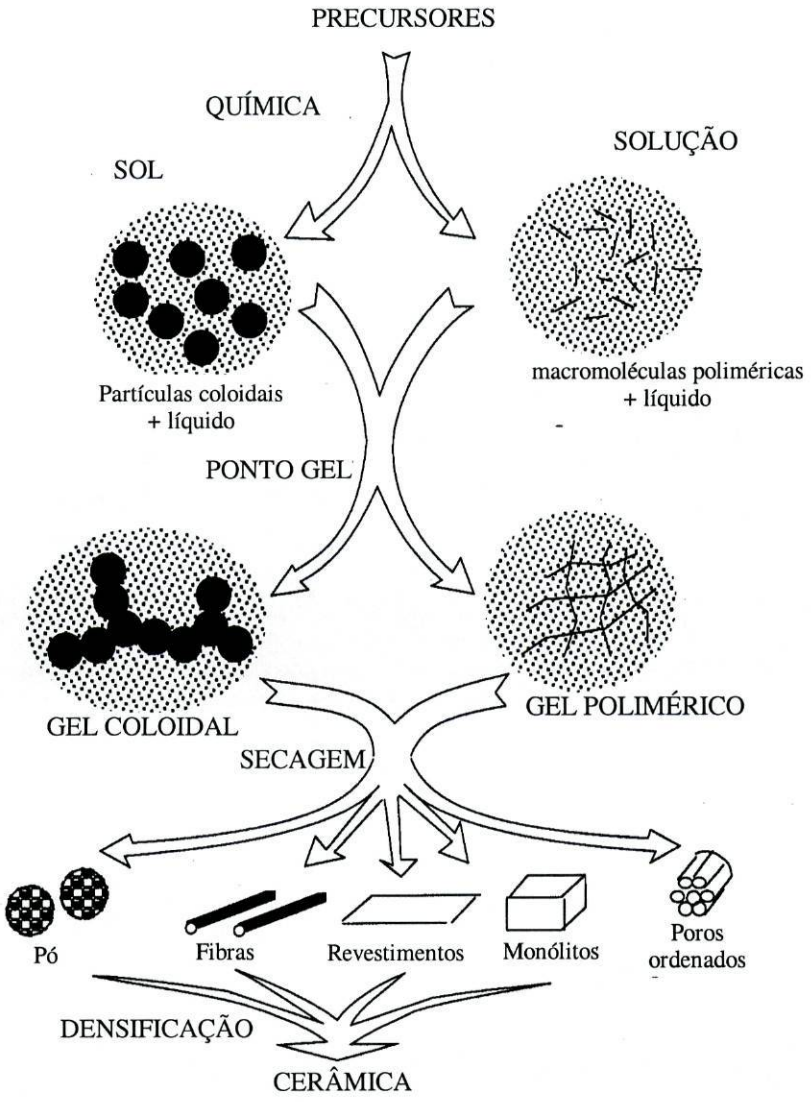


Figura 3. 1 – Esquema simplificado de processos em sol-gel (adaptado de [1]*).*

Existem muitos e variados precursores disponíveis no mercado com interesse para o processo sol-gel. Três grupos principais são mais utilizados para a produção de materiais cerâmicos e vidros: os sais de metais, os alcóxidos (para materiais inorgânicos), e os organoalcóxidos (para materiais híbridos)[1].

A fórmula geral dos sais de metais é M_mX_n, em que M é um metal, X é um grupo aniónico, e *m*, *n* são coeficientes estequiométricos. O $AlCl_3$ é um exemplo de sal de metal.

Os alcóxidos são compostos do tipo $M(OR)_n$, em que M é um metal (Ti, Zr, Al, etc.) ou não-metal (Si, Ge, etc.), e R é um radical orgânico derivado de um álcool. O mais popular, em sol-gel, é o tetraetoxisilano (TEOS), cuja fórmula química é $Si(C_2H_5)_4$. Os precursores desta família dão origem a materiais inorgânicos.

Mais recentemente, têm sido estudados os precursores do grupo dos organoalcóxidos. Estes compostos, derivados dos alcóxidos, são da forma $R'_n M(OR)_{m-n}$, com $n<m$, em que R é um radical orgânico derivado dos álcoois e, portanto, hidrolisável. Por outro lado, o grupo R' é um radical orgânico não hidrolisável que possui uma funcionalidade para determinadas características desejáveis. Este grupo está ligado ao elemento metálico ou não metálico M por uma ligação covalente estável do tipo M–C. Existe actualmente, disponível no mercado, uma grande gama de precursores organoalcóxidos que dão origem a materiais orgânico-inorgânicos, ou híbridos, designados por ORMOCERS (*"Organically Modified Ceramics"*).

Os precursores do subgrupo dos organoalcóxidos para os quais o elemento M é o silício (Si) têm a designação particular de organoalcoxisilanos e são utilizados para produção de materiais vítreos híbridos designados por ORMOSILS (*"Organically Modified Silicates"*)[1,3,4]. Estes materiais têm tido uma aplicação relevante no campo dos revestimentos, sob a forma de películas ou filmes, e apresentam um potencial significativo em Óptica Integrada.

A preparação de uma solução por hidrólise e policondensação de precursores híbridos e inorgânicos para a formação de óxido de silício (sílica) dopado com metais, como o zircónio (Zr) ou o titânio (Ti), e sua deposição, num substrato de vidro, por rotação (*"spin-coating"*) ou por imersão (*"dip-coating"*) possibilita a formação, num único passo, de filmes sem fracturas com espessuras da ordem de vários micrometros, dando origem a um guia de onda planar. Nos casos em que a componente orgânica dos precursores híbridos possui propriedades poliméricas, sofrendo reacções de polimerização por acção de radiação UV (fotopolimerização), tal permite reforçar a rede, tornando-a insolúvel a solventes adequados; o gel híbrido não exposto à radiação é facilmente removível com os mesmos solventes. Este fenómeno permite fabricar estruturas à escala micrométrica, como guias de onda em canal[5].

A resistência mecânica do material híbrido é aumentada com o processo de densificação por temperatura; o efeito da compactação do material leva a um aumento ligeiro do índice

de refracção[6]. A temperatura de densificação não pode, no entanto, ultrapassar o limite para o qual a parte orgânica é danificada (≈200ºC).

A capacidade em depositar, pelo processo sol-gel, camadas de vidro com controlo quer do índice de refracção, quer da espessura, sobre substratos de silício com uma fina camada superficial de sílica (geralmente obtida a temperatura elevada[7]) possibilita a fabricação de dispositivos, construídos a partir de guias em canal revestidos com superestrato: Óptica Integrada em sol-gel híbrido.

3.2 Processo Sol-Gel: reacções químicas fundamentais

O processo de transição de um estado de solução para um estado de gel (gelificação) deve-se às reacções de hidrólise e policondensação de um precursor alcóxido inorgânico, $M(OR)_n$, ou híbrido, $R'_n M(OR)_{n-m}$, ou misturas entre eles, ao qual se junta água, um solvente e um catalisador[1, 8, 9].

Um número considerável de factores influencia as reacções de hidrólise e condensação no processo sol-gel, tais como a reactividade dos precursores, relacionada com a natureza de M e R, a razão molar água/alcóxido, o tipo e a quantidade do catalisador, ou seja, o pH da solução, e o efeito do solvente, entre outros. A determinação apropriada destes parâmetros permite criar diferentes mecanismos de crescimento das partículas em solução, conduzindo a efeitos determinantes nas propriedades estruturais dos géis resultantes.

3.2.1 Reacção de Hidrólise[8]

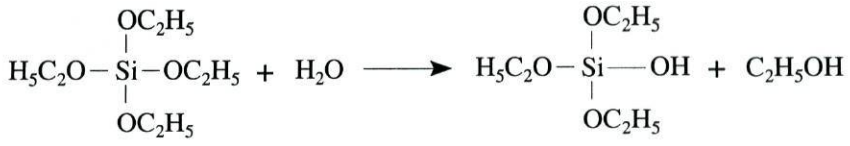
A reacção de hidrólise consiste na substituição de um grupo alcóxido OR por um grupo hidróxido OH, e traduz-se pela seguinte equação:

$$M(OR)_n + H_2O \rightleftarrows (HO)M(OR)_{n-1} + ROH$$

ou mais geral ainda, quando envolve mais do que uma molécula de água,

$$M(OR)_n + xH_2O \rightleftarrows (HO)_xM(OR)_{n-x} + xROH$$

Um exemplo prático pode ser esquematizado com um precursor muito utilizado como fonte de sílica inorgânica (SiO_2), que é o tetraetoxisilano, ou abreviadamente TEOS, cuja fórmula química é $Si(OC_2H_5)_4$:



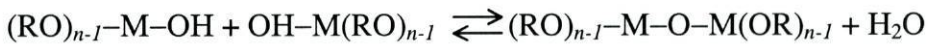
em que C_2H_5OH é o álcool etanol.

Para os precursores híbridos, a reacção de hidrólise é idêntica, com a excepção do grupo orgânico, directamente ligado ao elemento M sem intermédio do oxigénio, que não sofre este tipo de reacção[2].

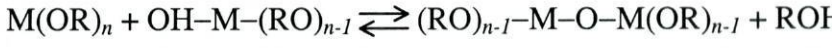
3.2.2 Reacções de condensação

As reacções de condensação consistem na formação de espécies do tipo M–O–M, e ocorrem por via de dois mecanismos em competição:

- Condensação com formação de água, representada pela equação



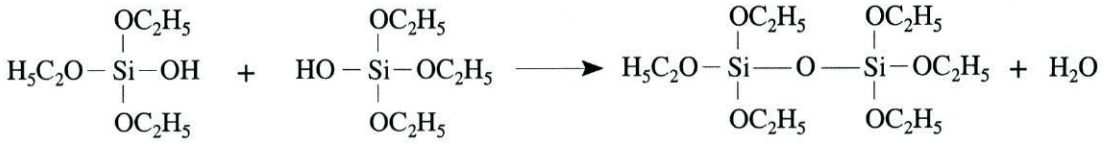
- Condensação com formação de álcool, representada pela equação



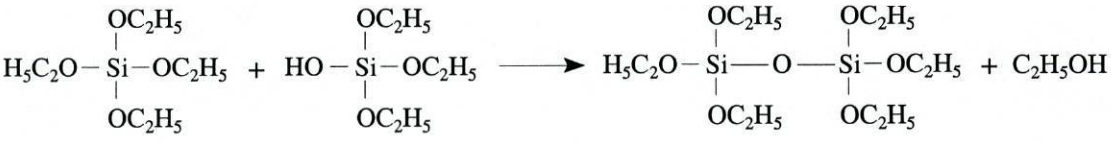
Nos híbridos, acontece o mesmo para todos os radicais alcóxidos, com a excepção dos radicais orgânicos que não sofrem transformações.

Tomando novamente o precursor TEOS como exemplo ilustrativo, as reacções de condensação podem ser esquematizadas da seguinte forma:

- Formação da ligação *siloxano* Si–O–Si com libertação de água



- Formação da ligação *siloxano* Si–O–Si com libertação de etanol



Estas reacções (quer hidrólise, quer policondensação) são reversíveis e ocorrem simultaneamente em solução. As primeiras reacções de hidrólise e policondensação sobre as moléculas dos precursores dão origem a monómeros e dímeros e, à medida que prosseguem, dão origem a macromoléculas cada vez mais complexas cuja estrutura e morfologia dependem das velocidades respectivas das diferentes reacções. O grau de reactividade dos precursores depende de muitos parâmetros identificáveis, cujo controlo permite obter uma estrutura de gelificação desejada.

3.2.3 Influência dos parâmetros químicos sobre as reacções de hidrólise e policondensação[4, 8, 9]

Como foi referido anteriormente, vários parâmetros de natureza química influenciam as velocidades de hidrólise e policondensação envolvendo as diversas espécies moleculares existentes em solução. Quando estas estruturas atingem dimensões macroscópicas, podem gerar um gel com características próprias, ou então soluções coloidais ou precipitados. Estas formas reflectem processos diferentes de crescimento das partículas[9]. O estudo e, consequentemente, o conhecimento dos efeitos destes parâmetros é essencial para produzir o material final com as propriedades desejadas.

As diferentes reactividades dos precursores, relacionadas com a natureza do elemento M e do radical R, originam taxas de hidrólise variadas; portanto, é necessário ter em conta este facto quando os precursores são misturados em solução.

A razão molar H_2O/alcóxidos é um dos parâmetros mais importantes da química do processo sol-gel, na medida em que define a quantidade de água necessária para a hidrólise è condensação dos precursores, variando de aplicação para aplicação. Não menos importante é o efeito do pH da solução, estabelecido através da introdução de um catalisador (ácido ou básico), sobre a forma de crescimento das partículas, o que se reflectirá sobre a microestrutura do material. Com efeito, é geralmente aceite que, para soluções catalisadas por ácidos, se obtém uma estrutura constituída por cadeias poliméricas lineares, e que para soluções catalisadas por bases se obtêm aglomerados de partículas coloidais densas. Para além destes parâmetros, há a considerar o efeito do solvente, o tempo de envelhecimento e a temperatura do sol.

Reactividade dos alcóxidos

A reactividade química dos alcóxidos metálicos e não-metálicos na hidrólise é determinada pela natureza do elemento metálico e pelo tipo de radical alcóxido. O parâmetro mais relevante parece ser o carácter electrofílico do átomo metálico M (medido pela electronegatividade, χ) e a capacidade para aumentar o seu número de coordenação, N. O grau de coordenação não-saturado do átomo metálico é simplesmente calculado pela diferença N–Z, em que Z é o estado de oxidação do elemento M, e serve como critério para avaliar a reactividade dos alcóxidos. Quanto maior for a diferença N–Z, maior é a reactividade do alcóxido no processo de hidrólise[4]. A tabela 3.1 apresenta alguns valores para alcóxidos de diferentes metais, mas todos com Z=4.

Isopropóxidos	χ	N	N-Z
$Si(OPr^i)_4$	1.74	4	0
$Sn(OPr^i)_4$	1.89	6	2
$Ti(OPr^i)_4$	1.32	6	2
$Zr(OPr^i)_4$	1.29	7	3
$Ce(OPr^i)_4$	1.17	8	4

Tabela 3.1 – Propriedades de alguns alcóxidos de metais tetravalentes (Z=4)[4].

Pela análise da tabela, é possível ordenar os alcóxidos por ordem crescente de reactividade perante o processo de hidrólise:

$$Si(OR)_4 \ll Sn(OR)_4 = Ti(OR)_4 < Zr(OR)_4 < Ce(OR)_4$$

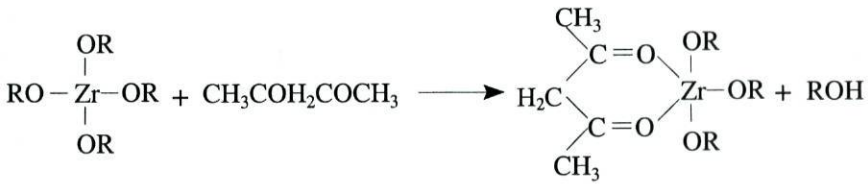
Os alcóxidos de silício não são muito reactivos e, portanto, levam muito tempo (várias semanas) a gelificar quando é adicionada água com pH neutro. No entanto, a hidrólise pode ser acelerada, usando catalisadores para o efeito.

Por outro lado, quanto maior for o radical alcóxido, mais forte se torna a ligação Si–OR, mais difícil se torna a substituição do radical alcóxido OR pelo grupo hidróxido OH, e por isso o alcoxisilano torna-se menos reactivo[1].

A reactividade dos precursores é um parâmetro essencial a ter em conta quanto se pretende obter um sistema com vários componentes (por exemplo, SiO_2 dopada com ZrO_2). A velocidade de reacção numa mistura de precursores com reactividades diferentes é condicionada pelo precursor menos reactivo, sendo necessário saber como se pode estabilizar o precursor mais reactivo. Um dos processos para a estabilização é a sua modificação química através de ácidos orgânicos ou outras substâncias[10, 11]; o ácido metacrílico, o ácido carbóxilo, e a acetilacetona são exemplos de modificadores químicos. O princípio da actuação dos modificadores químicos consiste na substituição parcial dos radicais OR por quelantes complexos, os quais são mais difíceis de hidrolisar. A equação que se segue representa a modificação química de um alcóxido $M(OR)_n$ pelo ácido carboxílico R′COOH:

$$M(OR)_n + xR'COOH \longrightarrow M(OR)_{n-x}(OOCR')_x + xROH$$

O esquema seguinte ilustra uma reacção particular de modificação química de um alcóxido de zircónio com acetilacetona[1].



Como se pode observar, o efeito da molécula de acetilacetona sobre o alcóxido de zircónio consistiu em diminuir o número de coordenação N do zircónio e, consequentemente, o número de coordenação não saturado (N-4), o que o torna menos reactivo.

Outra forma de actuar sobre a velocidade da reacção de hidrólise global é, em termos experimentais, adicionar o precursor mais reactivo ao precursor menos reactivo já parcialmente hidrolisado. Este procedimento foi frequentemente utilizado na obtenção de géis no sistema SiO_2/TiO_2, onde após a hidrólise parcial de $Si(OR)_4$ se junta $Ti(OR')_4$, com a possibilidade de condensação entre as espécies Ti e as espécies Si parcialmente hidrolisadas (heterocondensação), originando ligações do tipo Si–O–Ti. De facto, foi demonstrado que a adição de $Ti(OR')_4$ a $Si(OR)_4$ parcialmente hidrolisado resulta na obtenção de vidros homogéneos, porque a homocondensação (Si–O–Si) dos silicatos apresenta uma cinética mais lenta relativamente à reacção de heterocondensação (Si–O–Ti). O esquema seguinte representa a heterocondensação de Ti com Si:

$$Ti\,(OR)_4 + (OR)_3 - Si - OH \rightarrow (OR)_3 - Ti - O - Si(OR)_3 + ROH$$

O grau de homogeneidade química do gel resultante irá depender do nível de mistura dos precursores em solução e, como já foi referido, da reactividade de cada componente relativamente à água. Considera-se, por exemplo, a mistura de dois alcóxidos, $A(OR)_4$ e $B(OR')_4$ com uma razão estequiométrica de $A/B = 1$; o grau de mistura está relacionado com a formação de novas espécies químicas. Existem três possibilidades de alteração da composição microscópica de uma solução de precursores, as quais estão ilustradas esquematicamente na figura 3.2.

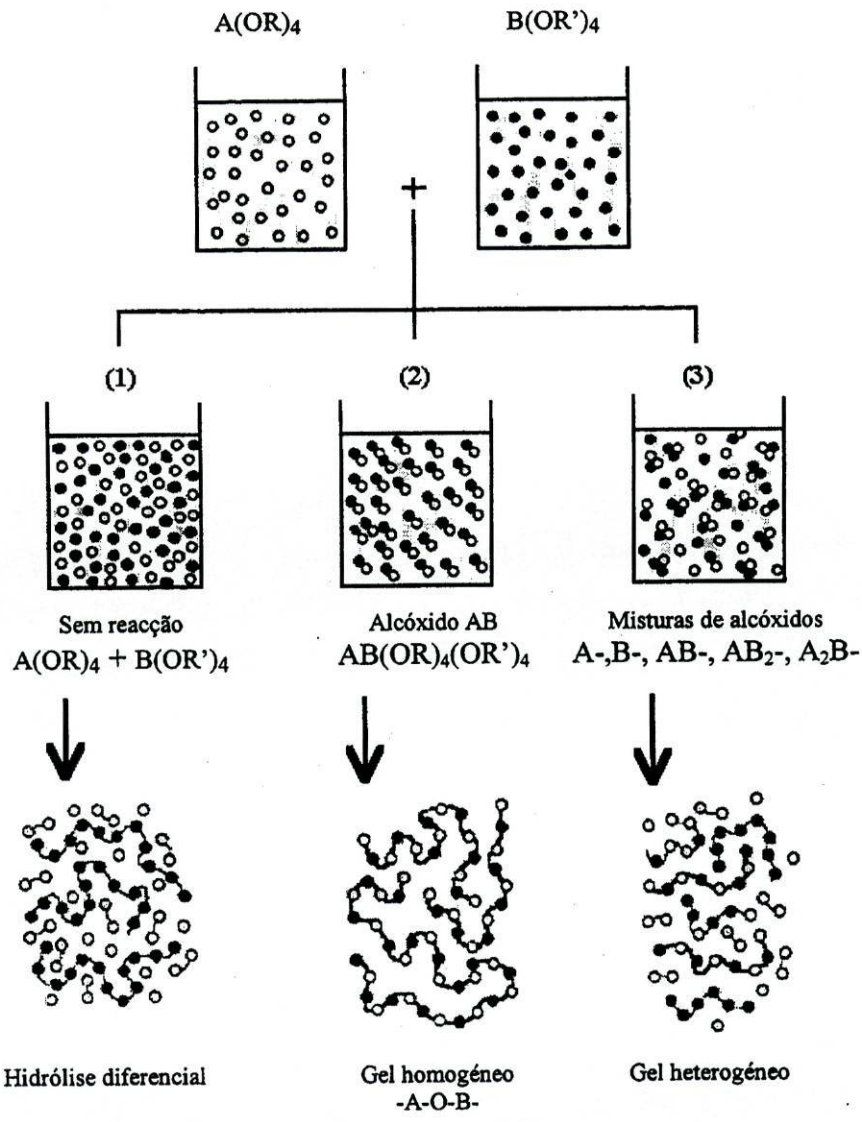


Figura 3. 2 – Evolução estrutural de misturas de alcóxidos[9].

No primeiro caso, não há reacção entre os alcóxidos e a homogeneidade do gel irá depender fundamentalmente das reactividades de ambos com a água, resultando na formação de um sol com agregados de diferentes dimensões, dando origem a heterogeneidades na composição do gel. Esta é uma situação que acontece, por exemplo, quando se misturam alcóxidos com cinéticas de hidrólise muito distintas, tal como acontece com os alcóxidos de silício e os alcóxidos de titânio ou zircónio, devido ao facto de os dois últimos hidrolisarem instantaneamente na presença de uma pequena quantidade de água e até com a própria humidade do ar atmosférico.

No segundo caso, os dois alcóxidos reagem estequiometricamente um com o outro para formar um gel multicomponente, caracterizado pela ligações –A–O–B– entre os dois metais.

Finalmente, no terceiro caso, forma-se uma mistura de espécies moleculares com diferentes estequiometrias. O gel derivado desta mistura exibirá heterogeneidades que dependem sobretudo do grau de mistura dos diferentes átomos metálicos e das velocidades relativas de hidrólise das diferentes espécies moleculares formadas na solução inicial.

Por vezes, no processo sol-gel, quando não é possível obter o precursor alcóxido metálico correspondente ao metal desejado, utilizam-se precursores não alcóxidos, tais como sais inorgânicos de nitratos e cloretos (por exemplo, $LiNO_3$, $NaNO_3$, $ErNO_3$, $NdCl_3$, etc.), ou mesmo óxidos (P_2O_5, Al_2O_3, etc.)[11]. No entanto, a utilização deste tipo de precursores traz alguns problemas adicionais, principalmente relacionados com diferenças de solubilidade e, consequentemente, alterações na cinética das reacções de hidrólise e condensação dos alcóxidos, que dificultam a obtenção de géis transparentes e homogéneos. Nestes casos, a ordem e os tempos de espera para a junção dos compostos, bem como o tipo de solvente utilizado, são parâmetros críticos.

Razão molar H_2O/alcóxido (R)

A razão molar R=H_2O/alcóxido é um dos parâmetros mais importantes da química do processo sol-gel. Para hidrólise completa, é necessária pelo menos uma molécula de água para cada radical alcóxido. No entanto, forma-se uma molécula de água para cada reacção de condensação (com formação de água), que servirá para hidrolisar outro radical alcóxido, de modo que o total de água necessário para completar a hidrólise e condensação do alcóxido é equivalente a metade do valor estequiométrico. Assim, para alcóxidos tetrafuncionais (Z=4), o valor de R=2 é suficiente para atingir a gelificação[12]. No caso dos híbridos que possuem três radicais alcóxidos, como por exemplo o metiltrimetoxisilano (MTMOS), o valor de R=1.5 é suficiente.

Estudos em misturas de TEOS com água sob catálise ácida mostraram que o principal efeito de R elevado é de uma cinética de hidrólise mais rápida antes que ocorra uma significativa condensação. Por outro lado, com R grande, a reacção de condensação (com formação de água) ocorre no sentido inverso.

Mas a influência do parâmetro R na microestrutura do gel está fortemente relacionada com o carácter ácido ou básico da solução. Foi verificado que a cinética de hidrólise

aumenta linearmente com a concentração de H_3O^+ ou H^+ em meios ácidos, e com a concentração de OH^- em meios básicos.

Catalisador e pH

As reacções de hidrólise e policondensação da maior parte dos alcóxidos de metais ocorrem durante um curto período de tempo, sem qualquer tipo de catálise, devido à sua elevada reactividade. Assim, quando se pretende a formação de um gel com uma estrutura polimérica linear, é importante que a hidrólise destes alcóxidos, à excepção dos alcoxisilanos, deva ser atenuada através de um modificador químico; quando a reactividade destes alcóxidos não é reduzida, a reacção de hidrólise leva à formação de partículas densas, dando origem à precipitação. Por outro lado, os alcoxisilanos, assim como os organoalcoxisilanos, hidrolisam lentamente, tornando a catálise um factor importante de aceleração da reacção. A catálise é realizada através da adição de um ácido ou de uma base.

Os catalisadores mais frequentemente utilizados no processo sol-gel têm sido HCl, HNO_3, HF, CH_3COOH e NH_4OH, dos quais o ácido HCl e a base NH_4OH são os mais estudados. Como já foi referido, a quantidade e o tipo de catalisador adicionado, que determinam o pH da solução, têm grande influência sobre a microestrutura final do gel. No caso de catálise ácida, a taxa de evolução das reacções é proporcional à concentração de H_3O^+, o catalisador, e é condicionada pela velocidade das reacções de hidrólise em vez das reacções de condensação. Nestes casos, os alcoxisilanos produzem uma grande variedade de materiais, incluindo cadeias poliméricas lineares e estruturas poliméricas mais ramificadas e mais volumosas. Em meio básico, a condensação é a reacção condicionante e conduz à formação quer de partículas dispersas num sol, quer de aglomerados densos. A figura 3.3 ilustra a influência do pH sobre a formação de partículas resultantes da competição entre as reacções de hidrólise e condensação.

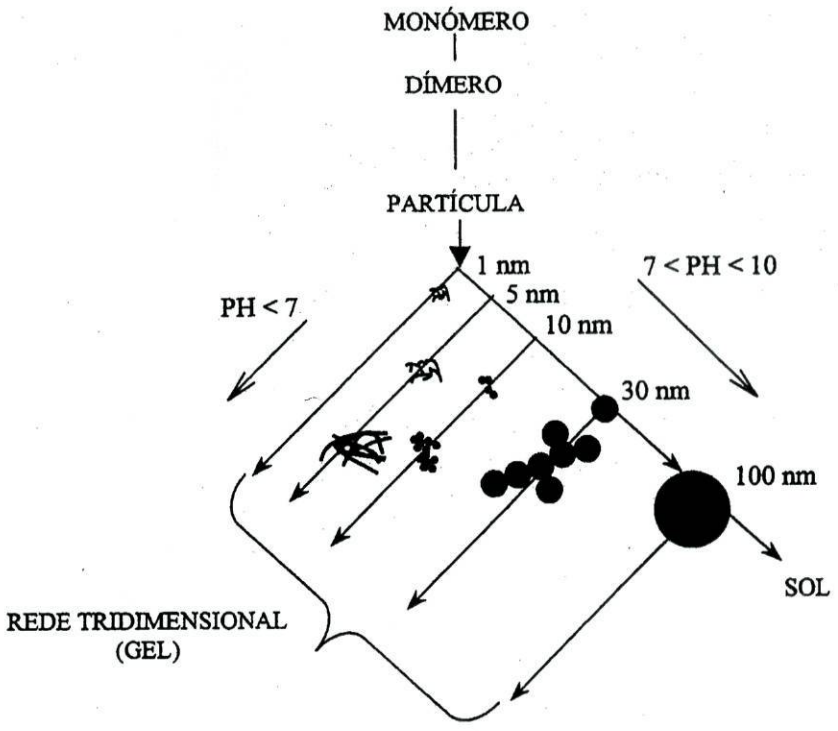


Figura 3.3 – Formação progressiva das partículas sob o efeito do pH[9].

Nas soluções formadas a partir de TEOS, o valor do pH≈2.5 define a fronteira entre a chamada catálise ácida (pH<2.5) e a catálise básica (pH>2.5)[1, 13]. Em meios ácidos, a reacção de condensação é mais lenta do que a de hidrólise; para além disso, torna-se mais fácil um grupo OR ser substituído por um grupo OH quando se encontra localizado no fim da cadeia polimérica. Em meios básicos, principalmente entre pH=3 e pH=8 na presença de OH^-, a condensação é uma reacção reversível, e por isso as pontes siloxanos Si–O–Si podem ser dissolvidas pelo álcool ROH. Por consequência, os monómeros recriados são novamente redistribuídos e condensados com outros monómeros ou dímeros, explicando assim a formação de partículas esféricas sob condições básicas.

Em resumo, para os alcóxidos de silício, as reacções de hidrólise, condensação e dissolução estão em permanente competição, e portanto a composição final dos géis depende das cinéticas destas reacções, que variam com o pH. A figura 3.4 mostra a variação da cinética de hidrólise, condensação e dissolução em função do pH.

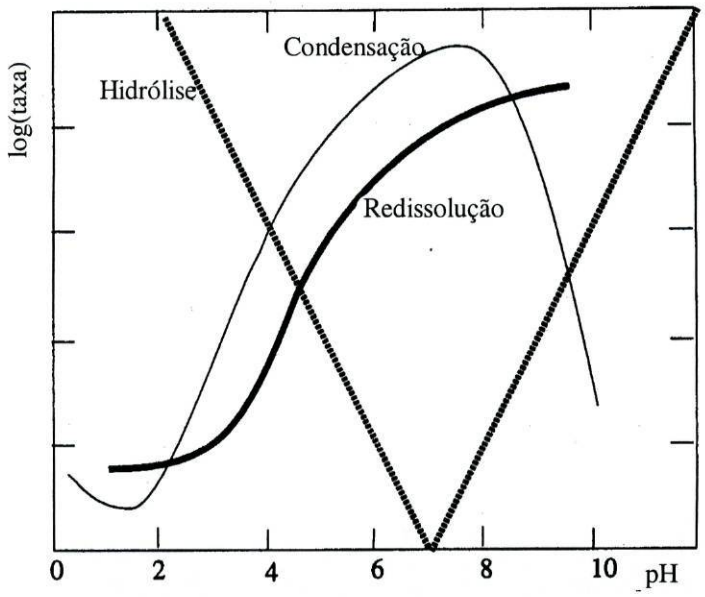


Figura 3.4 – Taxas de hidrólise, condensação e redissolução em função do pH relativamente ao alcóxido TEOS (adaptado de [1]).

Solvente: tipo e quantidade

O efeito da quantidade de solvente resulta de, em soluções muito diluídas, as espécies reactivas estarem mais afastadas umas das outras, diminuindo consideravelmente a probabilidade de colisão. A reacção de condensação torna-se, por consequência, mais lenta, e conduz a um aumento do tempo de gelificação.

A experiência mostra que o sistema alcóxido/água não é miscível, sendo necessário juntar um solvente para impedir a separação de fases líquidas durante os primeiros instantes da reacção de hidrólise[9]. Contudo, o solvente não deve ser considerado apenas como um agente homogeneizador, dado que também se forma e intervém nessas reacções de condensação (com formação de álcool). Os solventes podem ser classificados como polares (metanol, etanol, etc.) e não-polares (dimetilformamide, etc.). A tabela 3.2 lista alguns solventes polares e não-polares que têm sido utilizados em sol-gel. Uma vez que na catálise da reacção de hidrólise nos alcoxisilanos e nos organoalcoxisilanos intervêm os iões H^+ (em meios ácidos) ou OH^- (meios básicos), se uma molécula do solvente se ligar a um destes iões irá reduzir a actividade catalítica. Os solventes polares retardam a condensação catalisada em meio básico e promovem a condensação catalisada em meio ácido. Solventes não-polares apresentam o efeito contrário[9].

SOLVENTE	FÓRMULA	TIPO
Acetona	C_3H_6O	não-polar
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	polar
Amoníaco	NH_3	polar
Benzeno	C_6H_6	não-polar
Clorofórmio	$CHCl_3$	não-polar
Dimetilsufóxido	$(CH_3)_2SO$	não-polar
Dioxanos 1,4	$C_4H_8O_2$	não-polar
Água	H_2O	polar
Metanol	C_2H_5OH	polar
Etanol	C_2H_5OH	polar
Formamide	CH_3ON	polar
Dimetilformamide	C_3H_7NO	não-polar
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$	não-polar

Tabela 3.2 – Lista de alguns solventes polares e não-polares (adaptado de [11]).

Temperatura

A reacção de hidrólise intensifica-se com o aumento da temperatura. A evaporação do solvente é acelerada e, consequentemente, as partículas aproximam-se mais rapidamente, fomentando as reacções de condensação. Assim, a viscosidade da solução aumenta mais rapidamente até ao estado de gel[8].

3.2.4 Polimerização (inorgânica) e gelificação[8, 9]

À medida que as reacções de hidrólise e policondensação (também designadas, na generalidade, por polimerização inorgânica) prosseguem, a viscosidade da solução, parâmetro mensurável, aumenta até atingir o ponto de transição sol-gel denominado ponto de gelificação. Esta passagem é normalmente acompanhada por um aumento abrupto da viscosidade: à medida que as cadeias poliméricas ou partículas se vão aproximando, resulta a formação de uma rede polimérica tridimensional embebida num meio líquido (solventes).

O tempo que demora até se atingir o ponto de gelificação é denominado *tempo de gelificação* t_g. A evolução da viscosidade ao longo do tempo, e o valor de t_g em particular, dependem dos factores mencionados na secção anterior, uma vez que estas quantidades mensuráveis são consequência das cinéticas das reacções de hidrólise e polimerização. Para além disso, existe pelo menos uma indicação de que o tempo de gelificação (t_g) não é uma propriedade intrínseca da solução: t_g depende também do tamanho do recipiente que contém a solução[8].

Estudos do efeito da utilização de catalisadores distintos no tempo de gelificação e no valor do pH inicial de soluções de TEOS foram realizados e são apresentados na tabela 3.3.

Catalisador	Catalisador/TEOS (razão molar)	pH inicial da solução	Tempo de gelificação (horas)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.01-0.05	92
HNO_3	0.05	0.01-0.05	100
H_2SO_4	0.05	0.01-0.05	106
CH_3COOH	0.05	3.70	72
NH_4OH	0.05	9.95	107
Sem catalisador	------	5.00	1000

Tabela 3.3 – Efeito da acção de vários tipos de catalisadores no tempo de gelificação[9].

A quantidade de água que se adiciona para hidrólise tem grande influência no tempo de gelificação. Geralmente, para pequenos valores da razão molar R=água/alcoxisilano, um aumento da quantidade de água faz diminuir o tempo de gelificação até este atingir um mínimo, voltando a crescer com o aumento da quantidade de água, como mostra a figura 3.5. A localização do mínimo na curva t_g versus R depende obviamente das condições experimentais, tais como a natureza dos reagentes químicos, os catalisadores e a temperatura. De facto, as reacções de polimerização são geralmente activadas por um aumento de temperatura (maior evaporação do solvente). De acordo com o exposto na secção anterior, quanto maior for o grupo alcóxido maior é o tempo de gelificação. De modo análogo, esse tempo é tanto maior quanto maior for a molécula do solvente, assim como a sua concentração na solução.

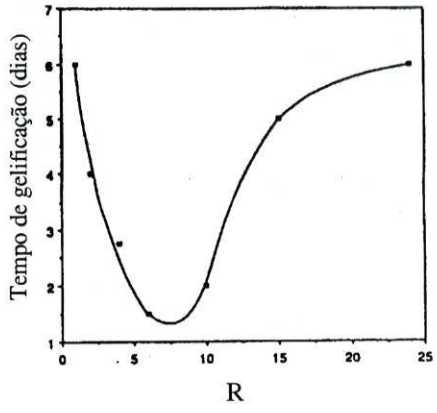


Figura 3. 5 – Variação do tempo de gelificação em função da razão R=água/TEOS (adaptado de [8]).

Como foi referido anteriormente, o valor do pH tem efeito no tipo de espécies formadas em solução, que se revela na microestrutura do gel. Por consequência, a catálise ácida resulta, geralmente, num gel de estrutura polimérica com poros de tamanho reduzido, enquanto que a catálise básica resulta num gel coloidal com poros de maiores dimensões. A figura 3.6 compara as microestruturas de géis formados em meio ácido e básico.

Após atingir a gelificação, a fase líquida é removida do interior dos poros por evaporação, etapa denominada secagem, ocorrendo simultaneamente um aumento da interligação entre as cadeias por meio das reacções de polimerização que, progressivamente, vão fortalecendo ainda mais a rede[9]. Essa secagem pode ser acelerada através de temperatura controlada usando, por exemplo, uma estufa. Grandes tensões capilares ocorrem durante a secagem quando os poros são pequenos. Para os géis inorgânicos, essas tensões, que causam retracções diferenciais ao nível microscópico e macroscópico, têm consequências desastrosas, porque provocam fissuras e tornam a estrutura do gel muito frágil. Com efeito, este fenómeno torna problemática a produção de monólitos e, principalmente, a formação de camadas uniformes com espessura de alguns micrometros (filmes espessos). Este problema pode ser evitado por evaporação hiper-crítica, eliminando a interface sólido-líquido e, portanto, tensões capilares, ou então com a formação de géis com poros de maiores dimensões e dispersos, através do controlo da cinética da hidrólise e condensação[9].

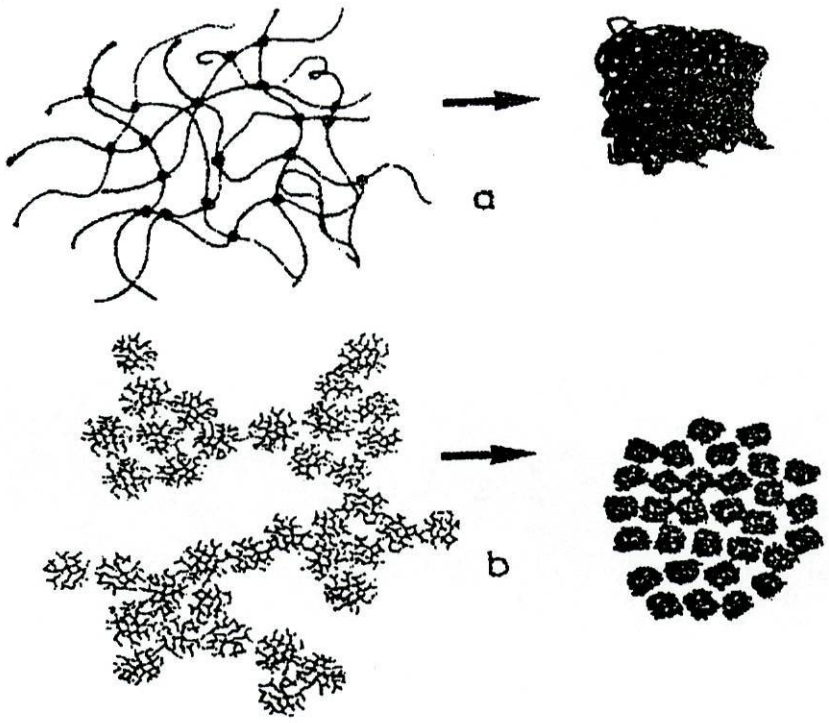


Figura 3. 6 – Comparação entre as microestruturas de géis: (a) catálise ácida; (b) catálise básica[9].

No entanto, esse efeito não constitui problema nos géis formados a partir dos organoalcoxisilanos, uma vez que cada molécula contém um grupo orgânico que não reage através dos processos de hidrólise e condensação, o que provoca uma diminuição significa das tensões capilares. Com estes materiais, a deposição de filmes com espessuras de vários micrometros não constitui problema[14].

A viscosidade da solução é um parâmetro importante para o processo de deposição e deve ser controlada. A preparação de materiais com a mesma composição mas com diferentes formas (monólitos, filmes, fibras, etc.) é possibilitada para diferentes condições da viscosidade. A figura 3.7 mostra a evolução do coeficiente de viscosidade até ao ponto de gelificação, assim como da constante elástica de corte desde a transição sol-gel e durante a pós-gelificação.

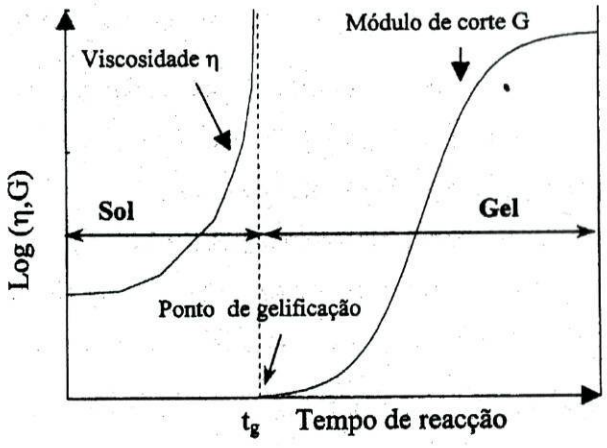


Figura 3. 7 – Evolução da viscosidade na fase sol e da constante elástica de corte na fase gel[9].

3.3 Técnicas de Deposição

Para a deposição de filmes em substratos planares, é necessário intervir no processo sol-gel antes de atingir o ponto de gelificação. De facto, o período pré-gelificação é extremamente importante, uma vez que a viscosidade da solução vai aumentando progressivamente. A viscosidade é um dos parâmetros intrínsecos à solução que é utilizado para o controlo da espessura dos filmes depositados.

Existem diversas técnicas de deposição, sendo a deposição por rotação (spin-coating) e a deposição por imersão (dip-coating) as mais utilizadas. A deposição por rotação foi inicialmente desenvolvida para a indústria dos semicondutores (microelectrónica) para ser utilizada na deposição de *"photoresist"*, usado para a definição dos padrões por litografia; posteriormente, tem vindo a ser aplicada na deposição de dieléctricos (spin-on glasses). Esta técnica foi aproveitada para o processo sol-gel, permitindo obter películas com superfícies planas e regulares sobre substratos preferencialmente com geometria circular. Recentemente, outras técnicas têm vindo a ser aplicadas, como, por exemplo, a deposição por impressão (*"screen printing"*) para aplicações em biosensores.

No caso particular da deposição de materiais baseados em óxido de silício, vários tipos de substratos de vidro podem ser usados, tais como:

- Lâminas de vidro *"soda-lime"*
- Substratos de vidro borosilicato
- Lâminas de sílica (SiO_2)
- Substratos de silício oxidado (sílica sobre silício: SiO_2/Si)

Estes substratos oferecem condições de adesão adequadas devido à existência de grupos hidróxido à superfície, que estabelecem inicialmente ligações com o material da solução depositada através de pontes de hidrogénio. Estas ligações são consolidadas com o processo de secagem e, posteriormente, com tratamento térmico, transformando-se em ligações covalentes pelas reacções de policondensação[15]. A figura 3.8 exemplifica esquematicamente o processo químico da deposição de uma solução de organotrimetoxisilano.

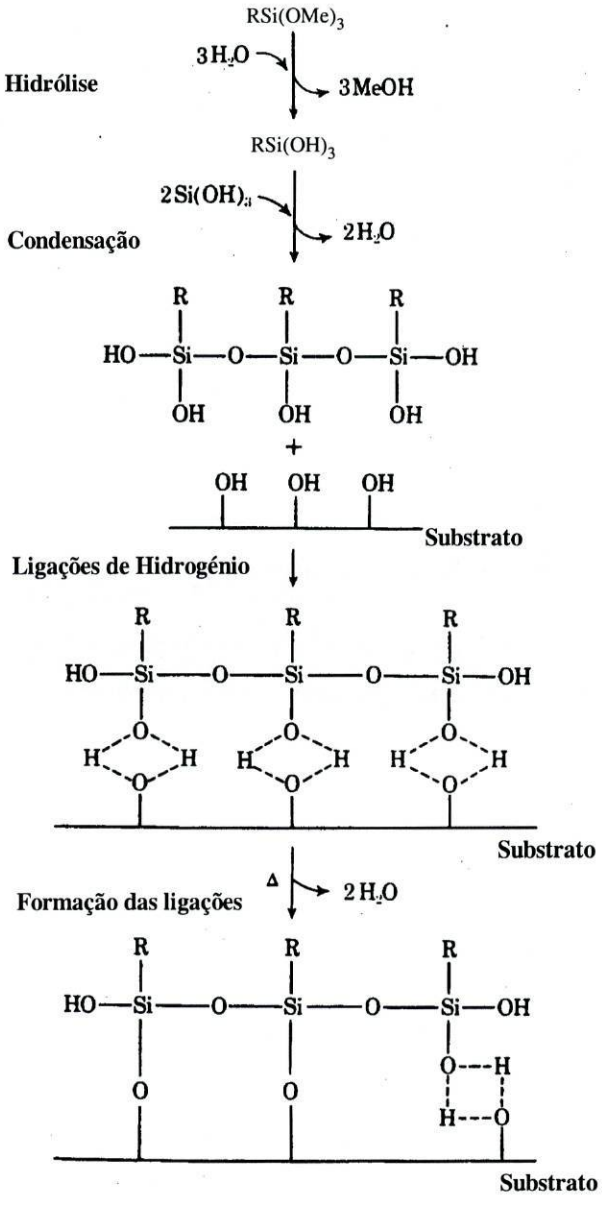


Figura 3.8 – Processo químico da deposição de organotrimetoxisilano (adaptado de [15]).

Como pré-requisitos gerais para obter um filme de grande qualidade óptica em substrato de vidro, é conveniente executar a deposição em ambiente controlado de sala limpa para

evitar qualquer contaminação, quer da solução quer do substrato, por poeiras provenientes do ar. Além disso, a solução deve ser filtrada, e a superfície do substrato limpa de impurezas.

3.3.1 Técnica de deposição por rotação (*"spin-coating"*)

Nesta técnica, uma quantidade em excesso de solução é derramada sobre o substrato, de modo a permitir cobrir a totalidade da sua superfície. O mecanismo de rotação é accionado com uma aceleração rápida até que a velocidade de rotação (geralmente expressa em rpm – rotações por minuto) atinge o valor pretendido. A evaporação do(s) solvente(s) durante o processo de rotação contribui para um aumento significativo da viscosidade. A formação de uma película com espessura uniforme resulta do balanço entre duas forças principais: a força centrífuga, que conduz o líquido radialmente para a periferia, e a força devida à viscosidade, que actua no sentido contrário. A figura 3.9 ilustra, de um modo simplificado, o processo de *"spin-coating"*, que pode ser geralmente dividido em quatro etapas[16]:

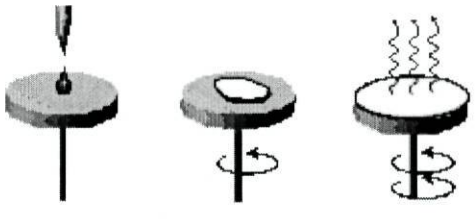


Figura 3.9 – Esquema simplificado do processo de deposição por rotação ou "spin-coating"[17].

Etapa 1

Esta etapa consiste no espalhamento automático ou manual da solução ao longo de toda a superfície do substrato, em estado estacionário ou em movimento lento. Este procedimento fornece um substancial excesso de material a depositar, comparando com a quantidade que é desejada para a espessura final da película (figura 3.10). Para muitas soluções, é importante que a aplicação seja previamente acompanhada pela filtragem da solução para remover as partículas que possam vir a causar defeitos na película final. Outro aspecto importante é o facto da solução cobrir completamente ou não a superfície do substrato. Se não for o caso, o risco de não se obter uma película sobre toda a superfície do substrato é maior.

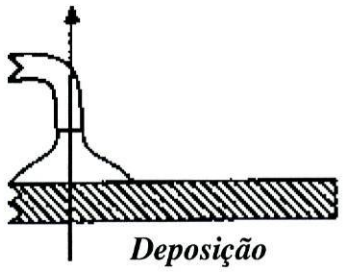


Figura 3.10 – Primeira etapa: deposição[16].

Etapa 2

Nesta etapa (*"spin-up"*), o substrato é acelerado rapidamente até à velocidade de rotação desejada. Este processo é caracterizado pela expulsão agressiva do fluído devido à força centrífuga, contribuindo para a distribuição do próprio fluído em toda a superfície do substrato (figura 3.11).

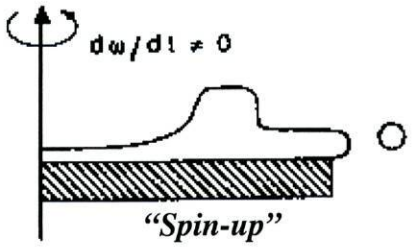


Figura 3.11 – Segunda etapa: "spin-up"[16].

Devido à espessura considerável da solução no início da rotação, movimentos em espiral podem momentaneamente aparecer, como mostra a figura 3.12.

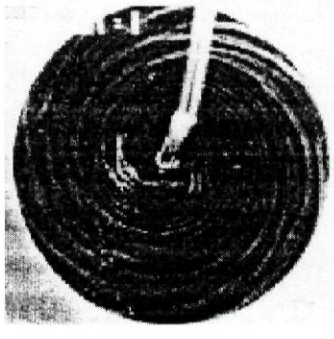


Figura 3.12 – Movimentos em espiral nos primeiros momentos da rotação[16].

Esses movimentos são causados pela inércia que o topo da camada de fluído exerce enquanto que o substrato roda cada vez mais depressa, resultando num diferencial na

velocidade de rotação ao longo da espessura. Com a diminuição da espessura, esse diferencial anula-se e o fluído passa a acompanhar a rotação do substrato.

Etapa 3

Nesta etapa, a velocidade de rotação é mantida constante ("*spin-off*") e a viscosidade vai aumentando de tal modo que passa a controlar o comportamento da diminuição da espessura (figura 3.13).

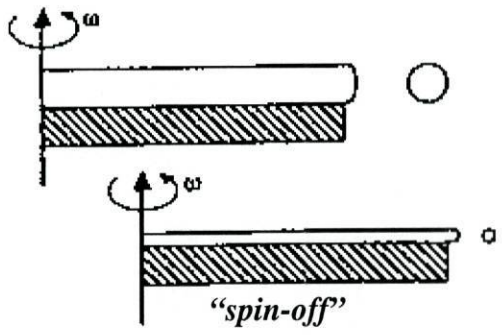


Figura 3.13 – Terceira etapa: "spin-off"[16].

Etapa 4

Nesta etapa, o substrato ainda é mantido à velocidade de rotação constante, mas agora é a evaporação do solvente que passa a dominar o comportamento da diminuição da espessura (figura 3.14). A espessura do filme alcança um ponto em que os efeitos da viscosidade produzem somente um ligeiro fluxo de fluído. A transição para esta etapa depende da volatilidade do(s) solvente(s) contido(s) na película. Assim que a evaporação do solvente se torna o processo dominante, a viscosidade aumenta de tal forma que o fluído transita para o estado de gel.

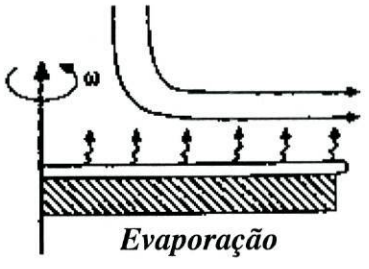


Figura 3.14 – Quarta etapa: evaporação do(s) solvente(s)[16].

As etapas 3 e 4 descrevem dois processos que ocorrem simultaneamente durante o tempo de rotação, embora os efeitos da viscosidade dominem, para a diminuição da espessura, na etapa 3, enquanto que os efeitos da evaporação dominam na etapa 4.

Com a finalidade de estimar a espessura final do filme, alguma modelização tem sido realizada. Para isso, foi considerada uma aproximação razoável, tomando a evaporação como ocorrendo a taxa constante durante a etapa 3; a taxa de diminuição da espessura passa a ser descrita pela equação diferencial[18-20]

$$\frac{dh}{dt} = -2Kh^3 - e \tag{3. 1}$$

com

$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \tag{3. 2}$$

em que h é a espessura do filme (variável com dependência temporal), ρ é a densidade do material, η é a viscosidade, ω é a velocidade de rotação, e e é a taxa de evaporação. É de realçar que, para o processo sol-gel, a viscosidade e a densidade variam ao longo do tempo, aumentando à medida que a evaporação prossegue. No entanto, em vez de resolver explicitamente esta equação, assume-se que a transição entre as etapas 3 e 4 ocorre quando os efeitos provocados pela evaporação dos solventes igualam os efeitos do fluxo do material viscoso, e portanto a espessura final do filme pode ser estimada como sendo

$$h_f = c_0\left(\frac{e}{2(1-c_0)K}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3. 3}$$

em que c_0 é a concentração inicial do material a depositar em solução.

A taxa de evaporação e pode ser obtida através da representação gráfica de dh/dt em função de $2h^3$, cujos valores podem ser obtidos experimentalmente durante o tempo de rotação por técnicas interferométricas. Esta análise é apenas válida para soluções denominadas "bem comportadas", cujo solvente ou solventes possuem o mesmo grau de volatilidade.

Evaporação mais rápida resulta em filmes mais espessos, enquanto que uma evaporação mais lenta prolonga a etapa 3, gerando espessuras mais reduzidas.

A experiência mostra também que a taxa de evaporação depende da velocidade de rotação de acordo com

$$e = C\sqrt{\omega} \tag{3.4}$$

em que C é determinada para condições experimentais específicas.

Geralmente, a expressão que relaciona a espessura final do filme com a velocidade de rotação é determinada empiricamente e é do tipo[17]

$$h = A \cdot \omega^{-B} \tag{3.5}$$

A figura 3.15 mostra a variação da espessura em função da velocidade de rotação para uma solução de tetraetoxisilano (TEOS) dopada com óxido de titânio para valores diferentes da viscosidade (relacionada com o grau de diluição em etanol).

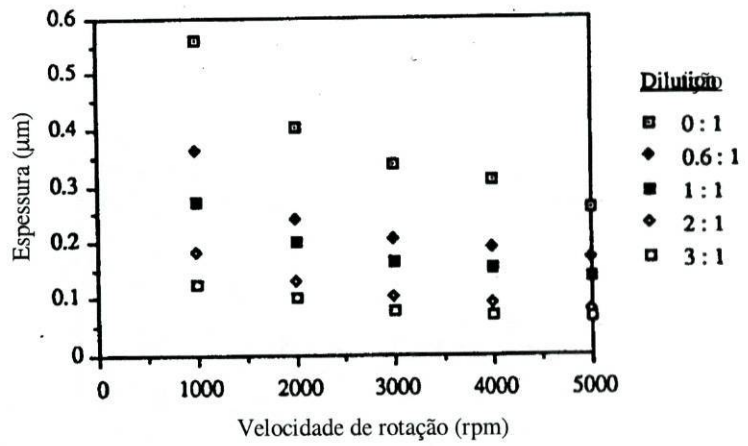


Figura 3.15 – Espessura de películas em função da velocidade de rotação para filmes de SiO_2:TiO_2 a 6.25 mol% obtidos a partir de soluções com viscosidades diferentes[21].

Em geral, é desejável que exista controlo da humidade e da temperatura do ambiente onde é realizada a deposição, uma vez que alguns dos parâmetros citados, como a viscosidade e a taxa de evaporação, vão depender dessas condições ambientais. Além disso, existe um conjunto de defeitos que podem eventualmente aparecer e que são característicos da deposição por "*spin-coating*":

"*Cometas*": Ocorrem quando partículas sólidas de volume relativamente grande impedem o fluxo normal da solução no substrato em movimento. A presença de cometas pode ser eliminada trabalhando em sala limpa e por filtragem das soluções. A figura 3.16 apresenta um exemplo de "cometa" num filme constituído pelo sistema SiO_2/TiO_2 sobre silício, obtido a 1000 rpm.

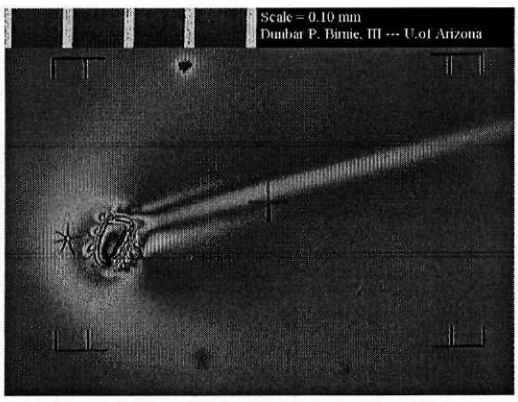


Figura 3.16 – Exemplo de um "cometa" num filme de SiO_2-TiO_2 sobre silício preparado por sol-gel usando "spin-coating" a 1000 rpm[22].

"Estriado": São linhas orientadas radialmente, com diferentes espessuras. Tais anomalias indesejáveis ocorrem principalmente devido à tensão superficial gerada durante a evaporação irregular de solventes. A figura 3.17 mostra um exemplo.

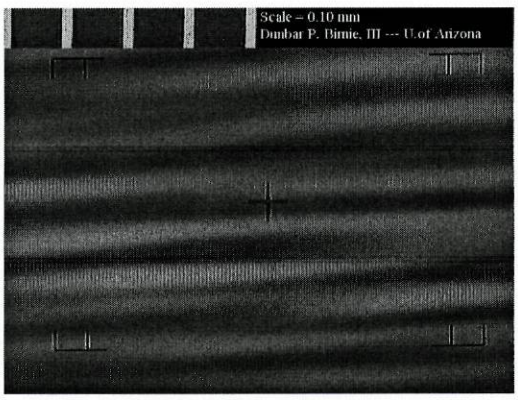


Figura 3.17 – Efeito de estrias radiais num filme de SiO_2-TiO_2 com espessura de 300 nm obtido por "spin-coating" a 1000 rpm[22].

"Efeitos de bordo": Os bordos do substrato são sempre motivos de preocupação em "*spin-coating*". De facto, quanto maior for a área com boa uniformidade, maior é o número de dispositivos que se pode fabricar num único substrato. No entanto, os efeitos da tensão superficial fazem com que seja difícil, para a solução ejectada radialmente para fora, abandonar os bordos do substrato. Resulta, assim, em toda a periferia do substrato, uma zona de bordo em que a espessura da película é maior. Por outro lado, se o substrato

não apresenta simetria radial e se tem, em particular, geometria rectangular, então a zona correspondente aos cantos do substrato sofre perturbações que se traduzem em não-uniformidades na espessura do filme nessas mesmas zonas.

Outros defeitos podem eventualmente surgir, tais como marcas do próprio "*chuck*" no filme (indicando um padrão com diferenças na espessura); a alteração da qualidade do próprio material devido, por exemplo, à humidade (parâmetro crítico) do ar envolvente; e o aparecimento de uma camada superficial fina como expressão de um aumento local da viscosidade devido a uma rápida evaporação do solvente à superfície do fluído.

3.3.2 Técnica de deposição por imersão (*"dip-coating"*)

A técnica de deposição por imersão pode ser descrita como um processo em que o substrato é imerso num líquido para depois ser retirado com uma velocidade de translação constante, bem definida, sob condições atmosféricas e temperatura controladas. A espessura é principalmente definida pela velocidade de translação com que o substrato é retirado, pelo conteúdo sólido da solução e pela viscosidade do líquido. Se o sistema funcionar em regime Newtoniano, então a espessura do filme pode ser estimada através da equação de Landau-Levich[17]:

$$h = 0.94 \cdot \frac{(\eta \cdot \mathrm{v})^{2/3}}{\gamma_{\mathrm{LV}}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \qquad (3.6)$$

em que h é a espessura do filme, η é a viscosidade, γ_{LV} é a tensão superficial na interface líquido-vapor, ρ é a densidade do material, g é a aceleração da gravidade, e v é a velocidade de translação. A figura 3.18 mostra as etapas do processo de "*dip-coating*". Este processo consiste em apenas 3 etapas fundamentais:

a) imersão do substrato na solução
b) formação da película por translação ascendente do substrato
c) formação do gel por evaporação do solvente

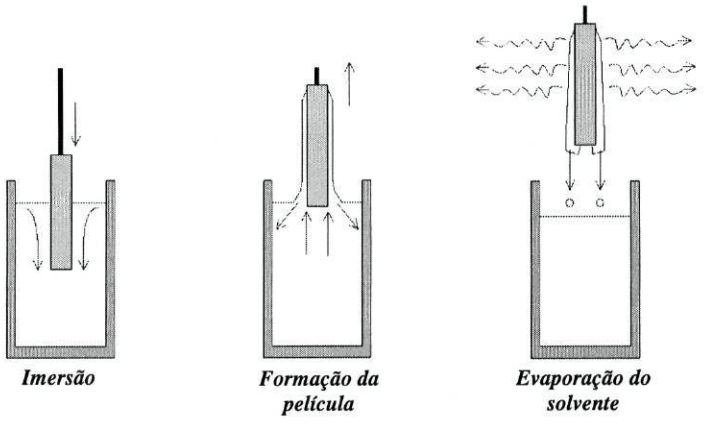


Figura 3.18 – Etapas fundamentais do processo de "dip-coating"[17].

Uma grande vantagem do processo de *"dip-coating"* é que permite, estabelecendo um valor para a viscosidade, obter espessuras de filmes entre 20 nm e 50 μm, com grande precisão, mantendo uma elevada qualidade óptica.

A figura 3.19 mostra o comportamento da espessura final de filmes em sílica híbrida dopada com ZrO_2, formados a partir de uma solução de MAPTMS e n-propóxido de zircónio, em função da velocidade de translação do substrato. A viscosidade pretendida é estabelecida através do controlo do tempo de vida da solução e da temperatura do meio envolvente.

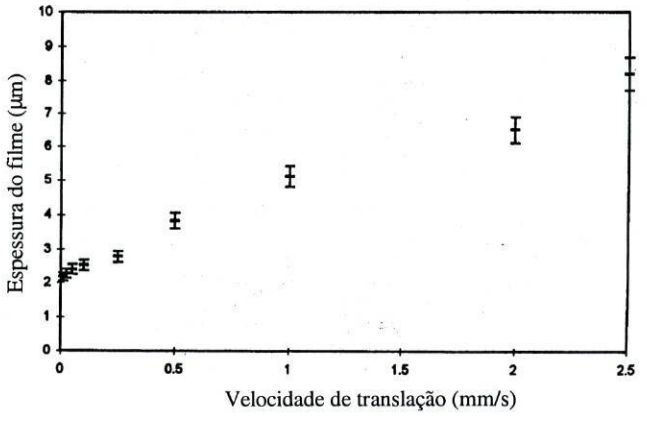


Figura 3.19 – Espessura final de filmes obtidos por "dip-coating" em função da velocidade de translação[23].

O controlo da atmosfera envolvente é indispensável quando se trata de sistemas reactivos, como é o caso dos alcóxidos de metais em sol-gel. De facto, são essas condições atmosféricas que determinam a taxa de evaporação do solvente que, por sua vez, leva ao processo de gelificação e à consequente formação do filme. A figura 3.20 ilustra essas transformações que ocorrem logo após a saída do substrato da solução.

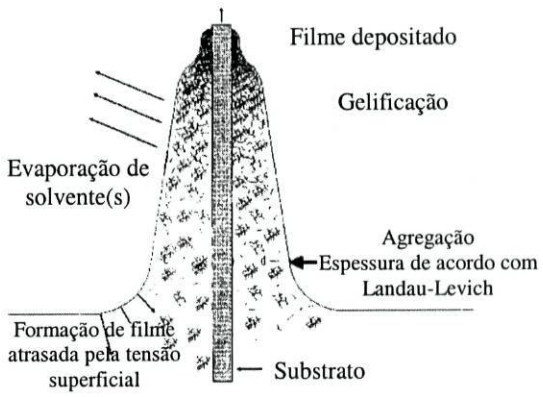


Figura 3.20 – Processo de gelificação durante o processo de "dip-coating" por evaporação do solvente(adaptado de [17]).

A grande desvantagem da técnica de *"dip-coating"* quando comparada com a técnica de *"spin-coating"* é o facto de necessitar uma grande quantidade de solução para a deposição de um filme; por isso, esta técnica é apenas rentável quando é usada para produção em massa.

Para além disso, a deposição por *"dip-coating"* permite obter filmes em ambos os lados do substrato em apenas uma etapa, o que não acontece com a técnica de *"spin-coating"*. A espessura de cada um dos filmes pode ser controlada com uma nova versão da técnica original: *"dip-coating"* com dependência em ângulo, que se encontra ilustrada na figura 3.21. A diferença entre as espessuras dos filmes obtidos em ambos os lados do substrato é controlada pelo ângulo de imersão, ângulo formado pela direcção do substrato e a normal à superfície da solução.

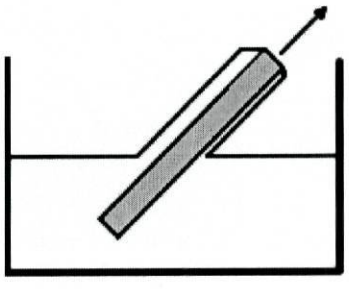


Figura 3.21 – Nova versão da tecnologia "dip-coating": imersão com dependência angular[17].

3.3.3 Outras técnicas de deposição

Outras técnicas de revestimento têm sido empregadas, principalmente a nível industrial, para diversas aplicações: revestimentos por "*spray*", revestimento por arrastamento, revestimento por impressão, revestimento capilar, etc. As figuras seguintes (figuras 3.22-24) ilustram esquematicamente algumas destas técnicas[17].

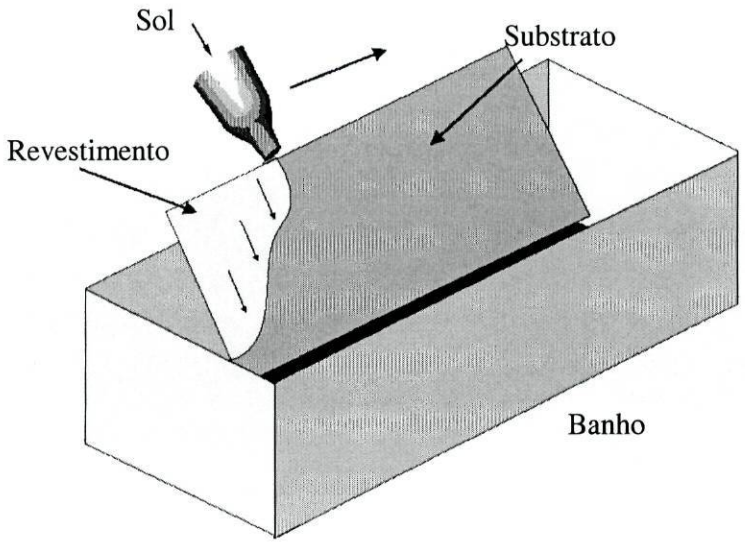


Figura 3.22 – Esquema do processo de revestimento por arrastamento.

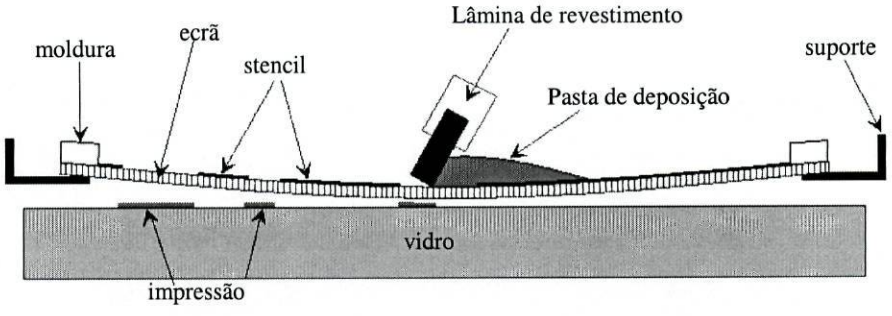


Figura 3.23 – Esquema do processo de revestimento por impressão ("screen-printing").

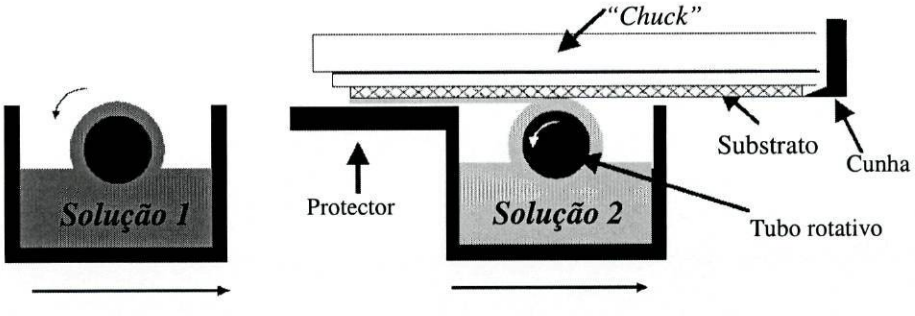


Figura 3.24 – Esquema de revestimento capilar.

3.4 Exposição UV e Fotopolimerização (Híbridos)

3.4.1 Polimerização orgânica

A classe dos alcóxidos organicamente modificados (organoalcóxidos), designados por híbridos, tem vindo a ser intensamente explorada nos últimos anos[1]. Estes híbridos diferem dos alcóxidos inorgânicos por possuírem duas funcionalidades distintas: uma, resultante dos grupos alcóxidos (com ligações do tipo M–OR) sujeitos às reacções de hidrólise e policondensação, e que são responsáveis pelo processo frequentemente denominado polimerização inorgânica; e outra, resultante da ligação de um grupo orgânico ao elemento M através de uma ligação metal-carbono, M–C. Esta ligação é estável relativamente às reacções de hidrólise e condensação; no entanto, essa estabilidade depende da natureza do elemento M. As ligações organometálicas são estáveis quando o elemento M é, por exemplo, o silício; pelo contrário, as ligações M–C não são estáveis perante a hidrólise quando o elemento M é um metal de transição, como é o caso do Ti, Zr, Ce[10].

As ligações do tipo M–O–C–, que eventualmente não sofrem hidrólise, podem vir a fazer a ligação entre partes orgânicas e inorgânicas. Isto pode acontecer quando um alcóxido de metal é quimicamente modificado por quelantes complexos.

Os organoalcoxisilanos (em que M é o Si) têm sido alvo de grande desenvolvimento como precursores de materiais baseados em óxido de silício[14, 24-30]. A natureza dos radicais orgânicos proporciona novas propriedades adicionais a esses materiais. Os organoalcoxisilanos com componente orgânico reactivo, principalmente quando este possui propriedades poliméricas, têm merecido especial atenção. Grupos orgânicos, tais como vinilo, alilo, amino, etc., reagem entre si por acção da radiação UV (radiação energética) ou por efeito da temperatura.

A síntese de materiais baseados neste tipo de precursores baseia-se em dois tipos de reacções. Primeiro, uma rede inorgânica é criada a partir da hidrólise e policondensação dos grupos alcóxidos (polimerização inorgânica). Em seguida, as reacções entre os radicais orgânicos conduzem à chamada polimerização orgânica. O caso particular em que a polimerização é accionada através da radiação UV é designado por fotopolimerização. A figura 3.25 ilustra a sequência na síntese de materiais híbridos.

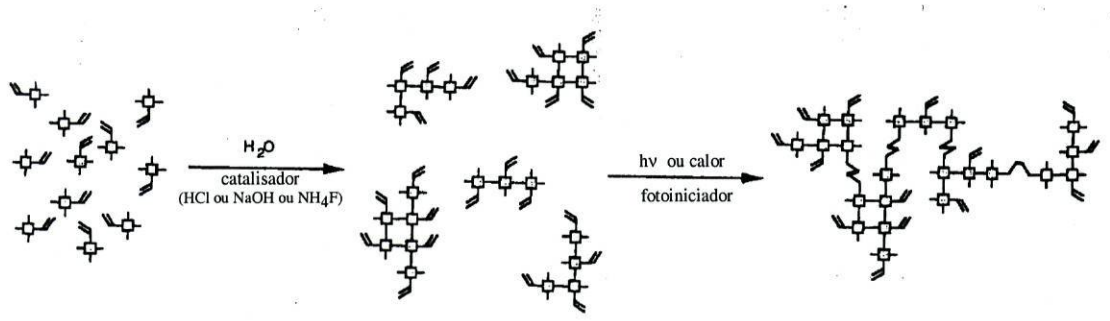


Figura 3.25 – Síntese de um material híbrido a partir de um precursor organoalcóxido [4].

Os materiais fotopolimerizáveis são interessantes porque apresentam solubilidade diferente, em determinados solventes, quando são organicamente polimerizados e quando não o são. Em geral, géis que são organicamente polimerizados não são solúveis em álcool (etanol, propanol) e apresentam uma rigidez estrutural reforçada quando comparados com géis que não são organicamente polimerizados. Estes, porventura, são completamente dissolvidos em álcool. Esta propriedade permite definir estruturas micrométricas, como por exemplo guias em canal, através de processos de cura por radiação ou fotolitografia.

3.4.2 Exposição UV ou fotolitografia

O equipamento que permite iniciar o processo de fotolitografia UV para a produção de microestruturas é constituído por três partes principais: a fonte UV, a máscara, e o alinhador de máscaras.

Fonte UV

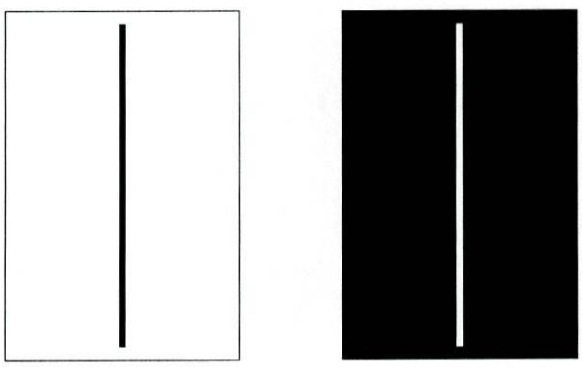
A radiação UV corresponde a comprimentos de onda no intervalo espectral de 10 a 400 nm[31]. A designação UVA refere-se à região do espectro UV que vai desde 315 a 400 nm; UVB refere-se à região espectral compreendida entre 280 a 315 nm; finalmente, UVC refere-se ao intervalo espectral entre 200 a 280 nm. A região espectral que vai de 10 a 200 nm é geralmente considerada separadamente, e designa-se UV em vácuo (*"Vacuum Ultraviolet"*) uma vez que esses comprimentos de onda são absorvidos pelo ar.

A escolha da lâmpada UV é orientada pelo espectro de absorção do material a polimerizar, e idealmente deve emitir a maior parte da sua potência no intervalo de comprimentos de onda em que se desencadeia no material o processo de polimerização de forma eficiente.

Máscara

A máscara é constituída por um substrato, essencialmente transparente à radiação UV que o atravessa, sobre o qual é transcrito o padrão que se quer projectar no material a polimerizar. Geralmente, a sílica pura é o material de base para o substrato, uma vez que é mais transparente, para comprimentos de onda mais curtos da zona UV, do que qualquer outro material vítreo existente. O padrão é definido sobre um filme de um material opaco à radiação, depositado sobre o substrato, o que resulta numa máscara de amplitude. O filme pode ser obtido a partir de materiais tais como o óxido de ferro e o crómio (transparente e opaco no visível, respectivamente)[32].

As máscaras podem agrupar-se em dois tipos: "*dark-field*" e "*light-field*". Nas primeiras, as zonas que definem as estruturas a fabricar são transparentes à radiação UV. As segundas, são negativos das primeiras, ou seja as zonas que definem as estruturas são opacas à radiação, como mostra a figura 3.26.



(a) (b)

Figura 3.26 – Tipos de máscaras utilizadas em processos fotolitográficos. As zonas escuras indicam regiões opacas à radiação UV, enquanto que as zonas claras indicam zonas de transparência;. (a) máscara "light field"; (b) máscara "dark-field".

As máscaras "dark-field" são as que, normalmente, se usam para definir as microestruturas em materiais baseados nos organoalcoxisilanos; essas estruturas correspondem a zonas que foram iluminadas pela radiação UV e, por isso, foram polimerizadas.

Alinhador de máscaras

Um alinhador de máscaras é um instrumento que permite alinhar a máscara com o filme a expor. Para uma exposição ideal, a máscara deve entrar em contacto com o filme, e a

radiação incidente deve ser perfeitamente colimada de modo a minimizar os efeitos resultantes da difracção pelo contorno do padrão definido na máscara (figura 3.27). Para além disso, estes efeitos ainda podem ser atenuados com o uso de fontes UV com comprimento de onda curto.

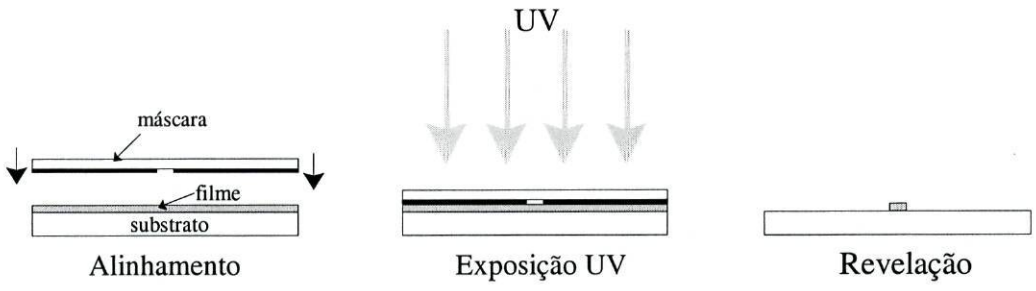


Figura 3.27 – Principais etapas do processo litográfico para a fabricação de estruturas, em particular guias de onda em canal.

Após exposição UV, seguir-se-á um passo final de revelação, destinado a remover a área do filme não exposta através da máscara (definindo, assim, uma estrutura em relevo de material híbrido sobre o substrato).

3.4.3 Fotoiniciadores

Se, porventura, a fonte UV não emitir na banda do espectro para a qual o material absorve e se polimeriza, então é usual a adição de um fotoiniciador à solução sol-gel antes de ser depositada. A função do fotoiniciador é converter energia captada da radiação UV em energia química, produzindo espécies iniciadoras da polimerização sob a forma de radicais livres ou de catiões[33]. Para que um fotoiniciador seja eficiente, é obviamente conveniente que a banda de absorção do próprio fotoiniciador se sobreponha significativamente ao espectro de emissão da fonte UV disponível.

Os fotoiniciadores dividem-se em duas categorias, conforme o processo químico gerado: fotoiniciadores de radicais livres e fotoiniciadores de catiões[34].

Os da primeira categoria, quando são expostos a uma banda espectral específica, absorvem a radiação e produzem radicais livres que reagem com a parte orgânica do material, desencadeando o processo de polimerização. Neste tipo de processo químico, a reacção desenvolve-se ao longo do tempo somente quando o material a polimerizar é exposto ao UV. Em alguns casos, a cura por UV pode ser retardada devido à presença de

oxigénio; este problema pode ser ultrapassado se for usada, na zona da exposição, uma atmosfera inerte.

Os fotoiniciadores da segunda categoria formam, quando expostos à radiação UV, um catalisador ácido e, consequentemente, este inicia a reacção química catiónica. Ao contrário do processo químico de radicais livres, as reacções catiónicas continuam a decorrer mesmo depois da exposição terminada. É também geralmente aceite que a cura por catiões não é afectada pela presença do oxigénio, e portanto elimina a necessidade de uma atmosfera inerte.

Para a selecção correcta de um fotoiniciador é essencial obter a informação necessária sobre o seu espectro de absorção. O Irgacure 184 (comercializado pela CIBA) é um exemplo de fotoiniciador (de radicais livres) muito utilizado para polimerizar géis formados a partir do precursor híbrido metacriloxopropiltrimetoxisilano (MAPTMS). A figura 3.28 mostra um exemplo de espectro de absorção do Irgacure 184 dissolvido em álcool metílico de pureza espectrofotométrica. As concentrações são expressas em massa percentual de soluto por unidade de volume de solvente.

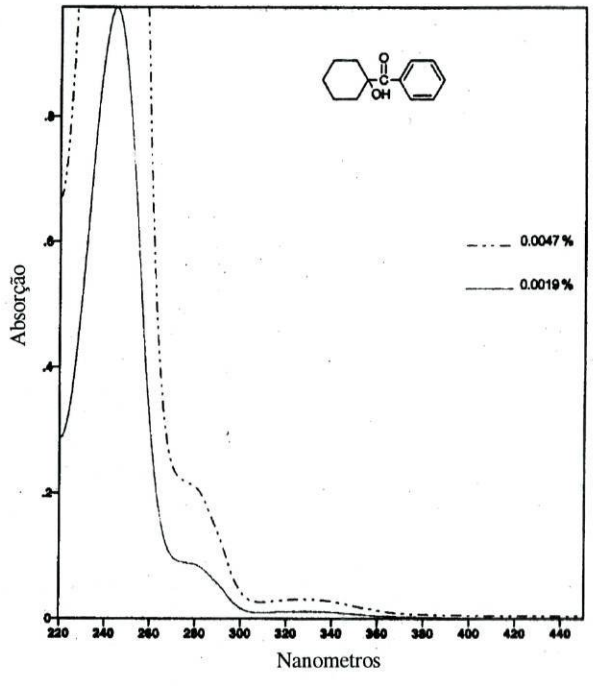


Figura 3.28 – Espectro de absorção do Irgacure 184 em solução de metanol, para diferentes concentrações[33].

A cura ou polimerização por exposição UV requer, na maior parte das vezes, o uso de um fotoiniciador; um outro processo de cura possível, que é a cura por incidência de um

feixe de electrões suficientemente energéticos ("*electron beam*"), não precisa de fotoiniciador[35]. No entanto, a exposição UV é o sistema de cura dominante, uma vez que o sistema de feixe de electrões envolve um custo de investimento demasiado elevado.

3.3.4 Efeitos da fotopolimerização

O controlo do perfil de índice de refracção de guias de onda (quer planares, quer em canal), formados a partir de materiais fotopolimerizáveis à base de sílica híbrida dopada, é extremamente importante para possibilitar a simulação útil de dispositivos e, consequentemente, a sua concretização prática. Estudos do efeito da fotopolimerização sobre o índice de refracção de guias de onda baseados num material composto por sílica híbrida (com origem no precursor MAPTMS) dopada com óxido de zircónio (ZrO_2) foram já realizados e publicados[6, 23, 36]. O MAPTMS é o precursor que fornece os elementos para a matriz de sílica com uma componente orgânica, propilmetacrilato, que é fotopolimerizável. O óxido de zircónio é utilizado para modificar o índice de refracção.

Existem vários parâmetros, directa e indirectamente relacionados com a fotopolimerização, que afectam o índice de refracção do material, tais como a espessura do filme depositado, a potência da fonte UV, o tempo de exposição à radiação UV, e o tipo de fotoiniciador.

É facilmente compreensível que, quanto maior for a potência da fonte UV utilizada, menor deverá ser o tempo de exposição para uma polimerização completa. Para além disso, para uma determinada potência, o tempo de exposição será tanto maior quanto maior for a espessura do filme depositado para dar origem ao guia de onda.

O tempo de exposição à radiação UV altera o índice de refracção do material a polimerizar, aumentando-o até atingir um ponto de saturação. A figura 3.29 mostra a dependência do índice de refracção de filmes em sol-gel com o tempo de exposição, para um guia planar e para um guia em canal.

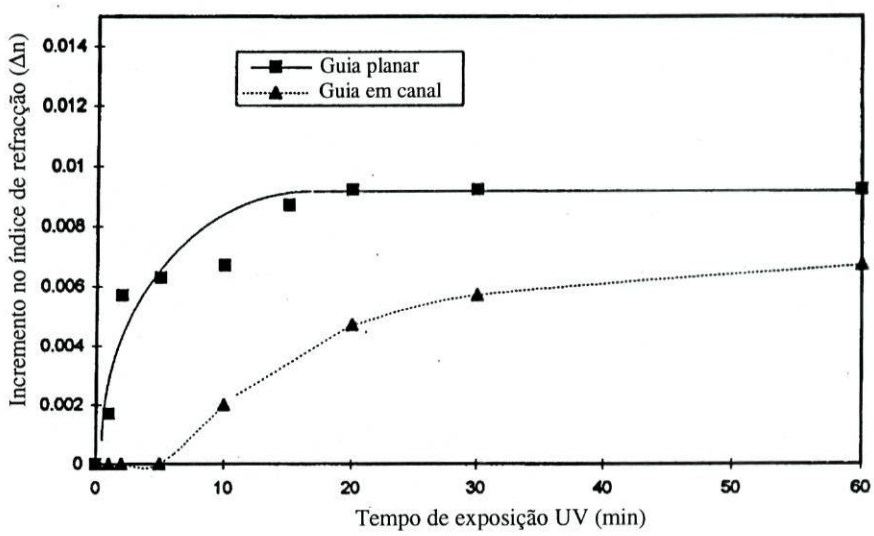


Figura 3.29 – Aumento do índice de refracção em filmes sol-gel em função do tempo de exposição UV para guias planares e em canal. A temperatura e o tempo do tratamento térmico foram de 100°C e 60 min, respectivamente[23].

A escolha do fotoiniciador para a iniciação da polimerização também é importante para reduzir, o mais possível, o tempo de exposição. A figura 3.30 mostra a dependência da variação do índice de refracção com o tempo de exposição, para diferentes fotoiniciadores. Pela figura, o fotoiniciador Irgacure 1800 atinge o ponto de saturação mais rapidamente, provocando também o maior aumento do índice (Δn=0.013).

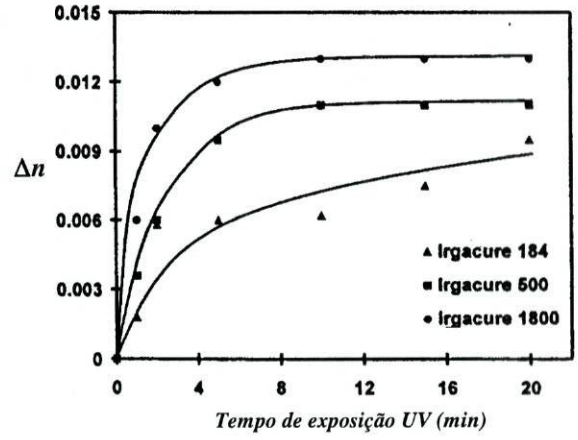


Figura 3.30 – Variação do índice de refracção com o tempo de exposição UV para diferentes fotoiniciadores[37].

A determinação da resposta do material perante a intensidade da radiação UV incidente é importante na tentativa de reduzir os efeitos nefastos da difracção da radiação UV nos contornos do padrão da máscara utilizada para definir guias em canal. Esses efeitos

aumentam a rugosidade das paredes do guia e consequentemente, dão origem ao aumento da difusão da luz ("*scattering*") propagada, traduzindo-se em perdas.

O efeito da exposição UV em atmosfera inerte (nitrogénio) sobre o tempo de exposição está ilustrado na figura 3.31, comprovando que, nestas condições, o tempo necessário para atingir a variação máxima do índice é largamente reduzido.

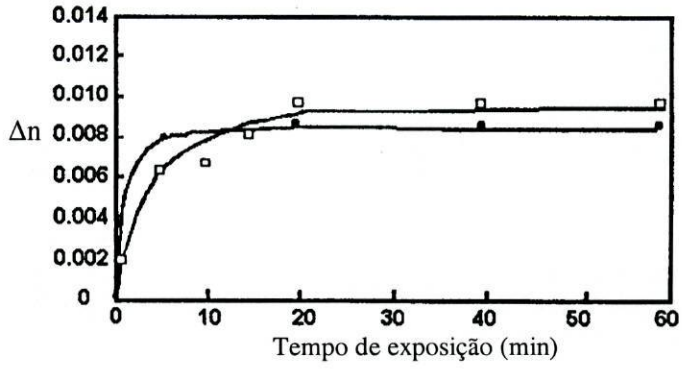


Figura 3.31 – Variação do índice de refracção em função do tempo de exposição UV para diferentes condições ambientais: □ - exposição natural; • - exposição sob fluxo de nitrogénio[36].

3.5 Tratamentos Térmicos nos Materiais Híbridos

O processo de formação de filmes via sol-gel engloba, em geral, dois tipos de tratamento térmico, envolvendo diferentes temperaturas e tendo finalidades diferentes.

O primeiro já foi referido, e é denominado secagem (*pre-bake*). Este tratamento envolve temperaturas relativamente baixas, sendo na maior parte dos casos inferiores a 100ºC, e consiste na remoção da fase líquida existente no interior dos poros do gel formado na deposição. Este processo é normalmente realizado imediatamente a seguir à deposição. Nos materiais híbridos fotopolimerizáveis, a secagem é importante porque evita a aderência e, consequentemente, uma possível danificação do filme quando este entra em contacto com a máscara na altura da exposição UV que inicia o processo de polimerização orgânica.

Após a secagem, o produto obtido (xerogel) é caracterizado por possuir uma estrutura aberta, devido à interconexão dos numerosos poros, e estará de facto seco se não se verificar a perda de massa com o tempo; contudo, existe ainda água na sua estrutura, na forma de grupos hidróxidos residuais, cuja reactividade com os grupos alcóxidos foi nula[9].

A última fase do processo sol-gel é preenchida por outro tipo de tratamento térmico, denominado densificação (*post-bake*), e envolve temperaturas mais elevadas. Este

tratamento consiste na remoção dos grupos OH e OR residuais, assim como na diminuição da porosidade por compactação do material, levando ao aumento da densidade. O sistema evolui no sentido do equilíbrio termodinâmico, diminuindo a área superficial e a energia livre total do sistema[8].

A estrutura final de um vidro produzido via sol-gel não depende apenas dos precursores e dos parâmetros de elaboração, mas é também dependente do processo de densificação responsável pela transição gel→vidro.

O processo de densificação envolve temperaturas diferentes quando se trata de materiais puramente inorgânicos ou de híbridos.

Para materiais inorgânicos, a densificação é conseguida com temperaturas iguais ou inferiores à temperatura de transição T_g (entre 1000 e 1700ºC)[9]. Essa temperatura ronda os 1000ºC para a sílica. No entanto, a eliminação dos grupos residuais OR e OH pode não coincidir com a densificação. De facto, os géis possuem uma energia livre superior à do vidro, principalmente porque têm uma maior área superficial. Essa área superficial diminui com o aumento da temperatura de densificação. No entanto, foi verificado, em alguns sistemas, um aumento da área superficial para materiais tratados termicamente até uma temperatura entre os 300 a 500ºC. Este aumento na área superficial é atribuído principalmente à remoção dos grupos OH e OR nos microporos, acompanhada de uma densificação deficiente[9]. A partir desse ponto, o aumento progressivo da temperatura leva à diminuição da área superficial por compactação, eliminando os poros. Devido à elevada rigidez da estrutura da matriz dos materiais inorgânicos, a densificação provoca o aparecimento de fissuras quando a espessura dos filmes formados ultrapassa um determinado valor (0.6 μm)[21].

Para materiais híbridos, a temperatura usada no tratamento térmico final (densificação) não pode ultrapassar valores próximos de 200ºC, temperatura a partir da qual a parte orgânica do material é danificada. A modificação orgânica, a nível molecular, duma estrutura inorgânica oferece uma flexibilidade estrutural superior e possibilita, com tratamento térmico, a formação de filmes sem fracturas com espessuras superiores às dos obtidos com apenas uma deposição em material inorgânico.

O valor do índice de refracção dos materiais é uma variável dependente da temperatura do tratamento térmico a que estão sujeitos; é previsível que o índice de refracção aumente com o grau de compactação do material. A figura 3.32 ilustra este comportamento para um sistema híbrido baseado no precursor MAPTMS, para elementos dopantes diferentes e com

concentrações distintas. Observa-se facilmente que o comportamento do índice de refracção em função da temperatura de densificação é semelhante para ambos os casos.

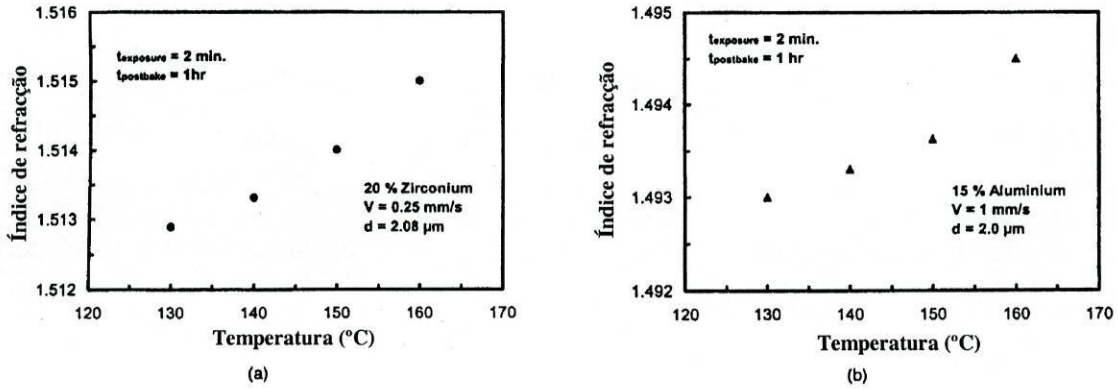


Figura 3.32 – Índice de refracção de filmes sol-gel em função da temperatura de tratamento térmico: (a) dopagem com 20% Zr; (b) dopagem com 15% Al[6].

No entanto, um determinado valor da temperatura de tratamento térmico provoca alterações diferentes sobre o índice de refracção de filmes que são anteriormente expostos ao UV com tempos de exposição não coincidentes. Como se pode observar no gráfico da figura 3.33, um filme que é exposto ao UV com um tempo maior de exposição sofre um aumento maior do índice de refracção para uma determinada temperatura de tratamento térmico. Por outras palavras, uma determinada variação do índice de refracção ocorre a uma temperatura mais baixa num filme que foi mais tempo exposto.

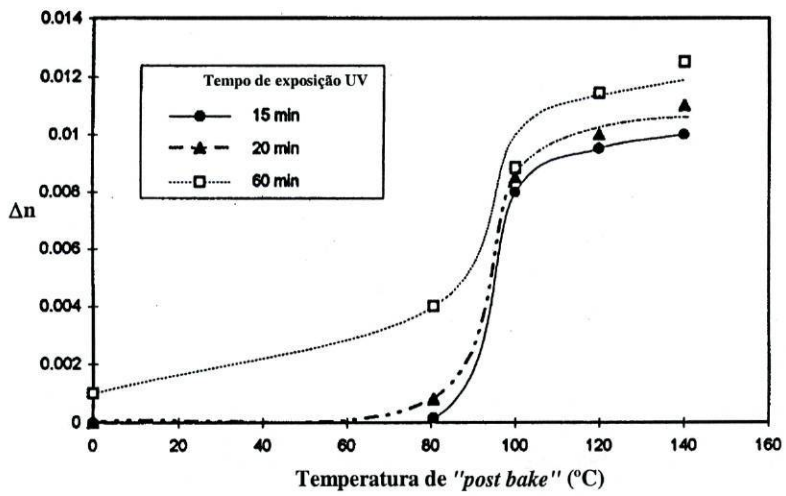


Figura 3.33 – Dependência do aumento do índice de refracção Δn com a temperatura de densificação ("post-bake") para diferentes tempos de exposição UV[23].

Na figura 3.34 está representada a dependência do aumento do índice de refracção em função de três parâmetros: o tempo de exposição UV, a temperatura e o tempo do tratamento térmico (*"post-bake"*). A variação de Δn com o tempo de exposição UV continua a ter o mesmo comportamento exibido nas figuras 3.29 e 3.30, para os diferentes valores da temperatura e do tempo de densificação. No entanto, não existe grande diferença no valor do aumento de índice de refracção para temperaturas diferentes (130 e 150ºC) de tratamento térmico com a mesma duração (1h); quando o tempo do tratamento térmico é progressivamente aumentado para 5 e 10 horas, o aumento do índice de refracção com a exposição UV é menor. Observa-se que, para o tempo de 10 horas, a variação do índice de refracção em função do tempo de exposição UV é praticamente nula.

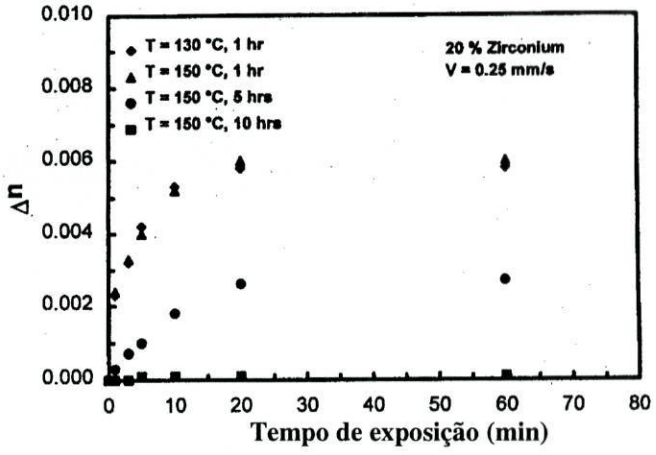
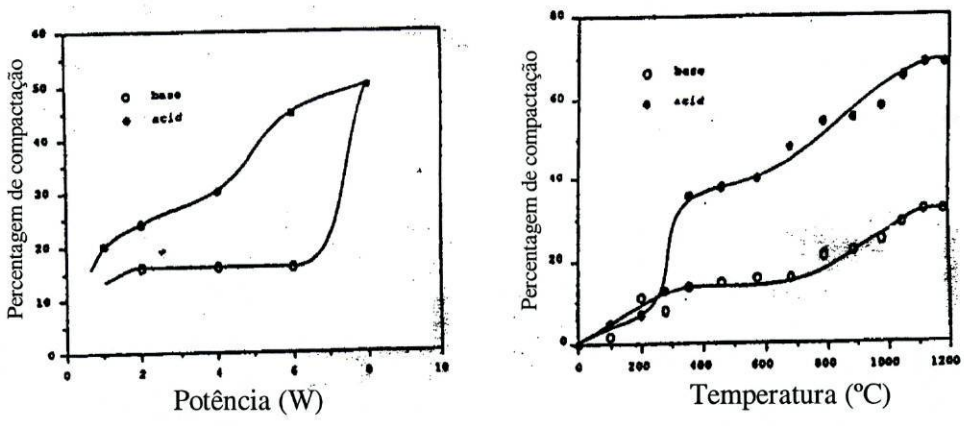


Figura 3.34 – Comportamento do aumento do índice de refracção com o tempo de exposição UV para diferentes valores da temperatura e do tempo do tratamento térmico ("post-bake")[6].

A densificação pode também ser provocada por acção laser. Este método é benéfico, principalmente, quando se usa substratos que não suportam temperaturas demasiado elevadas. O feixe laser incidente provoca um aquecimento localizado no filme, que produz uma densificação também localizada, acompanhada de uma diminuição da espessura. A figura 3.35 mostra este efeito localizado de diminuição da espessura resultante da compactação por acção de um laser de Nd:YAG em filmes produzidos a partir de TEOS.



(a) (b)

Figura 3.35 – (a) Percentagem de compactação de material formado a partir de soluções de TEOS catalizadas por ácido (HCl) e base (NH_4OH)[38]*: (a) por acção laser; (b) por temperatura.*

3.6 Comentário final

Neste capítulo, foram apresentadas as reacções químicas de hidrólise e policondensação associadas ao processo sol-gel; foi descrita a influência de um grande número de parâmetros sobre este processo químico, revelando-se nas propriedades dos materiais resultantes. Foram abordadas as diferentes técnicas de deposição de filmes a partir de soluções, frisando com mais pormenor as técnicas de deposição mais utilizadas em sol-gel: *"spin-coating"* e *"dip-coating"*. O processo sol-gel híbrido revela-se de grande potencial tecnológico, porque permite depositar camadas de material (sílica híbrida) fotopolimerizável por exposição ao UV, e assim definir estruturas microscópicas por simples dissolução do material não exposto com um solvente orgânico adequado. Outra vantagem dos materiais híbridos é a redução da temperatura de tratamento térmico, uma vez que as componentes orgânicas não suportam temperaturas elevadas (geralmente acima de 200°C). O precursor MAPTMS tem desempenhado, em particular, um papel importante para o sucesso desta tecnologia.

CAPÍTULO 4

Técnicas de Caracterização Óptica

4.1 Introdução

Neste capítulo, referir-se-á algumas técnicas experimentais usadas para caracterizar guias de onda ópticos produzidos por sol-gel. O estudo da composição e da estrutura dos materiais que constituem os guias de onda é possível através de um conjunto de métodos espectroscópicos: a espectroscopia de fotoemissão de raios X (XPS) é utilizada para identificar e avaliar quantitativamente os elementos presentes na amostra; a espectroscopia de transmissão no infravermelho (IV) permite obter informação sobre as ligações químicas presentes, como a concentração de grupos hidróxidos (OH) no material. A espectroscopia de difusão Raman, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (NMR), e a espectroscopia no visível e UV são, também, métodos possíveis de caracterização[1, 2].

As técnicas de caracterização de natureza físico-química englobam a microscopia electrónica (varrimento e transmissão), microscopia de força atómica para o estudo da rugosidade e da presença de nanocristais na superfície dos filmes, registo de observações ao microscópio óptico, estudos de perfilometria de agulha para determinar espessuras de filmes, elipsometria, e método das "m-lines" por acoplamento com prisma para determinar os índices de refracção dos materiais ópticos, entre outros.

No trabalho desenvolvido, foram apenas realizadas medidas de perfilometria de agulha, observações ao microscópio óptico e medidas de índices de refracção em guias de onda planares através do método das "m-lines".

4.2 Caracterização óptica dos guias de onda

A caracterização óptica de guias de onda engloba, tipicamente, o cálculo do perfil de índice de refracção através da medição dos índices efectivos dos modos de propagação, a medição das perdas de propagação, da distribuição do perfil modal, e da birrefringência modal, entre outros parâmetros. São descritos os métodos geralmente adoptados para obter as características ópticas sobre um guia de onda, planar ou em canal.

4.2.1 Medição dos índices efectivos pelo método das "m-lines"

O método das "m-lines" é o mais comum para determinar os índices efectivos dos modos suportados por um guia de onda planar.

O acoplamento de um feixe laser exterior a um modo do guia planar através de um prisma é governado pelo ângulo de incidência na base do prisma. Este ângulo θ determina a velocidade de fase da onda incidente na direcção de propagação ao longo do guia planar, $v_i = c/n_p \cdot sen\theta$. Existe acoplamento forte da onda exterior para o guia quando o ângulo θ é tal que a velocidade de fase, v_i, iguala a velocidade de fase, v_m, de um dos modos suportados pela estrutura. Determinando os ângulos para os quais existe acoplamento forte, podemos determinar, para cada um dos modos, as respectivas constantes de propagação. A verificação de uma situação de acoplamento forte pode ser feita, facilmente, com um segundo prisma, que promove o processo inverso de desacoplamento de um modo guiado para o exterior.

Para que exista boa eficiência de acoplamento, algumas condições devem ser verificadas. Em primeiro lugar, o espaço entre o prisma e o guia deve ser pequeno, pelo que o guia deve ser pressionado contra base do prisma. Por outro lado, o comprimento de interacção deve ser bem ajustado, tendo em conta a eficiência de acoplamento. Este ajustamento é efectuado variando a posição do feixe incidente na base do prisma, junto à aresta.

A montagem experimental que permite determinar os ângulos de acoplamento está representada na figura 4.1.

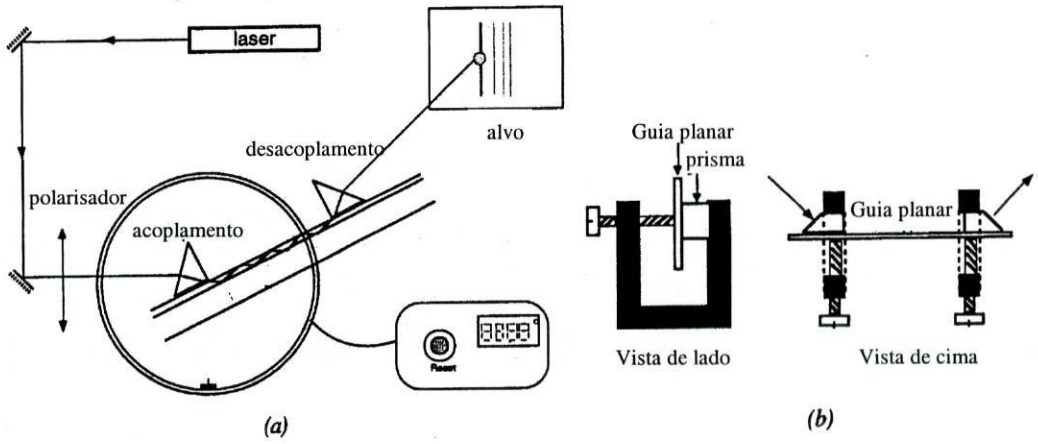


Figura 4.1 – (a) Esquema da montagem experimental de acoplamento com prisma; (b) detalhe do contacto do prisma com o guia[3].

Todo o conjunto (prisma de acoplamento, prisma de desacoplamento e guia) é colocado numa plataforma de rotação (precisão de 0.01°). O guia a caracterizar é montado num suporte em forma de U e pressionado contra a base do prisma por intermédio de um parafuso em teflon; este suporte encontra-se fixo na plataforma de rotação. Todo o conjunto deve ser ajustado de tal forma que o feixe de incidência se mantenha estacionário na base do prisma de acoplamento quando a plataforma é rodada. De forma a optimizar facilmente o acoplamento, é conveniente que todo o conjunto seja ainda dotado da possibilidade de efectuar movimentos micrométricos de translação segundo as três direcções ortogonais. É ainda conveniente colocar dois espelhos para conduzir o feixe laser ao prisma de acoplamento.

A direcção de referência a partir da qual são feitas as medições angulares é aquela para a qual o feixe reflectido pelo prisma coincide com o feixe incidente.

Quando um dos modos do guia é excitado, observa-se no alvo várias "m-lines" que correspondem aos vários modos do guia (para o caso de ser multimodo). Idealmente, só se deveria ver a "m-line" correspondente ao modo para o qual existe sincronismo. Contudo, devido às imperfeições dos guias, existe acoplamento entre o modo excitado e os outros modos suportados, pelo que se vêem no alvo, simultaneamente, várias "m-lines". Ao modo excitado corresponde, como é óbvio, a "m-line" mais intensa.

As medições angulares podem ser efectuadas de tal modo que a "m-line" mais intensa é colocada sobre um detector e a plataforma é rodada até que o sinal no detector seja máximo.

A constante de propagação, β_e, da onda no prisma, segundo a direcção de propagação do guia, é dada por:

$$\beta_e = k_0 n_p sen\theta \tag{4.1}$$

em que $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ é o número de onda no vácuo. Existe sincronismo quando as duas constantes de propagação (do modo guiado e da onda evanescente no prisma) são iguais:

$$\beta_e = \beta = k_0 n_p sen\theta \tag{4.2}$$

A cada valor θ, para o qual ocorre transferência de potência óptica do exterior para cada um dos modos, corresponde um índice efectivo do modo respectivo, definido por:

$$n_{eff} = \beta/k_0 = n_p sen\theta \tag{4. 3}$$

Usando a lei de Snell e a geometria do prisma (figura 4.2):

$$\theta = \theta_p + arcsen\left(\frac{sen\theta}{n_p}\right) \tag{4.4}$$

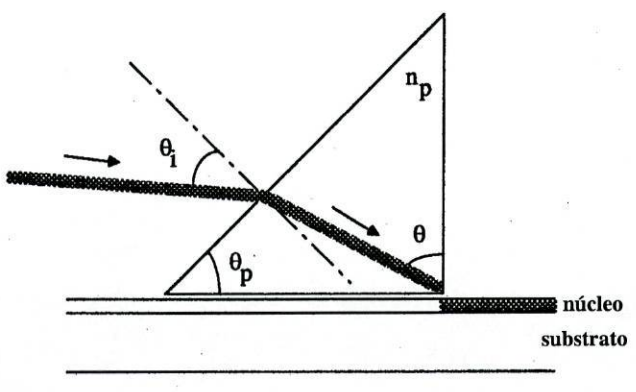


Figura 4.2 – Geometria do acoplamento óptico através de um prisma[3].

Combinando as duas equações anteriores, resulta uma relação para o índice efectivo do modo guiado expresso em função dos parâmetros do prisma e do ângulo de incidência:

$$n_{eff} = n_p \, sen\left[\theta_p + arcsen\left(\frac{sen\theta_i}{n_p}\right)\right] \tag{4.5}$$

Os parâmetros do guia de onda são determinados usando as relações de dispersão referidas no capítulo 2. Os índices efectivos são determinados, portanto, pelo método das "m-lines", e a espessura e o índice de refracção do núcleo, para guias "step index", são os parâmetros a determinar; tal só é possível se o guia suportar, pelo menos, dois modos. Se, porventura, a espessura for conhecida através de outro método (perfilometria), então a cada valor do índice efectivo de um modo guiado, deve corresponder um valor único para o índice de refracção.

4.2.2 Medição das perdas de propagação

Existem vários métodos através dos quais se pode medir as perdas de propagação em guias de onda. A aplicabilidade de cada um dos métodos depende do tipo de guia de onda em análise.

Guia planar

Os métodos de dois e três prismas são os mais usados para medir perdas de propagação em guias de onda planares sem superestrato. O princípio de ambos os métodos é muito semelhante, sendo o segundo a versão optimizada do primeiro: no método dos dois prismas, a qualidade das medidas depende da eficiência de desacoplamento, enquanto que, no método dos três prismas, este problema é contornado pela introdução de um terceiro prisma. É importante salientar que a medição das perdas de propagação através destes métodos só faz verdadeiro sentido para o caso de guias monomodo. No caso de guias multimodo, o valor medido corresponde às perdas de propagação (por absorção e espalhamento) em conjunto com as perdas devidas ao acoplamento desse modo com os outros modos suportados pela estrutura; o resultado depende das condições de excitação do guia.

As perdas de propagação são definidas pelo coeficiente de atenuação α, dado por

$$\alpha = -10\frac{l\log\left(P_0/P_1\right)}{z_1 - z_0} \tag{4.6}$$

em que P_0 e P_1 são as potências desacopladas do guia nas posições z_0 e z_1, respectivamente.

Para determinar as perdas de propagação do guia, é necessário medir a potência transmitida em função da distância de propagação. Como se mostra na figura 4.3, o feixe exterior excita o modo através do prisma 1. Para medir variações de potência em função da distância de propagação, o prisma 2 é colocado em diferentes posições ao longo do guia. Para que as medições efectuadas sejam fiáveis, são necessários três tipos de cuidados: as condições de acoplamento para o prisma 1 devem permanecer inalteradas ao longo de toda a experiência; a posição do prisma 2 (prisma de desacoplamento) sobre o feixe, na direcção perpendicular à direcção de propagação e no plano do substrato, deve ser sempre a mesma; e a pressão exercida por este na face do guia, que determina a eficiência de desacoplamento, deve ser igual para todas as posições de medição do prisma 2.

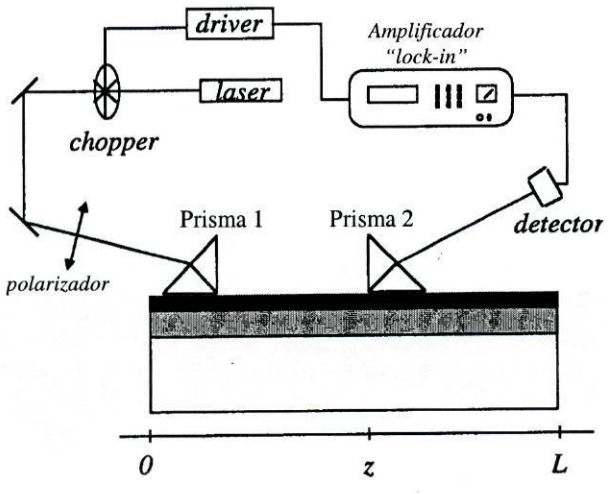


Figura 4.3 – Esquema da montagem para a medição das perdas de propagação pelo método dos dois prismas[3].

Os erros podem ser minimizados por um ajuste linear do gráfico $\log\left(P(z)/P_1\right)$ *vs* $(z_1 - z)$.

De modo a contornar as duas últimas exigências do método dos dois prismas, pode ser introduzido um terceiro prisma, que ocupará uma posição fixa sobre o guia, tal como o prisma 1 (método dos três prismas). A figura 4.4 representa o arranjo experimental.

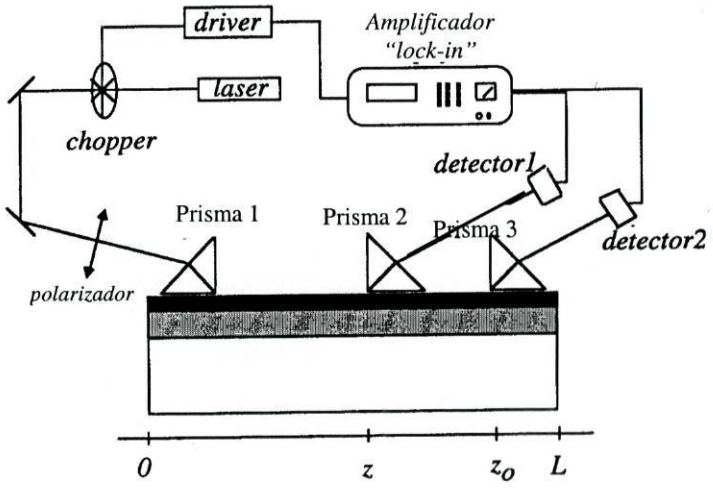


Figura 4. 4 - Esquema da montagem para a medição das perdas de propagação pelo método dos três prismas[3].

As potências desacopladas pelos prismas 2 e 3, P_2 e P_3, nas posições z e z_0, são dadas por:

$$P_2 = \gamma_2 P(z) \tag{4.7}$$

$$P_3 = \gamma_3 \left[P(z) - P_2 \right] \exp\left[-\alpha (z_0 - z) \right] \tag{4.8}$$

em que γ_2 e γ_3 são as eficiências de desacoplamento para os prismas 2 e 3, respectivamente; P(z) é a potência no guia na posição do prisma 2. O passo seguinte é a medição da potência desacoplada pelo prisma 3, na ausência do prisma 2, P_3^0:

$$P_3^0 = \gamma_3 P(z) \exp\left[-\alpha (z_0 - z) \right] \tag{4.9}$$

Eliminando γ_3, obtém-se

$$P(z) = \frac{P_2 P_3^0}{P_3^0 - P_3} \tag{4.10}$$

O coeficiente de atenuação é, neste caso, dado por

$$\alpha = -10 \frac{\log\left[P_2(z) P_3^0 / P_2(z_0) \Delta P_3 \right]}{z - z_0} \tag{4.11}$$

com

$$\Delta P_3 = P_3^0 - P_3$$

Guia em canal

Para as medidas das perdas de propagação no caso de guias em canal, os dois métodos descritos não são apropriados, e por isso recorre-se a outra montagem, ilustrada na figura 4.5, que permite medir as perdas totais de acoplamento, propagação e desacoplamento da radiação.

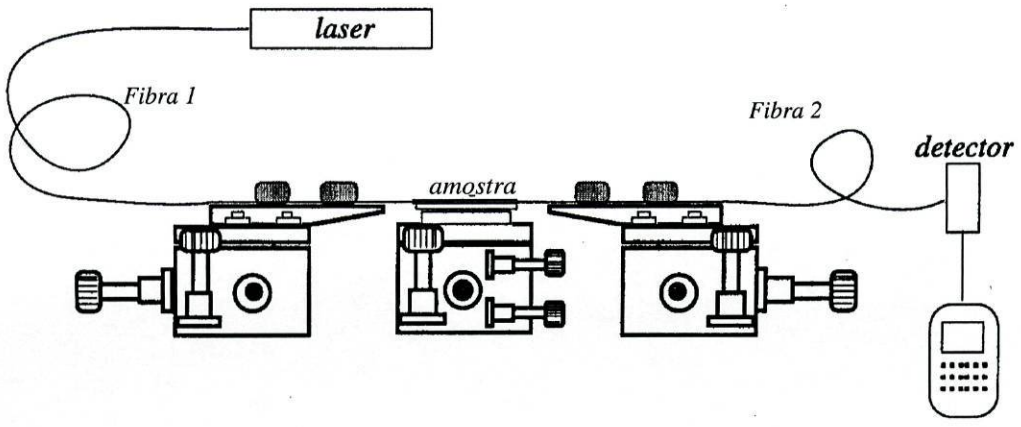


Figura 4.5 – Montagem experimental para a medição das perdas totais de acoplamento, propagação e desacoplamento[3].

Em primeiro lugar, mede-se a potência recebida pelo detector à saída da fibra excitadora monomodo. De seguida, procede-se ao alinhamento da fibra 1 com uma extremidade do guia na amostra, e na outra extremidade, com a fibra 2. A potência à saída da fibra 2 é então medida. A diferença de potências encontrada representa o somatório das perdas de acoplamento/desacoplamento, e das perdas de propagação. As perdas de acoplamento/desacoplamento podem ser decompostas em perdas devidas à reflexão de Fresnel e perdas devidas à não sobreposição dos campos modais do guia e da fibra. A separação das várias contribuições das perdas totais pode ser feita estimando as perdas por acoplamento.

Este tipo de montagem pode ser usado, também, para determinar as tolerâncias de acoplamento com o desalinhamento entre a fibra de entrada e os guias. Neste tipo de experiência é necessário recorrer ao uso de posicionadores piezoeléctricos, que permitem pequenos deslocamentos de precisão.

Para que seja mais fácil efectuar e optimizar o acoplamento, é necessário recorrer ao uso de um microscópio que permita verificar a distância entre os guias e a fibra.

Para determinar as perdas devidas ao acoplamento, é necessário conhecer as distribuições modais, quer para o modo do guia, quer para o modo da fibra. A eficiência de acoplamento é dada por

$$\eta = \frac{\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} E_f(x,y)\cdot E_g(x,y)\,dxdy\right]^2}{\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} E_f^2(x,y)\,dxdy\right]\left[\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} E_g^2(x,y)\,dxdy\right]} \tag{4.12}$$

em que $E_f(x,y)$ e $E_g(x,y)$ são os campos modais da fibra e do guia, respectivamente.

4.2.3 Aquisição da distribuição do perfil modal de um guia de onda em canal

O perfil modal, ou mais especificamente, a distribuição de intensidade de determinado modo, é uma característica importante de um guia de onda. A eficiência de acoplamento de um guia a uma fibra óptica está directamente relacionada com o perfil modal dos modos suportados pela estrutura.

O arranjo experimental para a aquisição do perfil modal está representado na figura 4.6. Para que os perfis modais sejam correctos, é necessário calibrar o sistema de aquisição de imagem. Esta calibração pode ser feita recorrendo a objectos de dimensão conhecida.

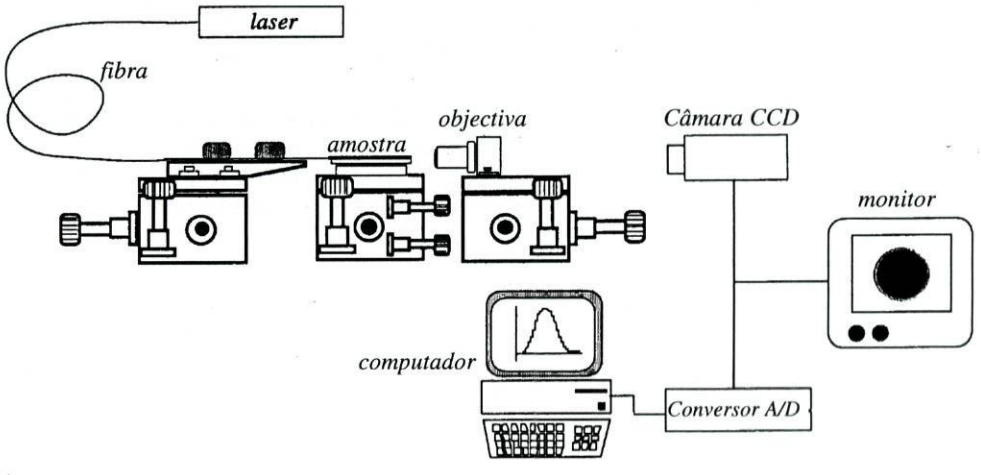


Figura 4.6 – Esquema da montagem experimental para a aquisição da distribuição do perfil modal[3].

Admitindo perfis modais com distribuição gaussiana, a eficiência de acoplamento pode ser calculada por

$$\eta = \frac{4}{\left(\frac{W_x}{d} + \frac{d}{W_x}\right)\left(\frac{W_y}{d} + \frac{d}{W_y}\right)} \tag{4.13}$$

em que W_x e W_y são as larguras das distribuições gaussianas (a $1/e$ do máximo) nas duas direcções ortogonais para o modo do guia e d é a largura do perfil modal da fibra monomodo (definida do mesmo modo).

4.2.3 Determinação da birrefringência modal

A birrefringência em guias de onda planares pode ser medida usando a montagem da figura 4.1 (a), ajustando o estado de polarização do laser para as duas direcções ortogonais TE e TM e medindo os respectivos índices de refracção efectivos.

A birrefringência modal em guias de onda em canal pode ser medida por um método de compensação, usando a montagem experimental representada na figura 4.7.

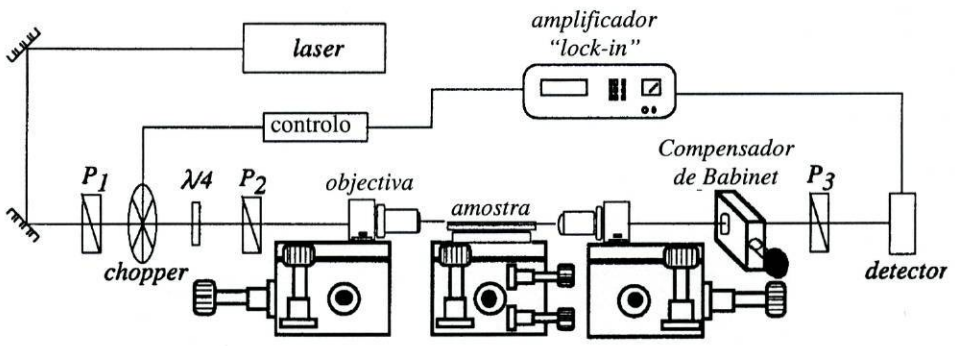


Figura 4.7 – Montagem experimental para a medição da birrefringência em guias de onda em canal[3].

Os polarizadores P são orientados para 45° para excitar ambos os estados de polarização no guia de onda. A diferença de fase, $\Delta\phi$, entre os dois estados de polarização excitados, é medida através de um compensador de Babinet, e está relacionada com as constantes de propagação dos dois estados de polarização, β_{TE} e β_{TM}, e com o caminho óptica Δz de acordo com

$$\Delta\phi = \left(\beta_{TM} - \beta_{TE}\right)\cdot\Delta z + C \tag{4.14}$$

em que C é uma constante de fase introduzida pelos elementos ópticos envolvidos na montagem. A medição é realizada ajustando o compensador de Babinet para uma posição correspondente ao mínimo registado no detector. A birrefringência modal δn é determinada por:

$$\delta n = \frac{\Delta\phi}{\Delta z}\frac{\lambda}{2\pi} \tag{4.15}$$

CAPÍTULO 5

Fabricação de Guias Planares

5.1 Introdução

Os guias planares são os componentes mais simples que se pode considerar em Óptica Integrada. No entanto, estes dispositivos têm geralmente pouco interesse do ponto de vista das aplicações, embora sejam importantes quando se pretende caracterizar todo o processo envolvido na deposição de filmes. O objectivo deste capítulo consiste em descrever o trabalho desenvolvido no sentido de estabelecer uma receita para uma solução sol-gel, suficientemente estável, que permite depositar filmes uniformes de sílica híbrida fotopolimerizável, dopada com óxido de zircónio, e com espessuras da ordem de alguns micrometros. Por razões económicas, os substratos utilizados neste trabalho foram lamelas de microscópio em vidro "*soda-lime*", em vez de substratos de silício com camada fina oxidada (sílica), ou outro substrato de vidro de baixo índice, como vidro borosilicato ou sílica. O respectivo índice de refracção ($n_{(\lambda=0.632\mu m)} \simeq 1.51$) é substancialmente superior ao da sílica ($n_{(\lambda=0.632\mu m)} \simeq 1.46$), o que exige dopagem apreciável para realizar guias planares ópticos. Todas as experiências que envolveram a fabricação de guias planares decorreram em ambiente controlado (temperatura, humidade, poeiras), numa sala limpa de classe 100 (figura 5.1), localizada no Departamento de Física da Universidade do Porto. Alguns equipamentos, como uma caixa de luvas para manusear em ambiente de azoto os precursores mais reactivos, agitadores magnéticos, unidades de *"spin-coating"* e *"dip-coating"* para deposições de filmes, algumas fontes UV (incluindo um alinhador de máscaras), estufas, fornos, microscópio óptico, perfilómetro de agulha, entre outros, foram disponibilizados e utilizados.



Figura 5.1- Sala limpa de classe 100 (Departamento de Física FCUP).

Nas próximas três secções, são descritos os procedimentos e o equipamento utilizados para a fabricação de guias planares. Na secção 5.5, são revelados alguns resultados mais interessantes obtidos ao longo da evolução do trabalho desenvolvido.

5.2 Procedimentos gerais para a preparação da solução sol-gel

A tarefa inicial consistiu em identificar e adquirir os precursores necessários, assim como estabelecer uma receita para a preparação da solução. Este estudo foi baseado em artigos publicados [1-15].

5.2.1 Reagentes adquiridos

Foram adquiridos os seguintes reagentes:

- Precursor para sílica híbrida: Metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS).
- Precursor para dopagem com óxido de zircónio: Tetrapropóxido de Zircónio (TPZ) (70% em massa)
- Modificador químico: Ácido Metacrílico 99% (MAA).

- Fotoiniciadores:

  2-Hidroxi-2-metilpropiofenona (HMPP), *Darocur.*

  1-Hidroxicicloexilfenilcetona, mais conhecido por *Irgacure 184.*

  Irgacure 1800.

- Solventes: 1-propanol, 2-propanol ou Isopropanol, Etanol, Metanol.
- Catalisador: Ácido Clorídrico (HCl).

Informações adicionais sobre estes reagentes, tais como a fórmula química, a massa molecular e a densidade encontram-se no anexo A.

O precursor híbrido MAPTMS encontra-se no mercado também com o nome de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato. É o precursor que fornece os elementos Si-O que formam a matriz de sílica. A sua molécula contém três radicais alcóxidos derivados do metanol. O elemento Si estabelece uma ligação C-C com uma componente orgânica não hidrolisável pertencente à família dos metacrilatos. Esta componente possui uma dupla ligação não saturada C=C que é quebrada com radiação UV, dando origem a um radical livre, e é, portanto, responsável pelo mecanismo de fotopolimerização.

Em trabalhos descritos na literatura, foi geralmente usado o óxido de zircónio como dopante, em diversas concentrações, embora a dopagem com alumínio tenha sido já realizada[3, 6, 9].

Na maioria dos artigos, o fotoiniciador Irgacure 184 foi utilizado para catalisar o processo de fotopolimerização[1, 3, 9, 11, 12, 14], mas foi demonstrada maior eficiência na polimerização com o Irgacure 1800[2]. Com o fotoiniciador HMPP Darocur, obtém-se camadas com superfícies mais suaves[5-7]. Este fotoiniciador apresenta-se em fase líquida, o que não acontece com os anteriores (fase sólida, em forma de pó).

5.2.2 Procedimento geral para a preparação da solução sol-gel

O procedimento geral que foi inicialmente interpretado e adoptado da literatura está esquematizado na figura seguinte:

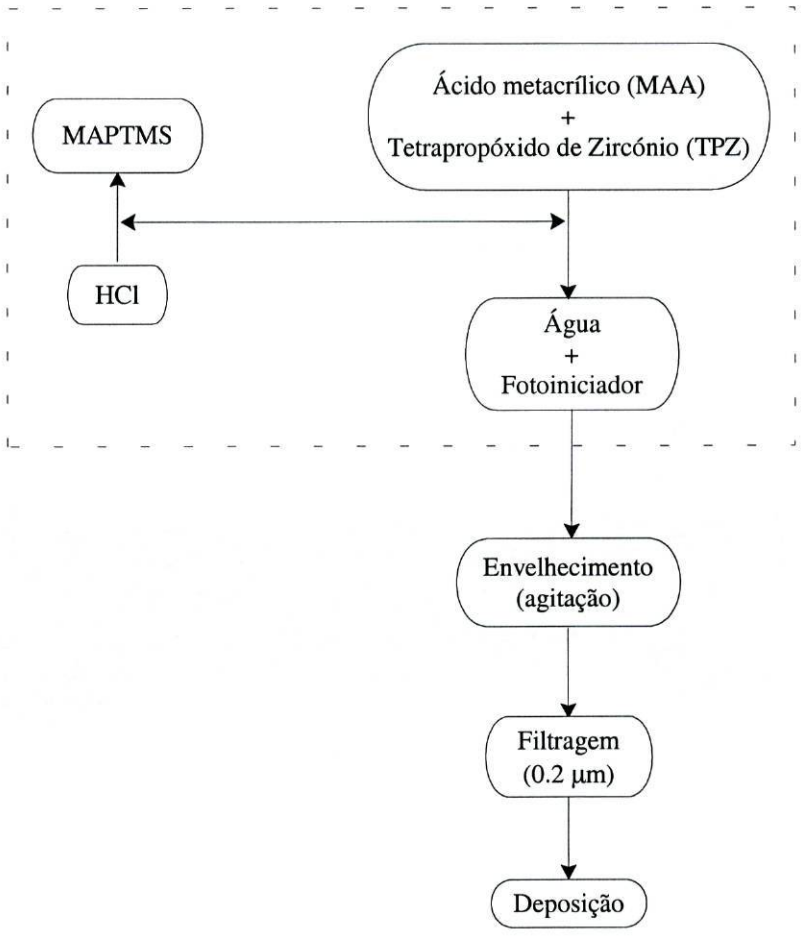
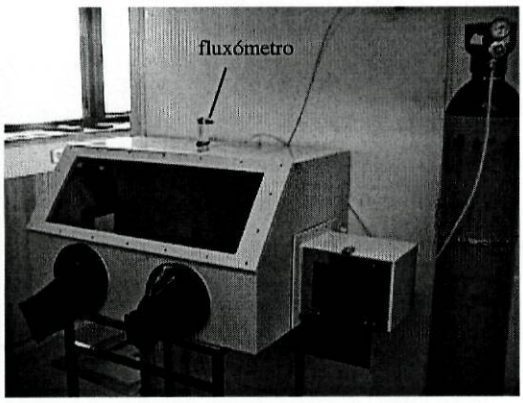


Figura 5.2 – Esquema geral do procedimento na preparação da solução.

As proporções molares relativas dos precursores MAPTMS, TPZ e MAA, utilizadas ao longo deste trabalho, foram de 10:4:4, respectivamente, o que corresponde a uma dopagem de 40% em óxido de zircónio. A primeira etapa consiste em estabilizar o precursor TPZ, uma vez que é muito reactivo com a humidade existente na própria atmosfera (reacção de hidrólise). O manuseamento do reagente exige um ambiente seco, que é conseguido usando uma caixa de luvas, ilustrada na figura 5.3 (a), instalada com controlo do fluxo de azoto e equipada com válvulas RB (*Relief/Bleed*) de escape automáticas (figura 5.3 (b)). Estas válvulas têm a vantagem de permitir libertar automaticamente os gases contidos dentro da caixa quando a pressão é superior à pressão atmosférica do exterior.



(a)



(b)

Figura 5.3 – (a) Caixa de luvas (Departamento de Física); (b) Válvula RB.

Foi adoptada uma técnica para obter o melhor ambiente possível dentro da caixa de luvas, com um consumo racional de azoto. Assim, com um aspirador, extrai-se o ar existente dentro da caixa, através da válvula conectada à caixa principal; esta operação é executada até que as luvas sejam totalmente aspiradas para dentro da caixa. A caixa é, seguidamente, preenchida com azoto (5.3 ppm) com um fluxo de 10 SCFH, durante aproximadamente 5 min. O precursor TPZ é, ainda, estabilizado, por modificação química, com MAA. Pensa-se que o MAA actua da forma ilustrada na figura 5.4; a reacção da molécula de MAA com a molécula de TPZ provoca uma diminuição do número de coordenação não saturado, tornando-o menos reactivo[16].

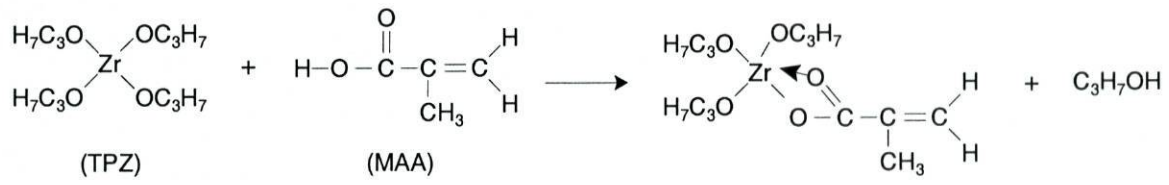


Figura 5.4 – Esquema da reacção hipotética para a estabilização de TPZ com MAA.

Os efeitos relacionados com alguns parâmetros importantes, como a quantidade de água que foi necessário adicionar, assim como o momento apropriado da sua junção, o modo de adição de HCl, o uso de solventes, etc, foram assunto de investigação ao longo deste trabalho.

A mistura dos vários reagentes é realizada, por agitação, utilizando agitadores magnéticos incorporando um aquecedor (Cimarec 2). A filtragem da solução foi realizada com filtros que eliminam partículas com dimensões superiores ou iguais a 0.2 μm.

5.3 Deposição

A solução, uma vez preparada, pode ser depositada optando por uma das duas técnicas geralmente utilizadas em sol-gel: a deposição por rotação, ou *"spin-coating"*, e a deposição por imersão, ou *"dip-coating"*.

Unidade de "spin-coating"

A unidade de "spin-coating" utilizada (Headway Research Inc.) (figura 5.5) consiste num suporte ("chuck") onde são colocados os substratos, que efectua um movimento de rotação em torno de um eixo que passa pelo seu centro. O "chuck" é accionado por um motor eléctrico que permite atingir altas velocidades de rotação (até 9000 rpm) num curto espaço de tempo, e manter o estado de rotação estabilizado. Os substratos são fixados no suporte por vácuo; para tal, estão associados ao sistema uma bomba de vácuo rotativa e um balastro.

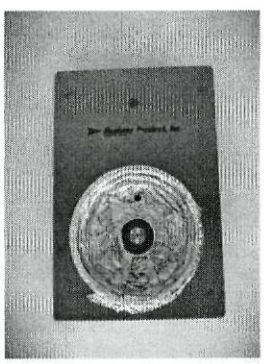


Figura 5.5 – Unidade de "spin-coating".

Unidade de "dip-coating"

A unidade de "dip-coating" utilizada (figura 5.6) foi desenhada e fabricada no Departamento de Física da FCUP. Utiliza um êmbolo accionado por um motor eléctrico de baixa velocidade de rotação e com momento elevado; o êmbolo consiste num veio rectificado suportado por rolamentos. A velocidade de rotação é controlada variando a corrente de alimentação. O sistema possui dois interruptores de fim de curso, cujo posicionamento é regulável. O curso máximo do êmbolo é de 13 cm e a velocidade pode ser ajustada entre 0 mm/s e 3.8 mm/s. De modo a suavizar o movimento, o equipamento está dotado de um sistema de transmissão por correia.

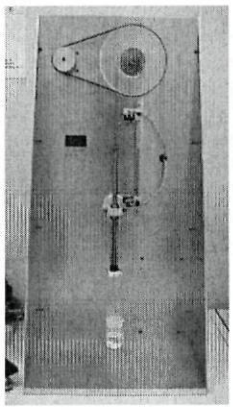


Figura 5.6 – Unidade de "dip-coating".

Os valores revelados no visor são proporcionais à velocidade de translação. Foi, portanto, realizada a calibração, obtendo-se como relação de correspondência

$$v(mm/s)=0.19\times Y$$

em que Y é o valor marcado no visor.

Substratos

Os substratos utilizados para as deposições foram lâminas de microscópio de vidro *"soda-lime"* com as seguintes características:

Componente	%
SiO_2	72.6
Na_2O	13.0
CaO	8.8
MgO	4.3
Al_2O_3	0.6
K_2O	0.3
TiO_2	0.1
Fe_2O_3	0.1
S_2O_3	0.2

$n_{(\lambda=0.6328\ \mu m)}=1.5136$

densidade=2.5 kg/dm^3

módulo de Young = 7.3*104 N/mm^2

coeficiente de Poisson = 0.23

dimensões: 76×26×1 mm^3

Tabela 5.1 – Composição química e algumas características físicas do vidro usado para substrato.

Para um melhor aproveitamento da área das lâminas, estas foram cortadas a meio da dimensão longitudinal; este procedimento traz uma vantagem acrescida, quando as lâminas são utilizadas no processo de *"spin-coating"*. O corte das lâminas foi efectuado com uma

serra circular de precisão (Logitech, Modelo 15). As lâminas foram fixadas numa base de vidro espesso, utilizando cera com baixo ponto de fusão; este processo permite cortar, simultaneamente, num único passo, várias lâminas. As lâminas cortadas foram colocadas novamente no aquecedor para liquefazer a cera e, assim, remover os substratos. Após a separação, a maior parte da cera é imediatamente removida utilizando papel macio; o restante é removido por imersão do substrato num solvente apropriado (metanol).

Após este processo de limpeza grosseiro, os substratos são meticulosamente limpos de forma a evitar a formação de defeitos no filme a depositar. O processo de limpeza consiste na imersão sequencial do substrato em vários solventes, num banho ultrasónico. Os solventes utilizados são, por ordem, tricloroetileno, acetona, etanol e água pura, para tempos de 15 minutos cada. A função do banho ultrasónico é promover a agitação, com acelerações elevadas, do substrato e do banho líquido, com a formação de pequenas bolhas, originando uma maior pressão do solvente contra a superfície dos substratos, possibilitando a remoção de partículas. Após a imersão em água pura, os substratos são imediatamente limpos, utilizando uma pistola de ar comprimido filtrado; este passo é importante para evitar a formação de resíduos secos na superfície dos substratos. A água utilizada neste processo é filtrada, utilizando filtros de partículas, de carvão activado e filtros de osmose inversa.

Assim, dependendo do tipo de técnica adoptada para efectuar a deposição, foram utilizados substratos com duas dimensões diferentes: 76×26 mm^2 e 38×26 mm^2 (corte pela metade das primeiras). O corte de substratos justifica-se por várias razões. No processo de "spin-coating" é conveniente cobrir a área do substrato com uma camada uniforme e espessa de solução; o uso de substratos com uma área menor permite a fabricação de amostras utilizando volumes de solução mais reduzidos. Por outro lado, o uso de substratos mais pequenos permite evitar a destruição frequente de amostras (realizadas com as lâminas mais compridas), por estas serem projectadas para fora do suporte quando este pára; este efeito ocorre, especialmente, para rotações acima de 4000 rpm, e resulta do facto de os "chucks" terem dimensões inferiores à das lâminas de vidro (nomeadamente, o comprimento), e, eventualmente, dos substratos não se encontrarem devidamente centrados no próprio "chuck".

5.4 Exposição UV e tratamentos térmicos

Após a deposição, as amostras foram sujeitas a um processo de secagem, utilizando, para esse efeito, uma estufa (figura 5.7) que permite uma temperatura máxima de funcionamento de 100ºC. Esta secagem promove a evaporação dos solventes residuais presentes no filme depositado. A temperatura de secagem foi escolhida tendo como ponto de referência o ponto de ebulição do solvente que se pretende evaporar.

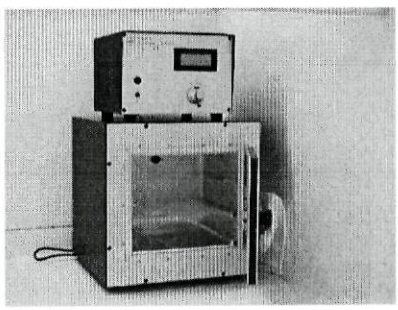


Figura 5.7 – Estufa utilizada para a secagem das amostras.

A etapa seguinte consistiu em expor o filme à radiação UV, para promover o mecanismo de fotopolimerização. Este processo provoca um aumento da resistência mecânica do filme, facilmente confirmada, por exemplo, pelo contacto de uma pinça na sua superfície.

No processo de fotopolimerização foram testados dois tipos diferentes de lâmpadas com emissão na gama ultravioleta: TUV 6W-E (Philips), cujo espectro está representado na figura 5.8, e HBO 200W/2 (Osram).

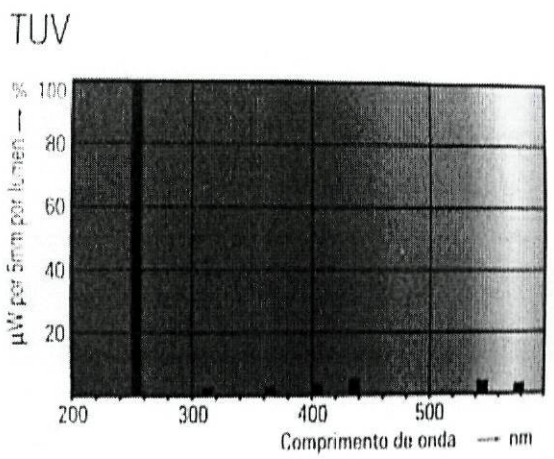


Figura 5.8 – Espectro de emissão da fonte UV utilizada (TUV 6W-E da Philips).

A primeira lâmpada encontra-se montada numa caixa metálica (figura 5.9), que contém um suporte para o substrato; a lâmpada entra em funcionamento apenas quando a tampa é fechada. A segunda lâmpada pertence a um alinhador de máscaras (Sematech).



Figura 5.9 – Instrumento utilizado para expor as amostras à radiação UV.

Foi verificado que, para um tempo igual ou superior a uma hora, os filmes produzidos, com soluções com e sem fotoiniciador (HMPP), ficavam com maior resistência mecânica quando expostos com a primeira lâmpada, enquanto que, com a segunda lâmpada, isto não acontecia, mesmo com tempos de exposição superiores a quatro horas. Foi determinado o espectro de absorção, para algumas amostras, utilizando um espectrofotómetro UV-visível (Hitachi, modelo 2001), e os resultados tomaram um aspecto semelhante ao da figura 5.10. Verifica-se a existência de uma banda de absorção com um pico situado, aproximadamente, em 306 nm. Esta banda poderá estar relacionada com a energia necessária para quebrar a dupla ligação C=C existente na componente orgânica do material híbrido (proveniente quer do MAPTMS, quer do MAA). A zona de comprimentos de onda inferiores a esta banda não merece grande atenção, uma vez que o substrato é altamente absorvente.

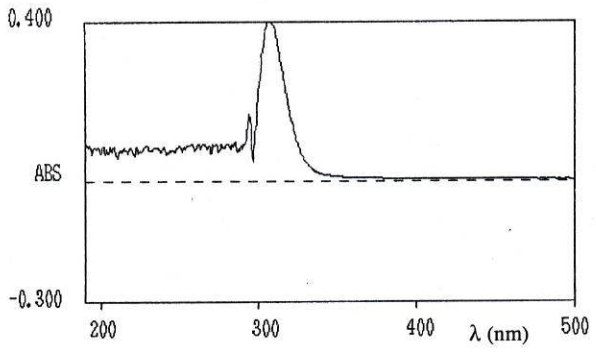


Figura 5.10 – Espectro de absorção resultante da análise espectrofotométrica de uma amostra.

Por fim, algumas amostras, uma vez polimerizadas, foram sujeitas a tratamento térmico, usando um forno, com uma temperatura de funcionamento de 120ºC.

5.5 Soluções preparadas e resultados obtidos

Numa fase inicial do trabalho, em que se procurou desenvolver um primeiro contacto com o processo sol-gel, as soluções foram elaboradas em pequenas quantidades. Assim, inicialmente, e para cada amostra, foram utilizados 2 ml do precursor MAPTMS. As respectivas quantidades de TZP e MAA foram calculadas de acordo com as proporções molares, referidas na secção 5.2, de 10:4:4. Uma dopagem tão elevada foi conveniente, uma vez que foram utilizados substratos com índice de refracção relativamente elevado (para a fabricação de um guia de onda planar, é necessário que o índice de refracção do filme depositado seja superior ao do substrato). E para conseguir a guiagem de vários modos, houve a preocupação de produzir filmes relativamente espessos (10 a 20 μm).

Dada a pequena quantidade de solução, a técnica de deposição possível foi "spin-coating".

Um primeiro conjunto de ensaios, embora não correspondendo aos procedimentos correctos de preparação, permitiu, além de se obter bons filmes com poucos defeitos e, aparentemente, com uniformidade superficial e homogeneidade aceitáveis, observar alguns efeitos interessantes. As boas amostras foram utilizadas para medir o índice de refracção dos filmes pelo método das "m-lines", descrito no capítulo 4. As espessuras dos filmes, assim como a avaliação da uniformidade superficial, foram conhecidas através de medidas de perfilometria de agulha (Dektak IIA). Para isso, em todas as amostras desse primeiro conjunto foi colada uma fita adesiva numa pequena área da lâmina, protegendo-a da solução; depois de removida a fita, tal permite obter uma referência para a medição do perfil do filme. Inicialmente, foram utilizadas as lâminas de origem (sem corte).

Primeiro conjunto de ensaios

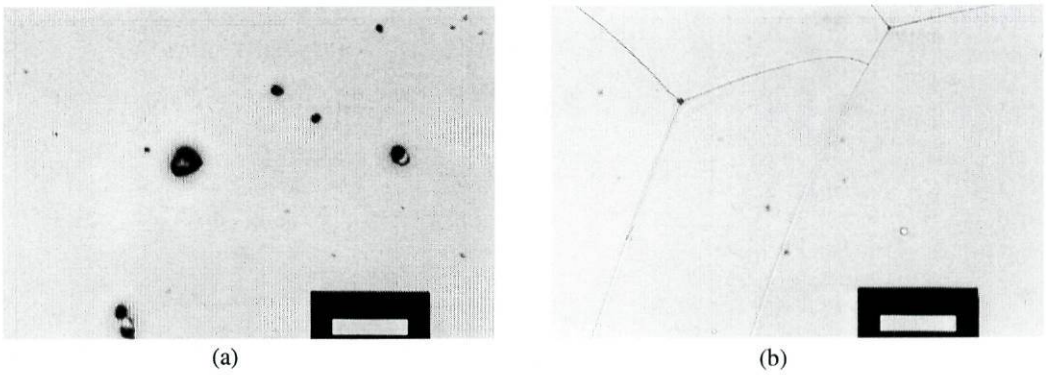
Em todas as amostras, foram primeiro misturadas as quantidades correspondentes de TPZ e de MAA, deixando-as reagir sob agitação durante pelo menos 1 hora. A quantidade de MAPTMS foi colocada noutro recipiente. O volume de água de referência foi calculado

para uma razão molar H_2O/MAPTMS de 1.5 (=0.2 ml). O HCl foi adicionado separadamente da água. A adição de fotoiniciador não foi considerada.

Sempre que o conjunto TPZ+MAA foi misturado com MAPTMS, verificou-se que, após 5 a 10 min de agitação, ocorria a precipitação do zircónio: a coloração da solução ficava branca. Foram, portanto, adicionados cerca de 0.3 ml de água pura (o excesso de água, relativamente ao valor de referência, foi atribuído para a hidrólise do TPZ), sempre antes da ocorrência da precipitação. Verificou-se que, sempre que se misturava água, ocorria a formação instantânea de grânulos de gel. Este estado pôde ser invertido por dois processos distintos.

O primeiro consistiu em adicionar uma gota (correspondente a 0.04 ml) de HCl, deixando-se agitar durante um determinado período de tempo (nunca superior a 1 hora). A adição de duas gotas provocava um efeito oposto, isto é, a solução gelificava completamente. Este processo produziu uma solução viscosa, ao fim de 15 min de agitação, de modo que os filmes depositados, para velocidades de 2000 rpm durante 1 minuto, já não são completamente uniformes. As espessuras dos filmes aumentam com o tempo de agitação (porque aumenta a viscosidade), e vão até 20 μm para tempos de agitação inferiores a 1 hora.

No segundo processo, o estado de gelificação parcial é invertido aquecendo ligeiramente a solução. O aquecimento foi realizado sem controlo de temperatura (aquecedor do próprio agitador). A falta de controlo da temperatura não é adequada, porque produz resultados diferentes para o mesmo tempo de agitação. Um filme gerado com uma solução que sofre menor aquecimento apresentava, geralmente, pequenos grânulos de gel, como ilustra a figura 5.11 (a) (obtida ao microscópio óptico: ampliação 50X), enquanto que num filme gerado a partir de uma solução com maior aquecimento, esses grânulos eram em muito menor número, mas o filme apresentava-se com fracturas, como mostra a figura 5.11 (b) (ampliação 200X). Essas fracturas podem ter sido originadas por danificação da componente orgânica da solução (com a temperatura) e/ou por efeito de espessura elevada (obteve-se espessuras acima de 20 μm); a espessura dos filmes obtidos a partir de soluções obtidas com aquecimento mais ligeiro é bastante inferior (<10 μm).



(a) (b)

Figura 5.11 – Efeitos de graus diferentes de aquecimento (observados ao microscópio óptico); (a) grânulos de gel (50X); (b) fracturas (200X).

Um efeito curioso foi obtido ao tentar usar o HCl depois da deposição. Neste contexto, foi produzido um filme de boa qualidade e uniformidade a partir de uma solução com um aquecimento intermédio, relativamente aos casos extremos referidos. Este filme foi o primeiro a apresentar uma excelente aparência; a amostra foi submetida, depois da deposição, a um ambiente de HCl (é um composto que evapora muito bem) durante 5 min. O efeito resultou no aparecimento de crateras em toda a superfície do filme. A figura 5.12 ilustra o aspecto dessas crateras, visto de cima (ampliação 50X).

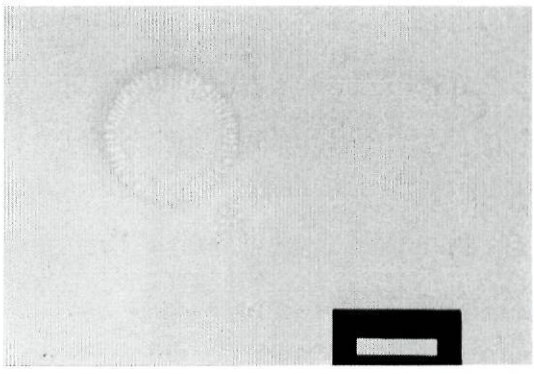


Figura 5.12 – Fotografia de uma cratera observada ao microscópio óptico (ampliação 50X).

A profundidade dessas crateras é avaliada pelo perfil do filme representado na figura 5.13. O pico que aparece no perfil resulta do efeito de bordo devido à fita adesiva, e não tem qualquer interesse na análise.

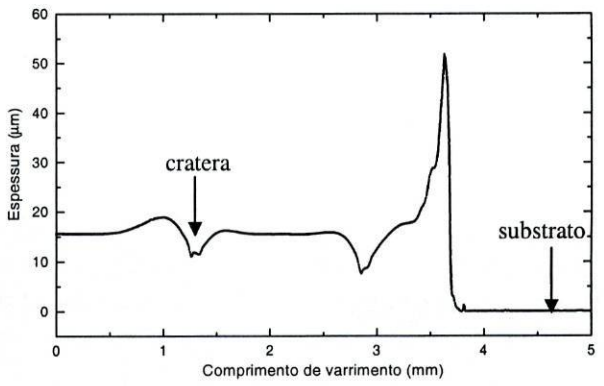


Figura 5.13 – Gráfico do perfil do filme evidenciando as crateras.

Vários problemas permaneciam por resolver: o fenómeno de gelificação parcial que ocorria quando era juntada a água, a precipitação do óxido de zircónio pouco depois de misturado com MAPTMS, e o grau de viscosidade avançado que era atingido em relativamente pouco tempo, resultando numa solução com um período de vida curto.

A tentativa de desacelerar o aumento da viscosidade foi conseguida diminuindo o volume de água para 0.2 ml. Usando esta quantidade, os filmes resultantes mostraram-se mais uniformes. Para resolver o problema da gelificação parcial, quando se junta a água, foi experimentado diluir essa quantidade de água no solvente metanol, em várias proporções molares (foram experimentadas proporções molares de 3:1 e 4:1, correspondentes a metanol:água). Esta técnica foi animadora, uma vez que permitiu atenuar consideravelmente a gelificação (embora não totalmente); soluções preparadas com esta técnica necessitaram ainda de um ligeiro aquecimento. Foram depositados dois filmes, com uma solução preparada deste modo, para duas velocidades de rotação: 3000 rpm e 4000 rpm. Os resultados revelam uma diferença esperada da espessura, como mostra a figura 5.14.

Para evitar a precipitação do TPZ quando este é misturado com o MAPTMS, foi experimentado realizar uma pré-hidrólise do MAPTMS, adicionando uma quantidade de água (0.2 ml) dissolvida em metanol. O resultado foi de uma solução estável e transparente. A adição do TPZ+MAA não modificou o estado da solução, e não houve qualquer precipitação do zircónio. Após uma agitação de 90 min, a deposição, a uma velocidade de 3000 rpm, resultou num filme de excelente qualidade, com uma espessura de, aproximadamente, 5 µm. A secagem ocorreu a uma temperatura de 80ºC.

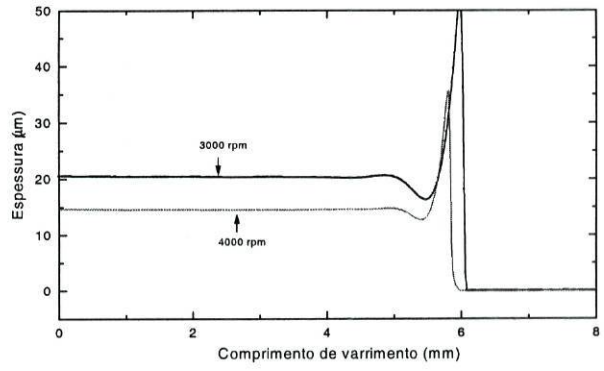


Figura 5. 14 – Perfis de filmes depositados por "spin-coating" para duas velocidades de rotação: 3000 rpm e 4000 rpm.

As melhores amostras foram sujeitas a um tratamento térmico à temperatura de 120ºC, durante 120 min. A figura 5.15 mostra o perfil de um filme antes e depois do tratamento térmico. Observa-se que o efeito resultou numa diminuição da espessura pouco significativa.

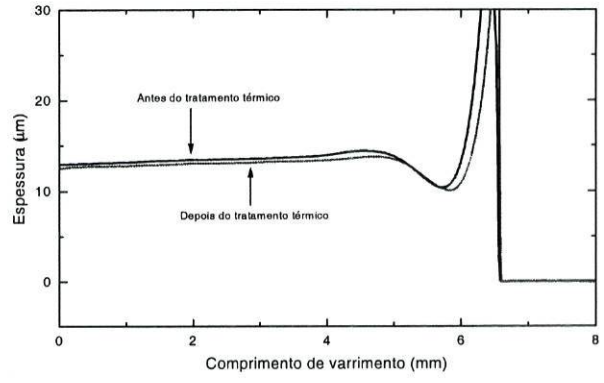


Figura 5.15 – Comparação do perfil de um filme antes e depois do tratamento térmico.

O comportamento óptico dos guias foi testado através de acoplamento com prisma (com ângulo θ_p=45.03º e índice de refracção n_p=1.79876) para λ=632.8 nm. O efeito do tratamento térmico sobre o índice de refracção é bem mais notório. Este efeito foi evidenciado numa amostra, fazendo o acoplamento antes e depois do tratamento térmico. Antes do tratamento térmico, a amostra apresentava um modo fundamental muito difuso, passando a ficar bem definido depois de tratamento térmico. A qualidade óptica do material pareceu ter aumentado com o processo de densificação, diminuindo os efeitos de difusão por espalhamento da radiação.

Foi calculado, pelo método das "m-lines", o índice de refracção para algumas amostras bem sucedidas; os valores das espessuras foram obtidos por perfilometria. A tabela 5.2 apresenta os resultados.

Amostra	Espessura do filme (μm)	Modos	Ângulo de acoplamento (°)	índice efectivo n_{eff}	índice do guia n_g
1.A	18	m=0	24.90	1.535	1.535
1.B	5	m=0	24.28	1.530	1.531
		m=1	24.17	1.529	1.530
1.C	12	m=0	24.50	1.531	1.532
		m=1	24.43	1.531	1.532
		m=2	24.31	1.530	1.532
		m=3	24.17	1.529	1.532
1.D	14	m=0	24.41	1.531	1.531
		m=1	24.33	1.530	1.531
		m=2	24.22	1.529	1.530
1.E	5	m=0, s/ trat. térmico	24.17	1.529	1.530
		m=0, c/ trat. térmico	24.13	1.528	1.530

Tabela 5.2- Dados relevantes na determinação do índice de refracção para vários guias de onda planares.

Pela análise dos valores encontrados para o índice de refracção de cada guia, podemos afirmar que o índice de refracção correspondente à dopagem adoptada ronda o valor 1.530, e corresponde a uma diferença de índice relativa entre o filme e o substrato de $\Delta \simeq 1.1\%$. O valor encontrado para este parâmetro é considerado significativo no contexto da Óptica Integrada, principalmente quando o substrato utilizado for substituído por sílica, que tem um índice bem mais inferior. Assim, é de prever que a concentração de dopante (óxido de zircónio, neste caso) terá de diminuir substancialmente, o que pode facilitar, eventualmente, a preparação da solução, principalmente no que respeita à precipitação do zircónio.

Apesar de se ter conseguido depositar filmes de boa qualidade, a repetição do mesmo procedimento, na preparação da solução, nem sempre produziu o mesmo resultado. Em geral, a quantidade de solução preparada permitia depositar apenas dois filmes. Foi, portanto, necessário aumentar o volume da solução para poder utilizá-la em vários ensaios. Mantendo a proporção MAPTMS:TPZ:MAA anterior, isto é, 10:4:4 (dopagem em 40%), o

segundo conjunto de ensaios foi realizado com um volume em duplicado de MAPTMS, ou seja, de 4 ml.

Segundo conjunto de ensaios

A primeira etapa, na preparação das soluções, consiste sempre na estabilização do TPZ com o MAA. Este processo foi realizado dentro da caixa de luvas, mas na altura o uso de uma atmosfera de azoto na caixa foi abandonado (o motivo foi simplesmente o consumo exagerado de azoto, antes de se ter desenvolvido a técnica referida anteriormente na secção 5.2).

A mistura de TPZ com MAA, com o dobro do volume em relação ao primeiro conjunto, numa proporção molar de 1:1, deixou de ter o comportamento verificado nos ensaios anteriores. A agitação do conjunto TPZ+MAA, em frasco fechado no interior da caixa de luvas, resultou na precipitação do óxido de zircónio (líquido com coloração branca). Este problema levou à realização de um pequeno conjunto de testes com a finalidade de estabilizar o precursor TPZ.

Estabilização do precursor TPZ

Foi, então, realizado, simultaneamente, a seguinte lista de ensaios, na mesma condição ambiental:

i) Mistura de TPZ e MAA numa proporção molar de 1:1, utilizando o mesmo volume empregue no primeiro conjunto de ensaios.

ii) O mesmo que o anterior, mas em volume duplicado (V_{TPZ}=2.7 ml).

iii) Mistura de TPZ (2.7 ml) e MAA numa proporção molar de 1:1.5.

iv) Mistura de TPZ e MAA numa proporção molar de 1:2.

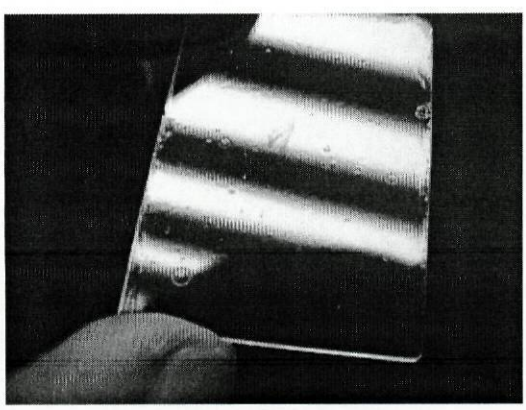
A agitação durante 1hora levou à precipitação de i) e ii) (solução com coloração branca). As soluções iii) e iv) mantiveram-se transparentes. Concluiu-se que a duplicação do volume dos precursores não era a causa da precipitação. O facto da solução i) ter precipitado, o que não ocorreu no primeiro conjunto de ensaios, indicou que a causa se encontrava nas condições ambientais dentro da caixa de luvas. Esta conclusão foi confirmada depois de se ter desenvolvido a técnica que permite racionalizar o consumo de azoto; com esta técnica, a solução ii) nunca mais precipitou.

O aumento da proporção relativa do modificador químico MAA pode ser outro processo de estabilização de TPZ, sem o uso do azoto. No entanto, a dispensa de azoto não é

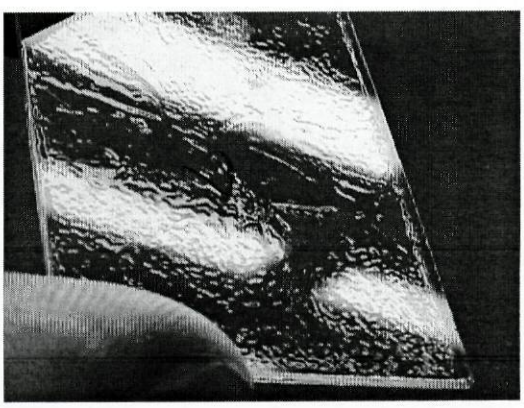
aconselhável, porque o manuseamento do frasco que contém o precursor TPZ requer um ambiente seco para não deteriorar a sua conservação (é importante armazenar o reagente no frigorífico sempre que não é utilizado). A estabilização do TPZ foi testada, também, com o fotoiniciador HMPP, numa proporção molar de 1:1, comportando-se, assim, como um modificador químico. A solução apresentou-se transparente, com uma coloração amarela (presença típica do fotoiniciador).

Um processo alternativo de estabilização do precursor TPZ pode ser conseguido usando, juntamente com o MAA, um solvente. Foram testados 1-propanol e etanol, para várias proporções em volume de solvente: TPZ (tais como 1:1 e 2:1).

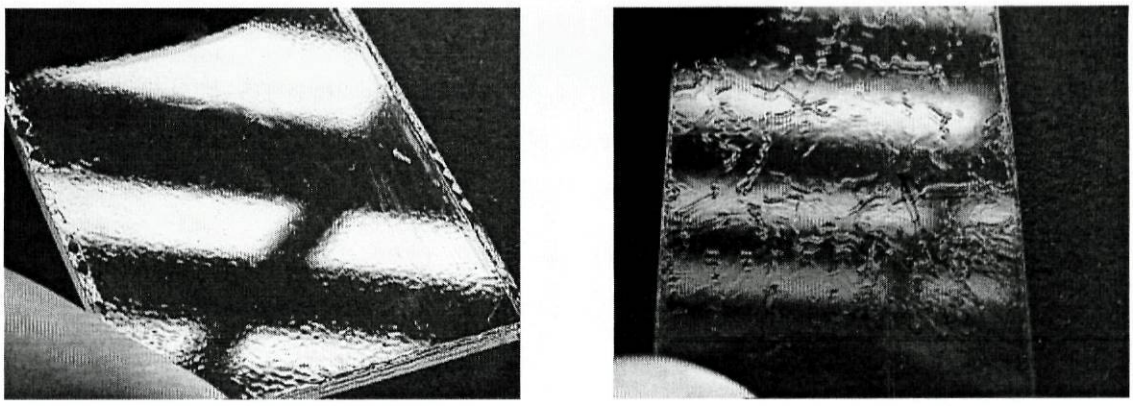
Foram repetidos os procedimentos realizados no primeiro conjunto de ensaios, que permitiram obter os melhores resultados, mas usando os compostos em volumes duplicados. A disparidade dos resultados, comparando com os que foram obtidos anteriormente, não era esperada: não foi obtido um único filme que não tivesse defeitos; as soluções, na maioria, não apresentavam um aspecto homogéneo. Foram realizados vários ensaios, variando a quantidade de água, usando volumes em excesso e por defeito relativamente à quantidade correspondente à razão molar H_2O/MAPTMS de 1.5 (relembrando que esta foi a quantidade que deu origem a bons resultados nos primeiros ensaios), adicionando a água diluída em solvente, realizando pré-hidrólise de MAPTMS com e sem adição de 0.01 ml de HCl. A figura 5.16 ilustra alguns exemplos típicos de filmes mal sucedidos.



(a)



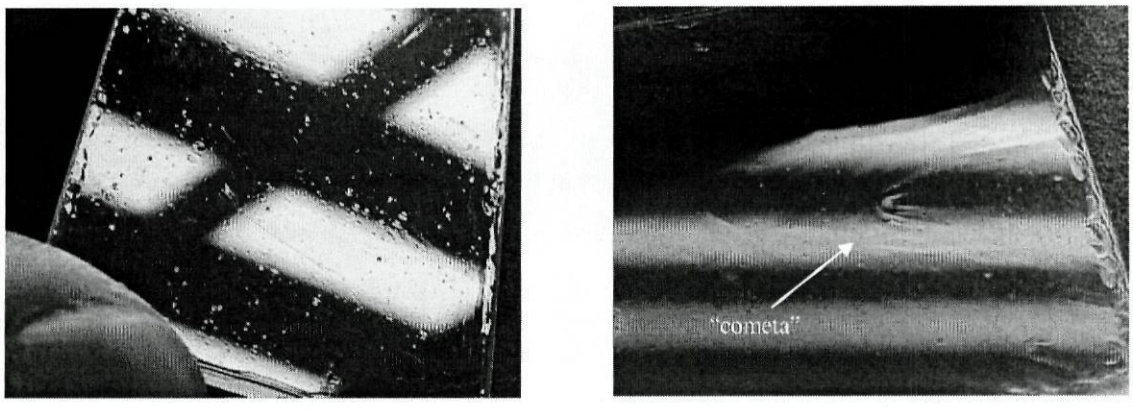
(b)



(c) (d)

Figura 5.16 – Exemplos típicos de amostras mal sucedidas; (a) amostra resultante de soluções preparadas com menores quantidades de água; (b) e (c) amostra resultante de soluções com excesso de água; (d) amostra resultante da deposição com grande velocidade de rotação.

Os filmes que resultam com defeitos semelhantes aos da figura 5.16 (a) são típicos de soluções preparadas com menores quantidades de água; os pontos que se observam formam-se imediatamente após a deposição. Os filmes formados a partir de soluções preparadas com excesso de água apresentam, geralmente, uma superfície irregular (as figuras 5.16 (b) e (c) ilustram dois exemplos). O uso de altas velocidades de rotação (acima de 4500 rpm) para a deposição resulta em filmes completamente degradados (figura 5.16 (d)). Outro pormenor importante é a filtragem: a ausência de filtragem resulta num filme com uma superfície que contém uma grande densidade de pontos minúsculos (figura 5.17 (a)). O fenómeno de "cometas" também foi observado (figura 5.17 (b)).



(a) (b)

Figura 5.17 – (a) Amostra produzida a partir de solução não filtrada; (b) fenómeno de "cometa".

A junção de água diluída em solvente deixou de ser necessária quando foi adicionada água sob a forma de solução aquosa de HCl, adoptando uma concentração de 0.1M HCl.

Esta solução aquosa foi preparada misturando 200 ml de água pura com 0.62 ml de HCl. O pH medido desta solução foi de 1.49.

Foi elaborado um plano de ensaios que combinava várias possibilidades:

a) Estabilização do TPZ:

a.1) TPZ + MAA numa proporção molar de 1:1

a.2) TPZ + MAA (1:1) + solvente numa proporção em volume solvente: TPZ de 1:1.

a.3) TPZ + HMPP numa proporção molar de 1:1

b) Quantidade total de água (0.1M HCl) adicionada:

b.1) Correspondente a razão molar H_2O/MAPTMS de 1.5 e H_2O/TPZ de 2.

b.2) Correspondente a razão molar H_2O/MAPTMS de 1.5 apenas.

b.3) Quantidades inferiores a b.2).

c) Quantidade de água para a pré-hidrólise de MAPTMS:

c.1) Nenhuma

c.2) Quantidade correspondente à razão molar H_2O/MAPTMS de 0.75.

c.3) Quantidade correspondente à razão molar H_2O/MAPTMS de 1.5.

Para os casos em que a quantidade de água, para a pré-hidrólise de MAPTMS, era inferior à quantidade de água total, a diferença foi adicionada após a junção do TPZ com MAPTMS. Foi também testada a pré-hidrólise de MAPTMS em etanol: o uso do etanol produziu soluções bem mais homogéneas.

Os melhores filmes produzidos resultaram de soluções preparadas com uma quantidade de água correspondente a b.2), o que confirmou os bons resultados obtidos no primeiro conjunto de ensaios. O uso de 1-propanol em a.2) nunca deu resultados satisfatórios e, portanto, foi abandonado.

Os ensaios foram terminados quando a solução cuja receita está descrita na folha de registos utilizada durante o estudo, exibida na figura 5.18, permitiu produzir filmes de muita boa qualidade. Os filmes produzidos com esta receita foram aproveitados para testar a fabricação de guias em canal.

Durante o estudo, foi desenvolvida uma técnica de deposição raramente falível; esta técnica está descrita no capítulo 6, uma vez que foi desenvolvida no estudo da deposição de filmes com material para superestrato. O inconveniente da técnica reside no facto de não se ter conseguido depositar filmes com espessuras inferiores a 7 μm.

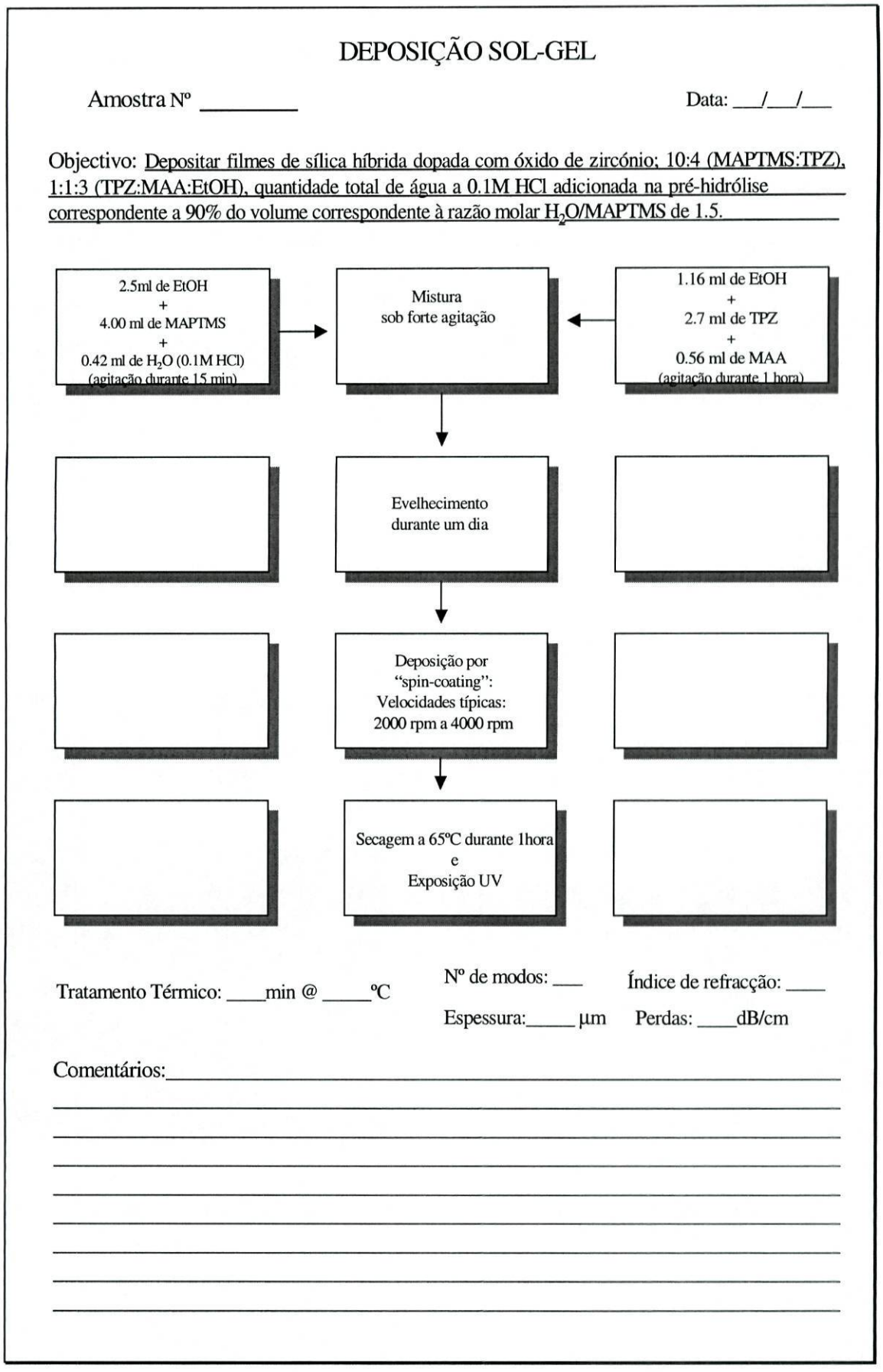


Figura 5.18 – Folha de registo utilizada na produção de amostras; é descrito o procedimento para a produção de filmes de boa qualidade.

A figura 5.19 representa uma parte do perfil do filme obtido por perfilometria, comprovando o valor mínimo alcançado de 7 μm.

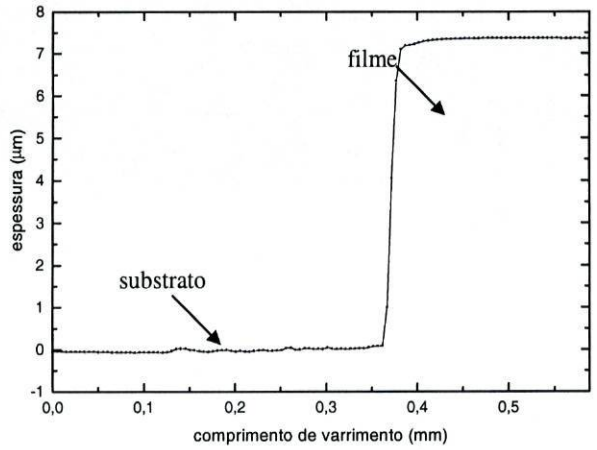
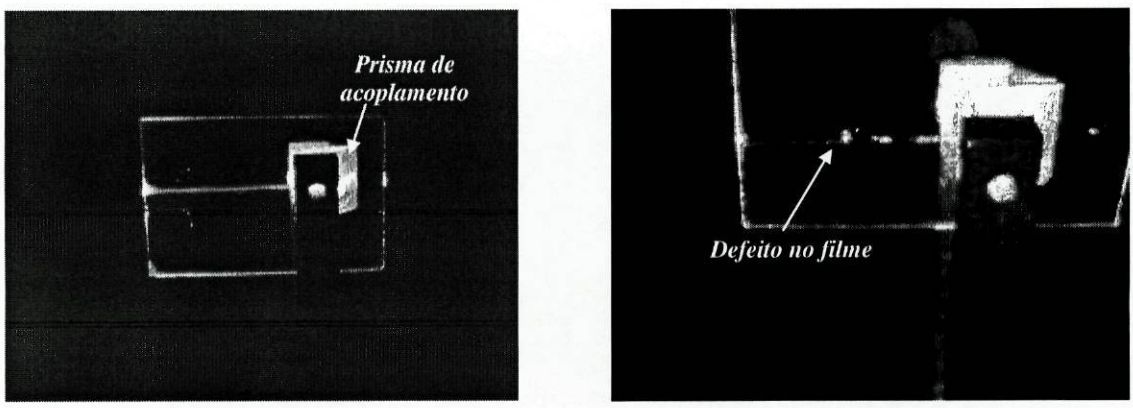


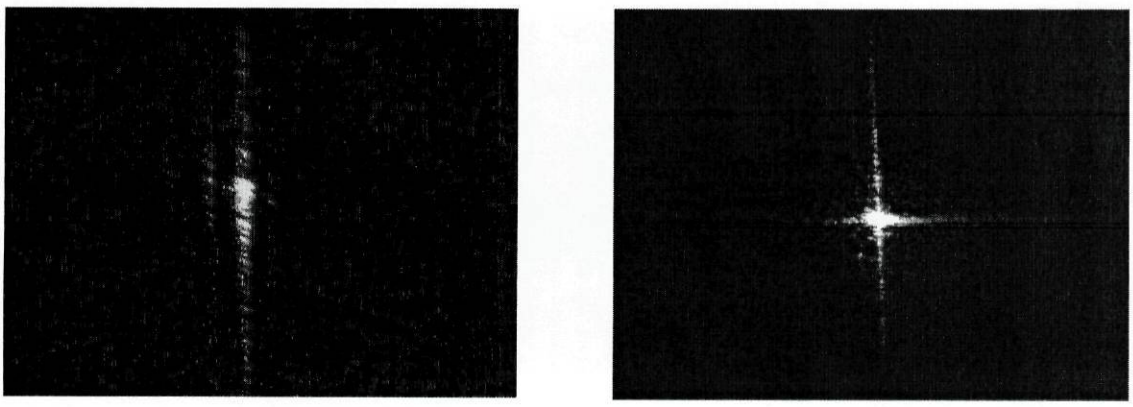
Figura 5.19 – Perfil do filme produzido com espessura mínima conseguida: o valor é aproximadamente de 7 μm.

As figuras 5.20 (a) e (b) ilustram exemplos de guiagem por acoplamento com prisma. A presença de defeitos é bem visível na figura 5.20 (b). As figuras 5.21 (a) e (b) ilustram a projecção da luz desacoplada para guias multimodo e monomodo, respectivamente.



(a) (b)

Figura 5.20 – Demonstração de guiagem óptica por acoplamento com prisma para: (a) amostra de boa qualidade; (b) amostra com defeito.



(a) (a)

Figura 5.21 – "m-lines" para: (a) guia multimodo; (b) guia monomodo.

Foram realizadas medições do índice de refracção em duas amostras de boa qualidade, com a intenção de comparar os valores obtidos com os anteriores (1º conjunto). Os resultados estão ordenados na tabela 5.3.

Amostra	Espessura do filme (μm)	Modos	Ângulo de acoplamento (º)	índice efectivo n_{eff}	índice do guia n_g
2.A	9.2	m=0	24.08	1.528	1.528
		m=1	23.85	1.526	1.527
		m=2	23.49	1.523	1.526
		m=3	23.23	1.520	1.526
		m=4	22.82	1.517	1.525
2.B	11.6	m=0	24.10	1.528	1.528
		m=1	23.87	1.526	1.527
		m=2	23.60	1.524	1.526
		m=3	23.27	1.521	1.524
		m=4	22.92	1.521	1.526

Tabela 5.3 - Dados relevantes na determinação do índice de refracção para dois guias de onda planares.

Como se pode analisar, os índices de refracção para as duas amostras são muito próximos do valor 1.526, mas são ligeiramente inferiores aos índices de refracção obtidos no primeiro conjunto ($\approx$ 1.530).

É fundamental reavaliar estes valores, num futuro próximo, usando várias amostras do mesmo material com espessuras diferentes e aperfeiçoando o método da determinação

dos índices de refracção. É importante obter uma maior precisão para o valor do índice de refracção correspondente à dopagem adoptada.

Deposição por "dip-coating"

Como alternativa, foi testada a técnica de "dip-coating" com o objectivo de depositar filmes mais finos. Foram, portanto, preparadas duas soluções com a receita estabelecida, em frascos separados e misturadas posteriormente, sendo a solução resultante filtrada. A primeira deposição foi realizada a uma velocidade de 2.6 mm/s. Ao contrário do que seria de esperar, o filme formado apresentava-se degradado, com defeitos típicos de filmes resultantes de soluções preparadas com pouca quantidade de água. A esta solução foi adicionada mais uma pequena quantidade de água (0.10 ml) e foi realizada uma nova deposição; o filme resultante apresentava o mesmo tipo de defeitos, mas em menor número. Foi repetido o mesmo processo, adicionando 0.05 ml de água entre duas deposições consecutivas. Foi verificado que, ao fim de três deposições, o filme deixou de apresentar defeitos e aparentava muito boa qualidade. A figura 5.22 compara o aspecto do filme obtido na primeira deposição (com a solução preparada de acordo com a receita estabelecida) com o filme obtido na última deposição (solução anterior + total de 0.20 ml de água). A medição da espessura revelou um valor aproximado de 2 μm.

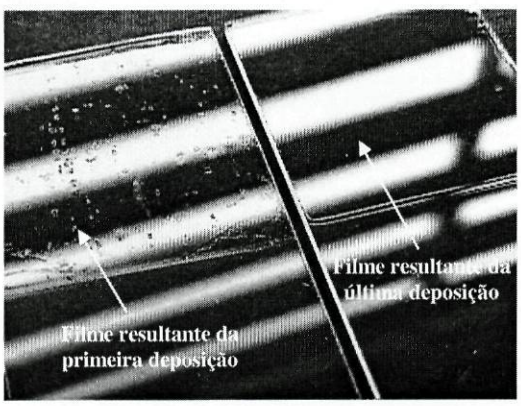


Figura 5. 22 – Comparação entre os filmes obtidos na primeira e na última deposição.

Embora mais nenhum estudo tenha sido efectuado com a técnica de "dip-coating", os resultados obtidos sugerem que uma solução utilizada para "dip-coating" deve ser preparada com uma quantidade de água superior àquela que é adicionada numa solução para "spin-coating". Por outro lado, a técnica de "dip-coating" permite obter filmes com menor espessura, mais facilmente do que com a técnica alternativa. Talvez seja esta uma

das razões por que esta técnica tenha sido utilizada, na maioria dos trabalhos publicados, para a deposição do material do núcleo de guias de onda.

CAPÍTULO 6

Fabricação de Dispositivos: Guias em Canal

6.1 Introdução

No capítulo anterior foi estabelecida uma receita para uma solução estável a partir dos precursores MAPTMS, como fonte de sílica híbrida, e TPZ, para a dopagem com óxido de zircónio. A deposição de filmes a partir dessa solução, com um índice de refracção superior ao índice de refracção do substrato e com uma espessura adequada, dá origem a guias planares. A desvantagem deste tipo de guias na generalidade das aplicações é de não terem confinamento de potência numa das direcções perpendiculares à direcção de propagação da radiação; a solução para este problema obtém-se através da fabricação de guias em canal. Este capítulo descreve os principais passos para o fabrico de guias em canal, de acordo com o equipamento disponível no laboratório.

Os guias de onda são geralmente recobertos por outra camada (superestrato) com um índice de refracção inferior ao da região de guiagem, com o objectivo de reduzir possíveis perdas devidas ao espalhamento da luz, aumentar a simetria dos modos guiados, e proteger os guias em canal de perturbações externas. É necessário, portanto, estabelecer uma receita, em sol-gel, para a preparação de uma solução com as seguintes características:

- O material produzido a partir dessa solução deverá ter um índice de refracção semelhante ou igual à camada que suporta as estruturas em canal (substrato óptico).
- O material produzido deverá ter a capacidade de preencher pequenos volumes, sem o aparecimento de bolhas.

A última condição é satisfeita se a solução apresentar baixa viscosidade.

Na próxima secção, são descritos os procedimentos para o estabelecimento de uma possível receita da solução sol-gel. A solução que produziu melhores resultados foi aplicada para a deposição de superestratos em amostras contendo guias em canal.

6.2 Fabricação de superestratos

Para a fabricação de superestratos por via sol-gel, é necessário desenvolver uma solução que permita, por deposição, obter uma camada de material com um índice de refracção inferior ao do material produzido para o núcleo (ver capítulo anterior), e com uma espessura superior à altura dos guias em canal. Para além disso, é conveniente que a natureza do material seja semelhante, para que as preocupações relacionadas, por exemplo, com a aderência, sejam afastadas.

Um primeiro raciocínio que surge é, então, utilizar o mesmo precursor (MAPTMS) para a sílica híbrida e diminuir a concentração de dopante relativamente àquela que foi atribuída ao material do núcleo. As perdas de acoplamento com as fibras ópticas podem ser atenuadas se os índices de refracção quer do núcleo, quer do superestrato do guia, forem próximos dos índices das respectivas estruturas que constituem a fibra óptica. Por isso, o ideal é remover a dopagem para minimizar o índice de refracção.

Isto levou a um primeiro conjunto de experiências, que consistiu em hidrolisar o precursor MAPTMS e depositar a solução obtida por "*spin-coating*".

6.2.1 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS

Várias soluções foram preparadas, com diferentes volumes de MAPTMS e diferentes quantidades de água, com e sem solvente. Todas as soluções foram depositadas por "*spin-coating*", a uma rotação de 2000 rpm durante 30 s, em substratos de vidro idênticos aos referidos no capítulo anterior; as amostras resultantes foram submetidas a um processo de secagem à temperatura de 65ºC, durante 60 min.

O procedimento para a produção das soluções foi o mesmo, em todos os casos. Para soluções sem o uso do solvente, deitou-se uma quantidade de MAPTMS, pré-estabelecida, num frasco, que foi fortemente agitado à medida que se adicionava uma quantidade de água, sob a forma de solução aquosa de HCl a 0.1M, também pré-estabelecida. A mistura foi agitada durante algum tempo até atingir alguma viscosidade (percepção empírica). O tempo de agitação depende da quantidade de água e deve ser tanto menor quanto maior for a quantidade de água adicionada. A solução foi depositada através de uma seringa com filtro de 0.2 μm.

A quantidade de água (solução de HCl) foi calculada para razões molares H_2O/MAPTMS de 1.5 (hidrólise parcial) e 3 (hidrólise completa). A tabela 6.1 mostra as quantidades adoptadas nos diversos ensaios e os respectivos tempos de agitação antes da deposição. A solução de HCl a 0.1M foi obtida misturando 200 ml de água pura com 0.62 ml de HCl.

Solução	Quantidade de MAPTMS (ml)	Quantidade de H_2O (ml)	Tempo de agitação (min)
6S1	2.0	0.23	90
6S2	2.0	0.45	60
6S3	4.0	0.45	90
6S4	4.0	0.90	60

Tabela 6.1 – Quantidades adoptadas na preparação de soluções com o sistema MAPTMS.

Para todas as soluções, a deposição resultou num filme (na forma de gel) com boa aparência, isto é, apresentando boa uniformidade e sem defeitos quando inspeccionado a olho nu. No entanto, no processo de secagem, os filmes degradaram-se consideravelmente e os correspondentes às soluções 6S1 e 6S3 retraíram de tal forma que se transformaram em bolhas dispersas na superfície do substrato. A figura 6.1 mostra um esquema que ilustra o aspecto obtido. Os filmes correspondentes às soluções 6S2 e 6S4 (maiores quantidades de água) tomaram a forma representada na figura 6.2. Na tentativa de contornar este problema, novos filmes foram sujeitos à exposição UV, imediatamente a seguir à deposição, ignorando o processo de secagem. O resultado não se alterou. Uma secagem mais lenta à temperatura ambiente também não resolveu o problema.

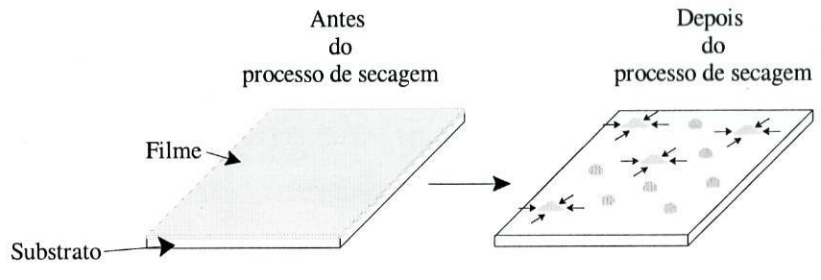


Figura 6.1 – Fenómeno da retracção do material do filme durante o processo de secagem.

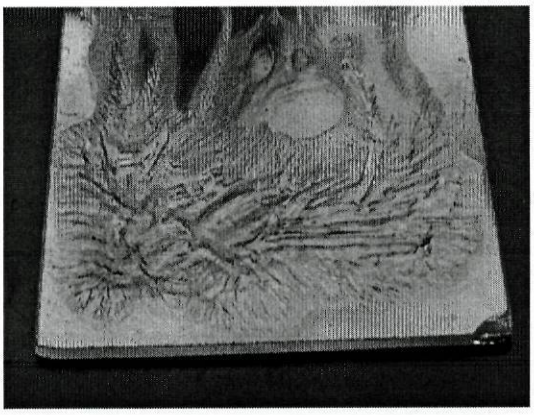


Figura 6.2 – Aspecto de filmes obtidos com as soluções 6S2 e 6S4, após o processo de secagem.

Concluiu-se que estas receitas não são adequadas e, por isso, foram abandonadas.

Na tentativa de perceber a origem deste problema, foi comparada esta receita, em termos de precursores, com as descritas no capítulo anterior. A adição de um precursor inorgânico parece ser a solução para a formação de um filme que aguente o processo de secagem sem a sua degradação. Na intenção de obter um índice de refracção o mais próximo possível do da sílica, um precursor que parece ser adequado, sendo também o mais popular em sol-gel, é o tetraetoxisilano (TEOS).

6.2.2 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS/TEOS

Foram preparadas várias soluções que diferem entre si em vários parâmetros:

- razão molar MAPTMS/TEOS
- razão molar H_2O/alcóxido (quantidade de água)
- tempo de agitação
- velocidade e tempo de rotação da deposição

A preparação foi iniciada com a mistura dos precursores MAPTMS e TEOS, sob acção de agitação durante alguns minutos (~15 min). De seguida, a água (solução de HCl a 0.1M) foi adicionada e a mistura foi realizada com agitação forte, até se obter uma solução homogénea e transparente. Um aspecto relevante é o facto de a água não ser miscível com os alcóxidos; a forte agitação provoca a dispersão de pequenas bolhas de água por todo o volume da solução, tornando-a turva. Quando o estado de homogeneidade foi atingido, a velocidade de agitação foi reduzida para um valor que foi mantido durante o *tempo de agitação*. A solução foi filtrada e depositada, pelo mesmo processo descrito acima. As

amostras produzidas foram submetidas a uma secagem a 65ºC durante uma hora, e seguidamente expostas directamente ao UV com tempos superiores a uma hora.

O comportamento inicial do precursor TEOS em reacção com a água é semelhante ao do precursor MAPTMS, mas reage muito mais lentamente, comparado com o tempo que o MAPTMS leva para alcançar o estado de homogeneidade.

i) Soluções preparadas para uma razão molar TEOS/MAPTMS de 0.4

A escolha desta razão molar MAPTMS/TEOS, como ponto de partida, deveu-se ao facto de ter sido a proporção com a qual foram desenvolvidas soluções e obtidos bons filmes no sistema MAPTMS/TPZ, ao qual se dedicou o capítulo anterior.

Foram preparadas várias soluções que diferiam entre si na quantidade de água adicionada e no tempo de agitação. O cálculo da quantidade de água foi realizado com base nas razões molares H_2O/MAPTMS e H_2O/TEOS. Foram também realizadas amostras para diferentes velocidades e tempos de rotação.

Três conjuntos de amostras foram preparados a partir de soluções que diferiam entre si na quantidade de água adicionada.

A solução 6S4 foi obtida adicionando um volume de água resultante da soma das contribuições das razões molares H_2O/MAPTMS e H_2O/TEOS correspondentes a 1.5 e 2.5, respectivamente. O valor 2.5 foi obtido simulando, no papel, as reacções de hidrólise e policondensação, para três moléculas de TEOS, de modo a obter polimerização inorgânica completa. Várias amostras foram produzidas com esta solução para tempos de agitação de 15, 60, 120 min, velocidades de rotação de 2500, 3500, 4500 rpm, e tempos de agitação de 30 e 60 s.

As soluções 6S5 (6S6) foram obtidas adicionando um défice (excesso) de volume de água quando comparado com a solução anterior (6S4), optando por um volume correspondente à razão molar de 1.5 (3) para H_2O/MAPTMS. Foram atribuídos, para ambas as soluções, tempos de agitação de 15 e 120 min, velocidades de rotação de 3000 e 4000 rpm, e tempos de rotação de 15, 45, 60 s.

Através de todo o conjunto de amostras produzidas, foram feitas algumas observações e tiradas algumas conclusões importantes.

A mais importante de todas foi, sem dúvida, em relação à quantidade de água adicionada. Os filmes obtidos, imediatamente a seguir à deposição, pelas soluções 6S4 e 6S6, apresentavam um excelente aspecto quanto avaliado pela uniformidade (aparente) e

presença de defeitos. No entanto, quando as amostras foram submetidas à secagem (65ºC durante 60 min), a uniformidade dos filmes degradou-se, dando lugar a filmes com ondulações. Estas ondulações são bastante mais salientes e apareceram em todas as amostras resultantes da solução 6S6 (figura 6.3). Relativamente às amostras da solução 6S4, as ondulações apareceram, embora de uma forma mais discreta e em menor número. O efeito de ondulação permanece independentemente do processo de secagem: a secagem à temperatura ambiente, durante alguns dias, produz o mesmo resultado. O efeito de ondulação aparenta ser um sintoma de excesso de água.

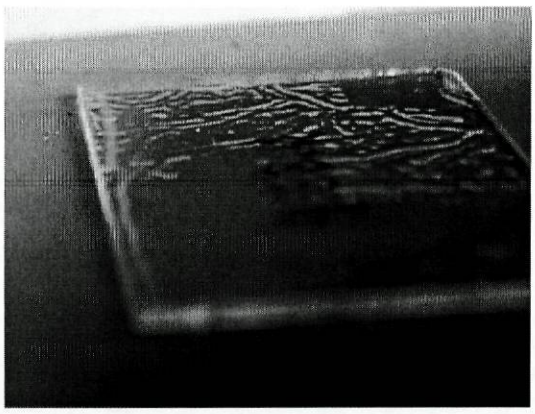


Figura 6.3 – Aspecto das ondulações observadas nas amostras obtidas a partir da solução 6S6.

Por outro lado, as amostras obtidas com a solução 6S5 (défice de água) não tiveram o mesmo comportamento. Imediatamente após a deposição, os filmes apresentavam muito boa aparência mas, antes de entrarem no processo de secagem, degradavam-se com o aparecimento de "pontos" por toda a sua superfície. A densidade destes pontos diminuía para filmes obtidos com a mesma solução, mas com um tempo de agitação maior, de modo que, para um tempo de agitação de 120 min (tempo máximo atribuído para este ensaio), a solução permitiu obter o melhor filme de todos aqueles que resultaram das soluções 6S4, 6S5, 6S6 (embora ainda com "pontos" visíveis). O aparecimento dos pontos pode ser devido à falta de maturidade da solução, isto é, as reacções de hidrólise e policondensação podem não ter evoluído o suficiente para que o filme depositado constitua uma rede tridimensional contínua. O aparecimento destes pontos pode também indicar um défice de água relativamente ao que seria necessário para formar essa rede contínua, porque as reacções de policondensação só ocorrem na presença de radicais alcóxidos hidrolisados.

Foi também observado que um filme foi satisfatoriamente formado quando a velocidade de rotação da deposição não ultrapassou um determinado limite, que depende do tempo de

agitação; esse limite é maior para um tempo de agitação maior. No entanto, filmes formados com velocidades de rotação acima de 4500 rpm são difíceis de produzir.

A figura 6.4 compara perfis de filmes obtidos a partir da solução 6S4, preparada com um tempo de agitação de 120 min, e depositados com a mesma velocidade de rotação de 3500 rpm, mas com tempos de rotação diferentes: 30s e 60s. Observa-se uma grande diferença na espessura.

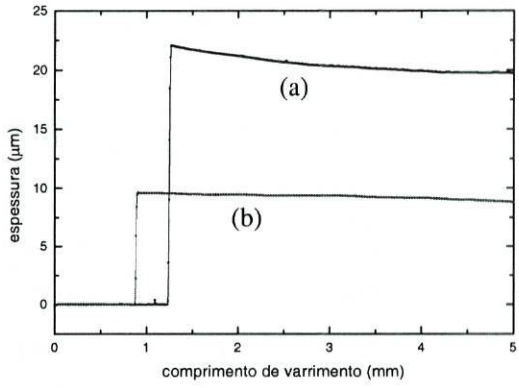


Figura 6.4 – Comparação entre perfis de filmes depositados com tempos de rotação diferentes: (a) 30s; (b) 60s.

Mais tarde, foi novamente realizada uma simulação, por esquema, das reacções de hidrólise e policondensação para um número maior de moléculas e, de acordo com a literatura[1-3], foi entendido que o valor 2 para a razão H_2O/TEOS, ou outro precursor com quatro radicais alcóxido, é suficiente para uma polimerização (inorgânica) completa.

Foi, então, realizada uma solução (6S7) com um volume de água adicionada resultante da soma das contribuições das razões molares $\frac{H_2O}{MAPTMS} = 1.5$ e $\frac{H_2O}{TEOS} = 2$. Os filmes obtidos, usando uma velocidade e tempo de rotação de 3000 rpm e 60 s, respectivamente, apresentaram uma melhoria considerável em relação aos que já tinham sido conseguidos com as soluções anteriores. Isto prova que, de facto, o valor 2 para a razão molar H_2O/TEOS é o mais correcto. É importante referir que alguns filmes apresentaram pequenas não-uniformidades, mas que estão relacionadas com o processo de deposição em si, uma vez que foram observadas logo após a deposição, e não como consequência da secagem, como nos casos anteriores.

O uso de solventes na solução foi experimentado, na tentativa de obter soluções com baixa viscosidade (pelas razões mencionadas na secção anterior). Por outro lado, a adição de um solvente permite diluir eficientemente a água, quando esta é adicionada, sendo a

distribuição das suas moléculas realizada de um modo mais homogéneo. No caso das soluções sem solvente, a distribuição das moléculas ou grupos de moléculas é realizada por agitação forte. À partida, três solventes podem ser usados: metanol, etanol e 1-propanol. Foram produzidas soluções (6S8 e 6S9) com proporções em volume de 1:1 para solvente:MAPTMS com metanol e 1-propanol, respectivamente. O etanol não foi usado, pois poderia atrasar a hidrólise do precursor TEOS, que por si já é o menos reactivo, aumentando ainda mais a diferença entre a reactividade de ambos os precursores. O uso do metanol poderá diminuir a reactividade do precursor MAPTMS, uma vez que os radicais alcóxidos são grupos metano. Este efeito tem uma vantagem porque, assim, a diferença na reactividade de ambos os precursores é reduzida, o que permite obter um produto final mais homogéneo. Os filmes obtidos com a solução 6S8 não diferem muito dos obtidos com a solução 6S7, mas são mais fáceis de conseguir com a mesma técnica de deposição. Em geral, esta solução (6S8) produz melhores resultados relativamente às soluções anteriores.

A figura 6.5 ilustra a boa uniformidade de um filme obtido com esta solução (3000 rpm, 60s).

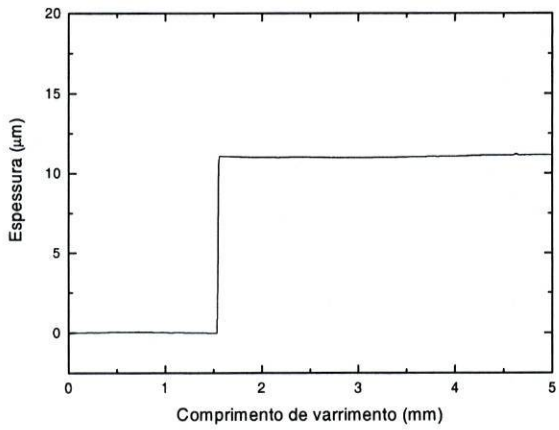


Figura 6.5 – Perfil de um filme depositado a partir da solução 6S8, demonstrando muito boa uniformidade.

Os filmes obtidos com a solução 6S9 (com utilização de 1-propanol) apresentaram ondulações (visíveis quando observadas com atenção) de natureza diferente daquelas que surgiram em amostras anteriores (características de excesso de água): estas são mais regulares, assemelhando-se a "estrias". Reforçando o que já foi afirmado no capítulo anterior, a utilização de 1-propanol não conduz a resultados satisfatórios.

A intenção de preparar soluções para várias razões molares de TEOS/MAPTMS foi motivada pela necessidade em produzir materiais mais adequados às aplicações em Óptica Integrada. Assim, por exemplo, é de prever que a maximização da concentração relativa do precursor TEOS na solução dê origem a um material com um índice de refracção mais

próximo do da sílica pura. Isto constitui uma vantagem quando se pretende minimizar as perdas por acoplamento com as fibras ópticas. Além disso, o índice de refracção do núcleo de guiagem pode também ser reduzido, o que implica uma dopagem mais suave e, consequentemente, uma diminuição das perdas de propagação. É previsível que a quantidade relativa de TEOS não deva ultrapassar um determinado valor, sob risco do aparecimento de fracturas, fenómeno que ocorre na formação de sílica, puramente inorgânica, produzida em sol-gel.

Por outro lado, a maximização da quantidade relativa de MAPTMS pode ser implementada para dar origem a um material com baixo índice de refracção, apesar de ser ligeiramente superior ao da sílica inorgânica, e com o qual é possível definir estruturas microscópicas por exposição ao UV, dissolvendo as zonas não expostas com solventes adequados (álcoois). Esta característica poderá ser interessante para eventuais aplicações futuras. No entanto, existe o receio de que possa haver um valor para a razão molar TEOS/MAPTMS abaixo do qual o comportamento do respectivo filme, após a deposição, se assemelha ao do material composto apenas pelo sistema MAPTMS.

ii) Soluções preparadas para uma razão molar TEOS/MAPTMS de 1

A preparação da solução 6S10 foi iniciada com a mistura das respectivas quantidades de MAPTMS e TEOS, e o resultado foi agitado durante 15 min. Água a 0.1M HCl foi adicionada com um volume correspondente às razões molares H_2O/MAPTMS e H_2O/TEOS de 1.5 e 2.5, respectivamente, sob forte agitação. Após a transição de estado (de turvo para incolor), que ocorreu rapidamente passados 370 s após a junção da água, a agitação foi abrandada e mantida durante 30 min até à primeira deposição, efectuada a uma velocidade de 4000 rpm durante 30 s. As etapas posteriores (processos de secagem e exposição UV) foram mantidas inalteradas. O filme obtido (~5 μm de espessura) aparentava boa qualidade (avaliado em termos da presença de defeitos) mas eram perceptíveis ligeiras não-uniformidades, como ilustra a figura 6.6.

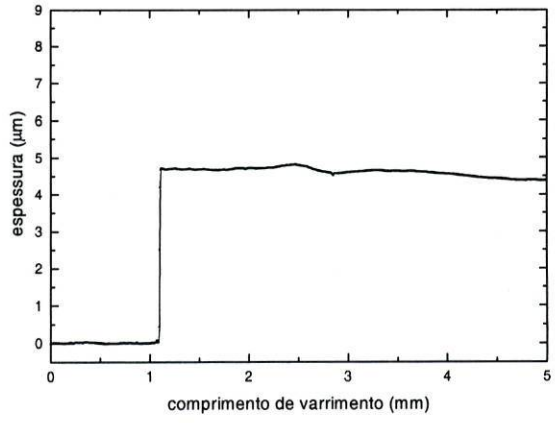


Figura 6.6 – Perfil de um filme obtido com a solução 6S10, evidenciando ligeira não-uniformidade.

Com um período de agitação superior a duas horas, foram produzidos filmes com uma pequena variante no procedimento de deposição, que consistiu em aplicar uma rotação a baixa velocidade (entre 300 a 450 rpm) antes da etapa "*spin-up*", para optimizar o espalhamento da quantidade de solução. Este espalhamento é, também, acompanhado por alguma evaporação de solvente. Esta técnica faz com que o processo de rotação seja infalível, na maior parte dos casos, sempre que a velocidade final de rotação não exceda determinados valores, que dependem da viscosidade da solução. A figura 6.7 compara o perfil de um filme obtido com o procedimento anterior com outro obtido com o novo procedimento, para as mesmas condições de deposição (4000 rpm, 30s).

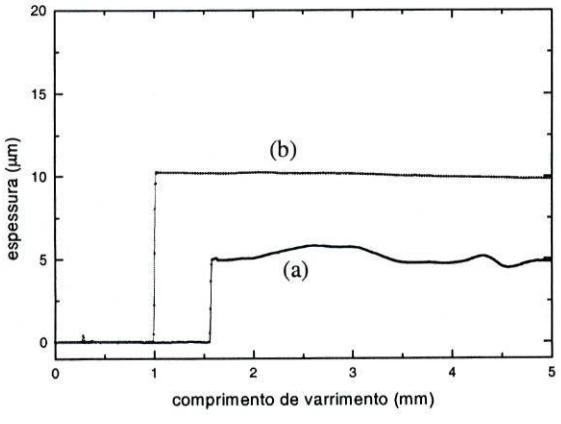


Figura 6.7 – Comparação de perfis de filmes obtidos com procedimentos diferentes: (a) procedimento habitual; (b) novo procedimento.

É notória a diferença entre os dois perfis; o novo procedimento originou um filme bem mais uniforme e mais espesso. O aumento da espessura é compreensível, uma vez que o espalhamento da solução, a baixa rotação, é acompanhado por alguma evaporação de solvente, originando um aumento da viscosidade que se reflecte num aumento da

espessura. A figura 6.8 compara perfis de dois filmes depositados com o novo procedimento mas com tempos de rotação diferentes (30 e 60s), mantendo a mesma velocidade de 4000 rpm. A diferença de espessura entre ambos os filmes confirma o resultado obtido anteriormente para outra solução (figura 6.4).

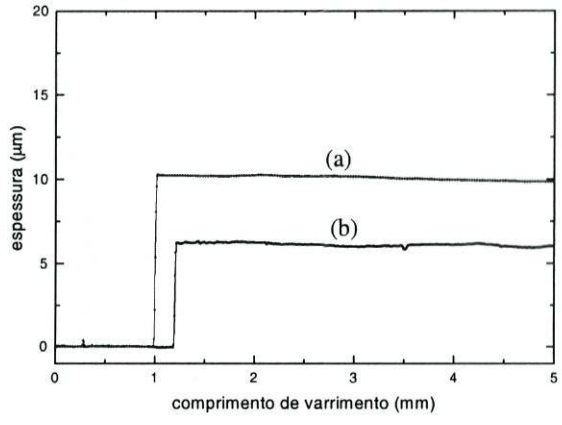


Figura 6.8 – Comparação de perfis de filmes obtidos com tempos de rotação diferentes: (a) 30s; (b) 60s.

A figura 6.9 compara perfis de dois filmes depositados de acordo com o novo procedimento, mas variando a velocidade de rotação (para um tempo de rotação de 30s); a diferença de espessura resultante não é tão importante quando comparada com o caso anterior (variação no tempo de rotação). Observa-se que a diminuição da velocidade de rotação resultou num ligeira perda da uniformidade.

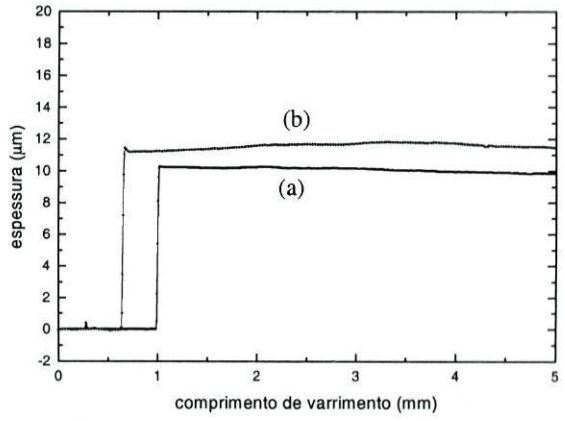


Figura 6.9 – Comparação de perfis de filmes obtidos com velocidades de rotação diferentes (com tempo de rotação de 30s): (a) 4000 rpm; (b) 3000 rpm.

Foi testada a estabilidade da solução, conservando-a no frigorífico durante três dias. O processo de deposição, a uma velocidade de 3000 rpm durante 60s, deu origem a um filme semelhante ao produzido, nas mesmas condições, com uma solução sem período de

conservação. A figura 6.10 compara o perfil do filme obtido com o da figura 6.8 (b) (4000 rpm, 60s). Note-se que a diferença de espessura, resultante da mesma diferença de velocidades de rotação que foi aplicada para os filmes da figura 6.9, já é considerável; ao comparar as espessuras dos filmes (figura 6.10 (a) e figura 6.9 (b) (3000 rpm, 30s)), observa-se que o comportamento da espessura face à variação do tempo de rotação não é o mesmo. Pelo contrário, o filme obtido com um tempo de rotação de 60s apresenta uma espessura ligeiramente superior à do filme produzido com um tempo de 30s, para a mesma velocidade de rotação. Este resultado é explicável, pois a solução que deu origem ao filme da figura 6.10 (a) teve um tempo de repouso suficientemente grande para que a sua viscosidade aumentasse de modo a dar origem a filmes mais espessos. Verifica-se ainda uma perda ligeira da uniformidade.

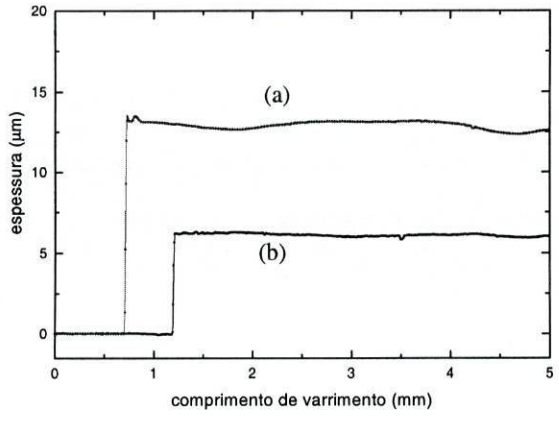


Figura 6.10 – Comparação de perfis de filmes obtidos a partir de soluções diferindo no tempo de repouso: (a) tempo de repouso de 3 dias (3000 rpm, 60s); (b) sem período de conservação (4000 rpm, 60s).

No entanto, ao reduzir a velocidade para 2000 rpm, esperando, assim, um aumento da espessura do filme, este aparece, após a secagem, com uma superfície evidenciando ondulações.

pH da água

Por curiosidade, foi preparada uma solução (6S11) que variava da solução anterior (6S10) na acidez (ou pH) da água adicionada: 0.05 M HCl. Foi observado que a transição repentina de estado (de turvo para incolor) deu-se 195 s após a adição da água, tempo inferior ao da solução anterior. As semelhanças verificadas entre os filmes produzidos por esta solução e a anterior não permitem fazer grandes comentários sobre o efeito do pH da água adicionada sobre a qualidade do filme.

Uso de solvente

Foi preparada uma solução (6S12) idêntica à solução 6S10, com a excepção de que a mistura de MAPTMS com TEOS foi acompanhada do solvente etanol numa proporção em volume etanol:alcóxido de 1:1. Foi observado que a solução manteve o estado incolor quando a água foi adicionada, o que era de esperar uma vez que a água é miscível em etanol. A solução apresentava muito baixa viscosidade (devido à presença do etanol) e, portanto, o tempo de agitação foi de um dia. Usando uma velocidade de 2000 rpm durante 30 s, tal deu origem a um excelente filme sem qualquer tipo de ondulação ou falta de homogeneidade (figura 6.11). Apesar do elevado tempo de agitação, da pequena velocidade de rotação e do reduzido tempo de rotação, a espessura do filme não é considerável quando comparada com a de outros produzidos, nas mesmas condições, a partir de soluções sem o uso do solvente. A utilização de solvente nas soluções permite retardar o aumento da viscosidade, possibilitando o seu controlo num espaço de tempo mais alargado.

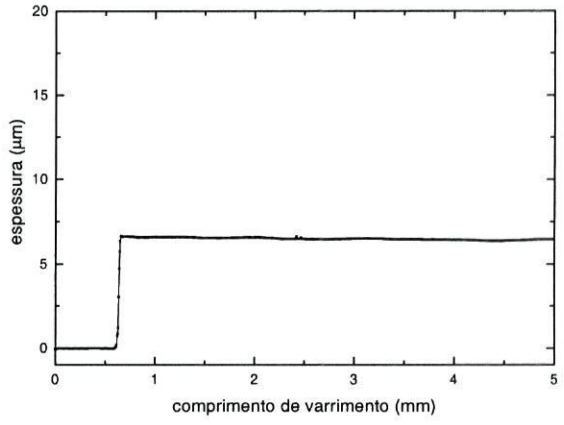


Figura 6.11 – Perfil de um filme obtido a partir de uma solução diluída no solvente etanol e com um tempo de agitação de um dia (2000 rpm, 30s).

A redução da velocidade para 1500 rpm deu origem, imediatamente após a deposição, a um filme com um excelente aspecto. No entanto, no processo de secagem, este aspecto degradou-se para uma superfície ondulada, embora não muito acentuada. Este fenómeno já foi verificado e confirma que uma solução, preparada de acordo com uma determinada receita, pode não ser adequada para a formação de filmes com espessuras acima de um determinado valor. É, portanto, necessário investigar as quantidades apropriadas de cada ingrediente, como a água, o pH ou os procedimentos, como o tempo de agitação, a temperatura e o tempo de secagem, entre outros, para anular algumas restrições.

iii) Soluções preparadas para uma razão molar TEOS/MAPTMS de 1.75

A preparação da solução 6S13 foi iniciada com a mistura das respectivas quantidades de MAPTMS e TEOS, por agitação durante 10 min. A água a 0.1 M HCl foi adicionada sob forte agitação, de tal modo que a solução apresentou uma coloração turva. A transição repentina para o estado incolor ocorreu passados, aproximadamente, 300 s. A intensidade da agitação foi, então, reduzida. A quantidade de água que foi adicionada resultou da soma dos volumes correspondentes às razões molares H_20/MAPTMS e H_2O/TEOS de 1.5 e 2.5, respectivamente. Após um tempo de agitação de 60 min, foi depositado um filme a uma velocidade de 3000 rpm, durante 30 s (figura 6.12 (b)). Os processos de secagem e exposição UV mantiveram-se inalterados. O filme apresentou-se muito uniforme e homogéneo, sendo um dos melhores que já foram produzidos. Usando os mesmos parâmetros de deposição, foi produzido um filme com a mesma solução, mas depois de ter sido conservada, no frigorífico, durante dois dias (figura 6.12 (a)). Aparentemente, o resultado foi, também, bom. O tempo de repouso permitiu aumentar a espessura do filme de 7 para 12 μm, aproximadamente.

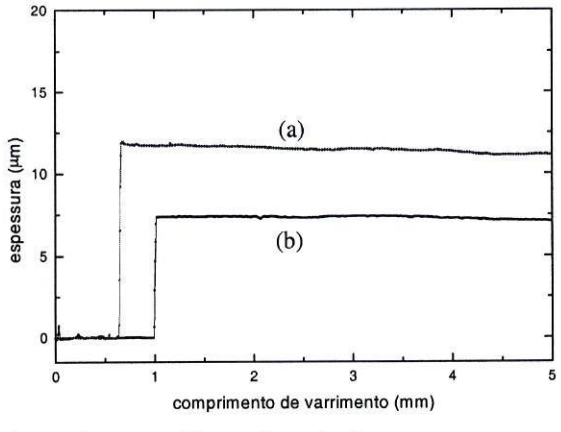


Figura 6.12 – Comparação de perfis entre filmes depositados nas mesmas condições, mas produzidos a partir de soluções com tempos de conservação diferentes: (a) tempo de conservação de dois dias; (b) sem período de conservação.

Aproveitando o resto da solução, dados os bons resultados, foi depositado outro filme com uma velocidade de 4000 rpm, durante 30 s. A figura 6.13 compara os perfis dos filmes resultantes da deposição, diferindo apenas na velocidade de rotação: 3000 e 4000 rpm. Na figura observa-se uma pequena diferença na espessura, típica da variação da velocidade de rotação, como nos casos anteriores.

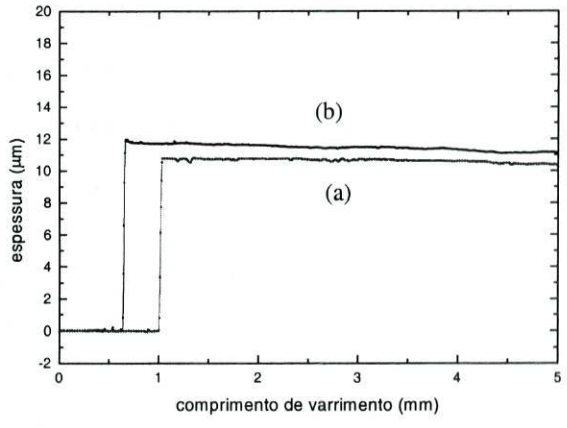


Figura 6.13 – Comparação entre perfis de filmes depositados com velocidades de rotação diferentes (com tempo de rotação de 30s): (a) 4000 rpm; (b) 3000 rpm.

Estes bons resultados são de estranhar, uma vez que foi adicionada uma quantidade de água em que a razão molar H_20/TEOS considerada foi de 2.5, sendo o valor 2 mais adequado.

Foi, assim, preparada a solução 6S14, semelhante à anterior, mas considerando a razão molar H_20/TEOS igual a 2. Foi observado que a transição de estado, de turvo para incolor, deu-se passados 450 s. Após agitação de 120 min, foi produzido um filme a uma velocidade de 3000 rpm, durante 30 s. Após a deposição, a qualidade do filme era do mesmo nível da dos anteriores, mas degradou-se muito ligeiramente, durante o processo de secagem. A figura 6.14 mostra o perfil do filme obtido, evidenciando boa uniformidade.

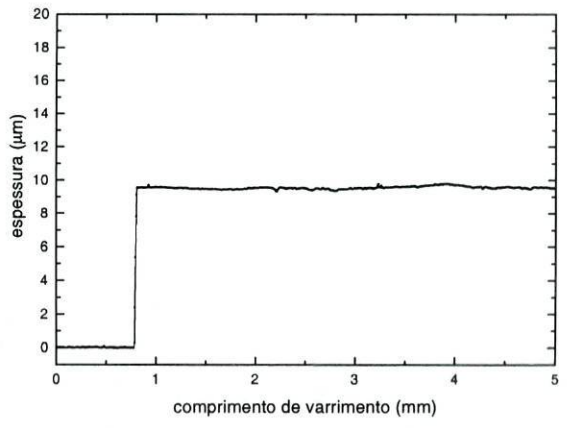
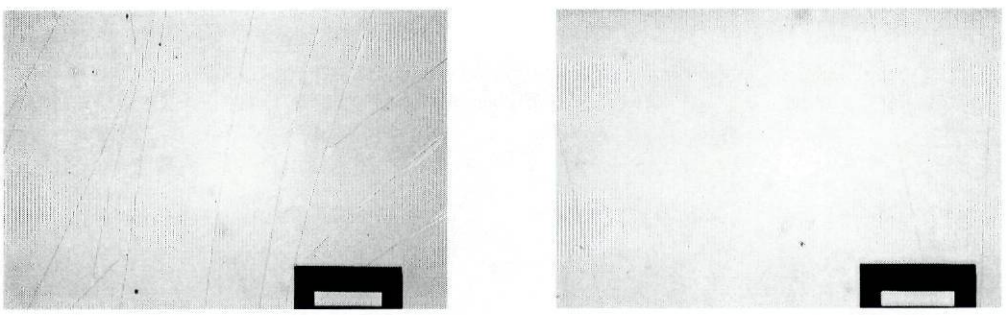


Figura 6.14 – Perfil do filme obtido a partir da solução 6S14 e depositado a uma velocidade de rotação de 3000 rpm durante 30s.

iv) Soluções preparadas para uma razão molar TEOS/MAPTMS de 2.5

Foi preparada uma solução (6S15) com a mistura das respectivas quantidades de MAPTMS e TEOS sob agitação, durante 15 min. Foi adicionada água a 0.1 M HCl num volume calculado, considerando razões molares H_2O/MAPTMS e H_2O/TEOS de 1.5 e 2.5, respectivamente. A transição de estado de turvo para incolor ocorreu passados 360 s. Após um período de agitação de 4 a 5 horas, foi depositado um filme a uma velocidade de 2000 rpm, durante 30 s. As etapas posteriores (secagem e exposição UV) mantiveram-se. A deposição resultaria num filme de excelente qualidade se não fosse a presença de fracturas. Estas fracturas revelam um excesso de material inorgânico proveniente do precursor TEOS. A deposição de um filme com uma velocidade de rotação superior, 3000 rpm, resultou num filme menos espesso (9 μm) e com menor número de fracturas. A figura 6.15 mostra fotografias das fracturas obtidas com microscópio óptico (100X).



(a) (b)

Figura 6.15 – Fotografias de fracturas obtidas com miscroscópio óptico: (a) em filme depositado a 2000 rpm (espessura de 11 μm); (b) em filme depositado a 3000 rpm (espessura de 9 μm).

Assim, com este resultado, é possível afirmar que o valor máximo da razão molar TEOS/MAPTMS, para produzir um filme sem fracturas, se situa entre 1.75 e 2.5. Este comportamento é típico de materiais inorgânicos, nomeadamente sílica, produzidos em sol-gel convencional[3, 4].

Por curiosidade, foi preparada uma solução para uma razão molar TEOS/MAPTMS de 10. Os filmes resultantes fracturam por completo no processo de secagem, como mostra a figura 6.16, perdendo mesmo aderência ao substrato.

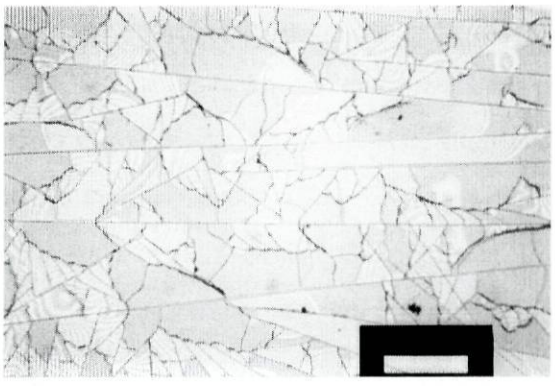


Figura 6.16 – Fotografia de fracturas observadas num filme obtido a partir de uma solução preparada com uma razão molar TEOS/MAPTMS de 10.

v) Solução preparada com uma razão molar TEOS/MAPTMS de 0.25

Foi preparada uma solução (6S16) seguindo os procedimentos habituais, com a água a 0.1 M HCl, num volume calculado para razões molares de H_2O/MAPTMS e H_2O/TEOS de 1.5 e 2, respectivamente. Após a deposição, o filme apresentava um excelente aspecto, mas no processo de secagem houve determinadas zonas que retraíram, revelando um efeito semelhante ao ocorrido com o sistema MAPTMS. Isto indica que a proporção relativa de MAPTMS poderá ser demasiada elevada, o que pode ser preocupante, pois a concentração de TEOS corresponde a 25%. Se o TEOS for substituído por outro precursor, como o TPZ, à partida o efeito seria o mesmo e, portanto, não seria possível obter sílica híbrida dopada em 25% ou valor inferior. Esta previsão é questionável, uma vez que já foram referidas, na literatura, dopagens inferiores a 25%[5]. Trabalho futuro deve ser realizado para perceber melhor e resolver este dilema.

6.2.3 Preparação da solução a partir do sistema MAPTMS/TMOS

O precursor TMOS suscitou interesse, por ter os quatro radicais alcóxidos da mesma natureza dos radicais do precursor MAPTMS, sendo por isso de prever que a reactividade do precursor, perante a hidrólise e a condensação, seja a mesma. Este facto poderia resultar numa solução mais homogénea.

Esta ideia foi confirmada pela preparação de uma solução (6S17) que permitiu produzir, à primeira tentativa, filmes com excelente qualidade e sem dificuldades. Esta receita foi preparada com o solvente etanol numa proporção em volume etanol:alcóxidos de 1:2;

outras proporções poderiam ter sido usadas. Foram, então, misturados, sob agitação durante 15 min, as quantidades respectivas de etanol, MAPTMS e TMOS; água a 0.1 M HCl foi adicionada numa quantidade ligeiramente inferior à calculada para razões molares H_2O/MAPTMS e H_2O/TMOS de 1.5 e 2, respectivamente. Foi atribuído um tempo de 3 horas de agitação para produzir, sem dificuldades, filmes com excelente aspecto. A figura 6.17 mostra o perfil de um filme obtido com esta solução (6S17).

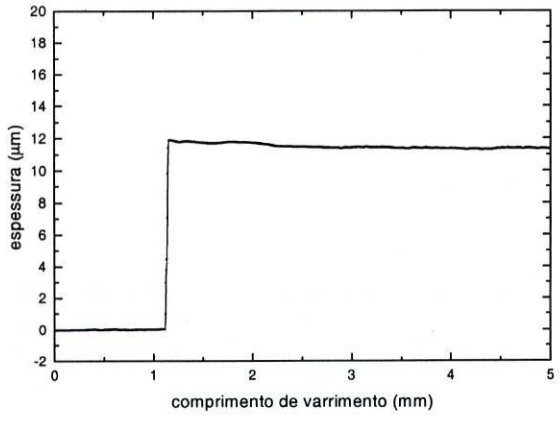


Figura 6.17 – Perfil de um filme obtido a partir da solução 6S17, evidenciando boa uniformidade.

6.2.4 Comentários sobre a fabricação de superestratos

O estudo realizado permite concluir que a deposição de material para superestratos baseados em sílica organicamente modificada não-dopada só é possível com a combinação de um precursor híbrido -organoalcóxido de silício (neste caso MAPTMS)- com um precursor de sílica puramente alcóxido, TEOS ou TMOS.

O estudo do efeito da razão molar MAPTMS/TEOS na formação de filmes permite estabelecer um intervalo de valores para a razão MAPTMS/TEOS $(]0.4,4[)$, fora do qual não é possível a formação de filmes sem a sua degradação ou fractura quando submetidos ao processo de secagem.

Este estudo permitiu compreender o valor da quantidade de água que é preciso adicionar em cada caso; por exemplo, a quantidade de água adicionada na preparação de soluções apresentadas neste capítulo difere da das soluções descritas no capítulo anterior.

Estudos qualitativos sobre a influência do tempo de agitação, da velocidade e do tempo de rotação do processo de deposição foram realizados; o aumento do tempo de agitação ou de conservação resulta num aumento da viscosidade da solução, originando filmes mais espessos; o uso de tempos de rotação mais prolongados tem beneficiado a uniformidade

dos filmes depositados. Futuramente, será necessário estudar a dependência da espessura dos filmes com este parâmetro; a fixação de um valor para o tempo de rotação, permitirá estudar o comportamento da espessura com a velocidade de rotação.

Apesar de o precursor TMOS ser mais apropriado quando comparado com o precursor TEOS, por ter facilitado todo o processo de formação de filmes, tem o inconveniente de ser mais caro, o que constitui uma restrição importante para o seu uso.

Os filmes produzidos não sofreram tratamento térmico final. A medição do índice de refracção pelo método disponível ("m-lines") não foi possível, uma vez que o substrato possui um índice de refracção mais elevado e, portanto, não permite guiagem. A sua medição terá de ser realizada recorrendo a outro método ou utilizando substratos de baixo índice (por exemplo, sílica pura). Outra possibilidade consiste em depositar um filme de sílica dopada, de acordo com o capítulo anterior, sobre uma camada de sílica não-dopada; o conhecimento rigoroso do índice de refracção da camada de sílica dopada, assim como da sua espessura, permite obter indirectamente, pelo método das "m-lines", um valor para o índice de refracção da camada de sílica não-dopada. Este procedimento necessita, contudo, de um controlo rigoroso do índice de refracção da camada de sílica híbrida dopada.

6.3 Fabricação de guias em canal

Metodologia

A primeira etapa do processo de fabricação de guias em canal consiste na deposição de um filme do material que irá constituir o núcleo, neste caso sílica híbrida dopada com, aproximadamente, 40% de óxido de zircónio. A receita da solução preparada para esse efeito está descrita no capítulo anterior. Lâminas de vidro "soda-lime", cortadas com dimensões 38×26×1 mm^3, serviram para substrato.

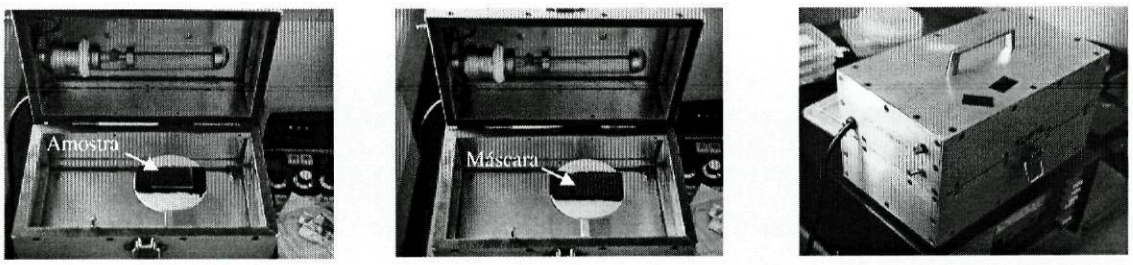
A etapa seguinte consiste na exposição do filme a radiação UV, através de uma máscara que contém o padrão do dispositivo que se pretende transcrever. Para tal é essencial que a máscara seja transparente nos comprimentos de onda que promovem o processo de foto-polimerização do material híbrido. Para a formação de guias de onda lineares, esse padrão consiste em linhas com alguns micrometros de largura. Essa máscara deve ser alinhada e posta em contacto com a superfície do filme a expor; esta tarefa é adequadamente desempenhada por um alinhador de máscaras. O tempo necessário de exposição à radiação

UV será determinado de forma a permitir a polimerização em toda a profundidade do filme.

A última etapa, a revelação, consiste em remover as zonas que não foram expostas ao UV, por imersão da amostra num solvente apropriado. Aspectos negativos relacionados com "undercut" e deformação dos guias serão eliminados se o filme estiver correctamente polimerizado em toda a sua profundidade.

Apesar de estar disponível no Departamento de Física da FCUP um alinhador de máscaras, este não pôde ser usado uma vez que a fonte UV instalada não é eficaz, emitindo fora da zona do comprimento de onda de interesse para a fotopolimerização. Foi, portanto, utilizada, como alternativa possível, uma caixa que inclui a fonte UV referida na secção 5.4. Este dispositivo é limitado, por não estar munido de um sistema automático que permita alinhar correctamente a máscara com a amostra, e por não emitir radiação UV colimada. O alinhamento teve que ser efectuado manualmente, e por isso não constituiu um processo rigoroso.

A figura 6.18 ilustra o procedimento efectuado para a exposição UV. Em primeiro lugar, a amostra foi colocada no suporte (figura 6.18 (a)). Seguidamente, a máscara foi cuidadosamente apoiada sobre o filme (figura 6.18 (b)); uma vez apoiada, não se deve tocar mais para não deteriorar o filme. Finalmente, a tampa da caixa foi fechada e a lâmpada ligada (figura 6.18 (c)).



(a) (b) (c)

Figura 6.18 – Ilustração do procedimento efectuado para a exposição UV de uma amostra através de uma máscara: (a) Colocação da amostra no suporte; (b) colocação da máscara sobre o filme; (c) Exposição.

A máscara que foi utilizada para a fabricação de guias é formada por um substrato de sílica pura com um filme de crómio depositado (opaco ao UV), no qual foram transcritos vários grupos de linhas, com larguras de 3 a 18 μm, como mostra a imagem, obtida ao microscópio óptico, da figura 6.19. A máscara disponível apresentava alguns defeitos, que provocaram imperfeições nas estruturas pretendidas.

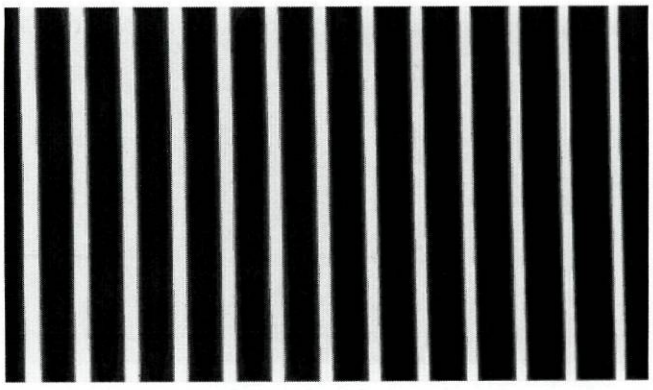


Figura 6.19 – Fotografia da máscara utilizada nos ensaios, obtida ao microscópio óptico (200X).

Resultados

O primeiro passo consistiu na determinação do tempo de exposição necessário para atingir a polimerização completa em profundidade. Por isso, foram realizadas exposições em várias amostras, variando o tempo de exposição. Após o processo de exposição, a imersão das amostras em etanol, durante aproximadamente um minuto, permite remover, por completo, as zonas que não foram expostas e, portanto, não foram polimerizadas. Foram testados vários tempos de exposição: 1 hora, 6 horas, e 15 horas.

Foi verificado que o tempo de 1 hora é insuficiente para a polimerização completa do filme e, portanto, boa parte do material das estruturas foi dissolvida pelo etanol. Quando esta situação ocorre os guias são completamente removidos da superfície da amostra, quebrando-se na maioria dos casos, como ilustrado na figura 6.20. No guia quebrado é já visível a rugosidade que resulta do facto de a zona de contacto entre o guia e a superfície do substrato ter sido atacada quimicamente pelo solvente.

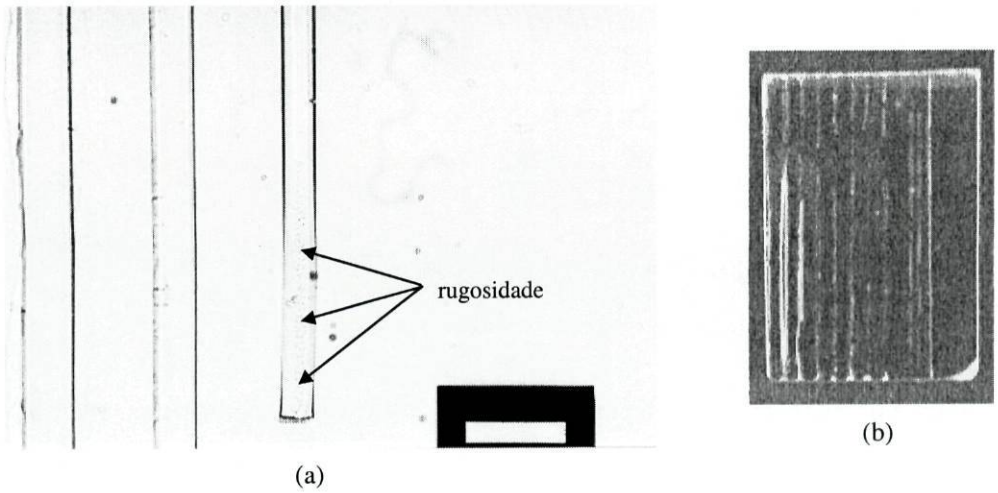


Figura 6.20 – Resultado da polimerização incompleta: (a) fotografia de um guia quebrado (500X); (b) aspecto geral da amostra após revelação.

Este efeito é ainda mais visível na zona de interface, quando a amostra foi imergida por duas vezes consecutivas no solvente, notando-se claramente duas bandas distintas de "undercut", figura 6.21.

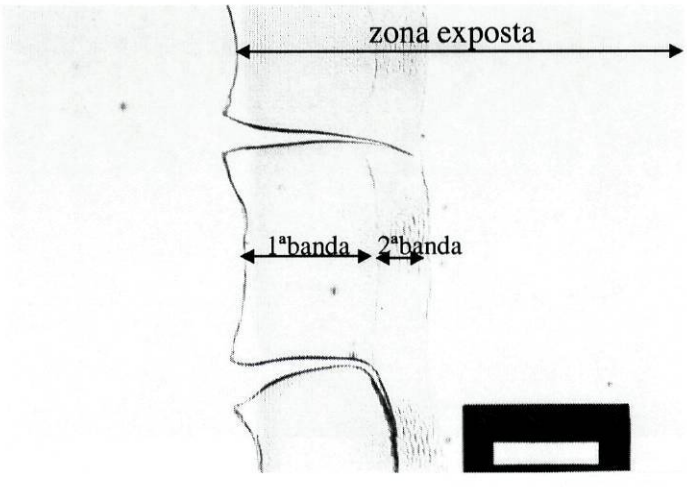


Figura 6.21 – Fotografia que ilustra o fenómeno de "undercut"(200X).

Para determinar se o material atingiria uma polimerização completa, o tempo de exposição foi fortemente incrementado, e foram realizados alguns testes com 15 horas de exposição. O aspecto de uma amostra processada com este tempo de exposição está demonstrado na figura 6.22.

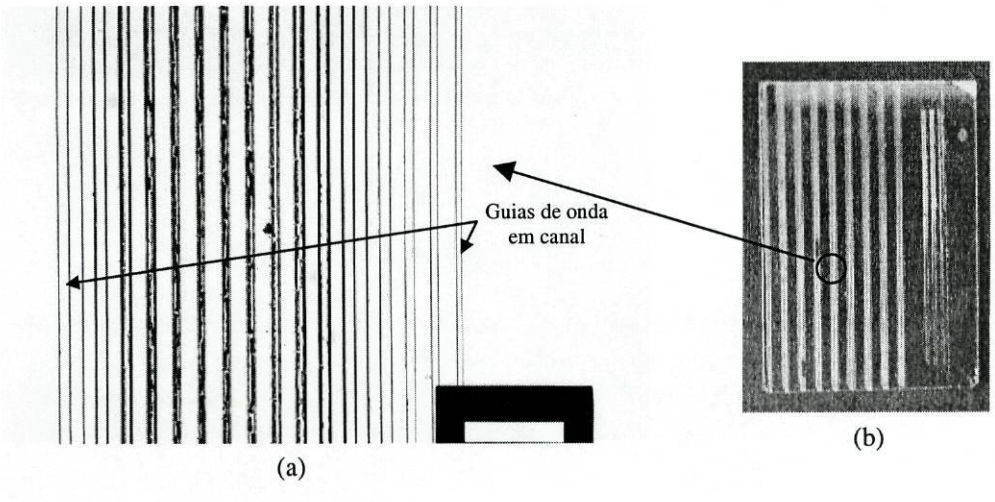


Figura 6.22 – Aspecto de um amostra obtida com um tempo de exposição UV de 15 horas: (a) fotografia de um dos conjuntos de guias (100X); (b) Aspecto da amostra após revelação.

Uma primeira observação permitiu rapidamente concluir que os guias nos extremos do conjunto se encontram bem definidos, enquanto que com os guias no centro do conjunto acontece o oposto, não tendo sido possível remover todo o material entre os canais expostos. Perante a fotografia é possível concluir que tal se deve à sobre-exposição da

amostra. Este excesso de exposição conduz à polimerização do espaço entre os guias, devido, eventualmente, a reflexões no substrato (após a totalidade do filme ter sido polimerizada em profundidade), a espalhamento lateral no material do filme e ao facto de a radiação não ser colimada. Uma possível explicação para o facto de os guias estarem bem definidos nos extremos do conjunto (ou seja os guias mais largos e os mais estreitos) deriva de a radiação difundida lateralmente ser apenas e maioritariamente proveniente de um dos lados (do interior do conjunto). Tal não acontece com os guias mais interiores, uma vez que a radiação difundida é proveniente de ambos os lados, e portanto em maior quantidade. Observando com mais cuidado, verifica-se que o volume entre os guias que se encontra mais polimerizado está deslocado para o lado dos guias mais largos. A largura dos guias contribui para salientar o efeito de difusão resultante da não colimação da radiação.

Para evitar o excesso de fotopolimerização, o tempo de exposição foi diminuído para 6 horas. O aspecto de uma amostra processada com este tempo de exposição e com a mesma máscara está demonstrado na figura 6.23.

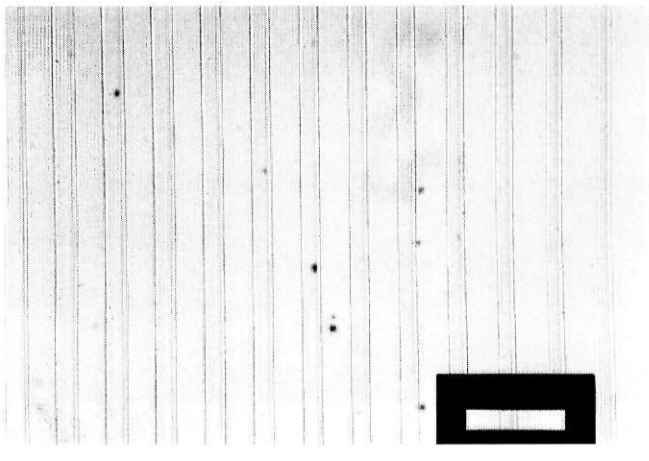


Figura 6.23 – Fotografia de um conjunto de guias em canal numa amostra obtida com uma exposição UV de 6 horas (200X).

Na figura observa-se que os guias se encontram bem definidos devido ao facto de as zonas que os separam terem sido totalmente dissolvidas. Contudo, quando observados de cima, os guias em canal apresentam uma banda central mais clara, delimitada por duas bandas laterais mais finas que resultam do processo de "undercut", figura 6.24 (a). Uma fotografia do topo de um dos guias com perfil trapezoidal está representada na figura 6.24 (b), demonstrando claramente a origem do contraste registado em (a).

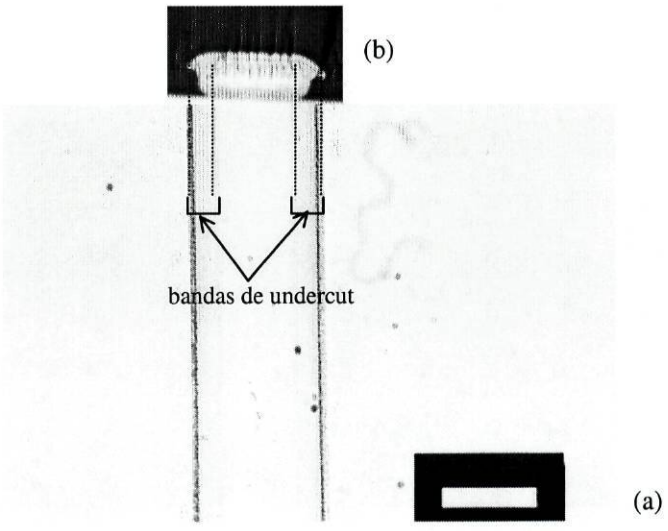


Figura 6.24 – (a) Fotografia ampliada de um guia em canal obtido com 6 horas de exposição UV; (b) fotografia do próprio guia vista de topo (1000X).

Um processo alternativo de formação de guias em canal consiste simplesmente na exposição do filme planar a radiação UV através de uma máscara, apenas com o objectivo de alterar o índice de refracção do material até uma determinada profundidade. Os guias resultantes são denominados "embedded", e o índice de refracção não é constante em profundidade, uma vez que não existe saturação total da reacção de polimerização[6, 7].

Este efeito é visível na figura 6.25, onde se mostra uma fotografia de um filme planar exposto com um tempo de 6 horas após a máscara ter sido retirada e antes de efectuar a dissolução das zonas não expostas. É claramente visível o contraste que resulta do facto de existirem diferenças de índice de refracção devido à fotopolimerização selectiva.

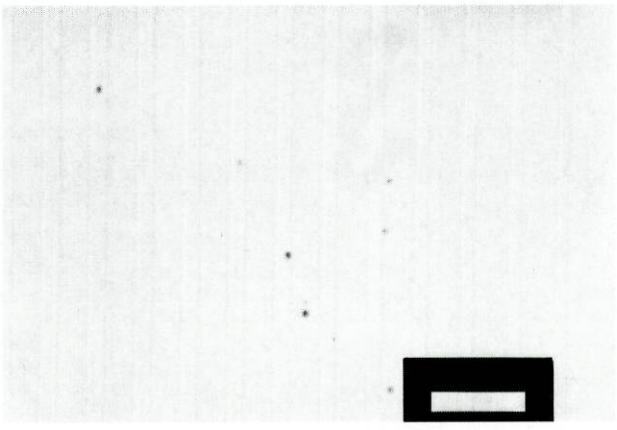


Figura 6.25 – Aspecto de uma amostra antes da revelação: o contraste evidencia uma diferença de índice de refracção provocada pela exposição UV (200X).

Guias em canal com superestrato

Utilizando uma amostra realizada com 6 horas de exposição, foi efectuada a deposição de um superestrato usando uma solução sol-gel preparada com o sistema MAPTMS/TMOS descrita na secção anterior. A deposição foi realizada pela técnica de "spin-coating", com uma velocidade relativamente baixa de 700 rpm durante 60 s, de modo a conseguir obter uma espessura considerável com uma solução inicialmente pouco viscosa. A vantagem de utilizar uma solução pouco viscosa é permitir preencher os espaços mais estreitos que possam existir. A amostra foi submetida ao processo habitual de secagem à temperatura de 65ºC durante 1 hora, e depois exposta directamente a radiação UV durante várias horas para que o material do superestrato fosse polimerizado. Para eliminar os efeitos de bordo na extremidade dos guias, a amostra foi riscada, com uma ponta de diamante, no lado oposto do substrato e numa direcção perpendicular às linhas definidas pelos guias. Esse risco permitiu facilitar a fractura manual da amostra, causando o mínimo de estragos possíveis nos topos dos guias. A figura 6.26 representa uma fotografia tirada ao topo da amostra após esta operação. Na figura, as três zonas correspondentes ao substrato, guias e superestrato são bem distinguíveis. A zona mais escura corresponde ao superestrato depositado e revela uma grande espessura e uma superfície bem uniforme. É notório, na figura, o elevado contraste de índice de refracção, pela diferença de cor, entre o material que constitui os guias em canal e o material do superestrato. A cor escura indicia tratar-se de um material com baixo índice de refracção. No entanto, o contraste já não é tão acentuado entre os materiais que constituem os guias e o substrato. A diferença relativa de índice de refracção já foi estimada no capítulo anterior em 1.1%.

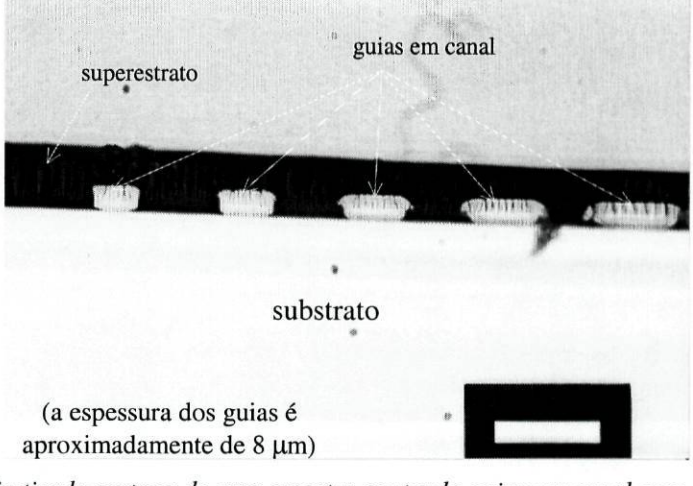


Figura 6.26 – Fotografia tirada ao topo de uma amostra contendo guias em canal com superestrato (500X).

Foi testada a propagação guiada de um dos guias de onda, acoplando luz proveniente de um laser de He-Ne (0.632 μm), com uma fibra, numa das extremidades do guia. Na outra extremidade, a luz emergente foi ampliada com uma objectiva, permitindo observar a guiagem de dois modos de propagação.

Num futuro próximo, será experimentada a fabricação de guias de onda em canal simétricos, isto é, com uma camada do mesmo material do superestrato isolando os guias em canal do próprio substrato. Esta configuração tem uma vantagem porque permite obter guiagem com dopagem inferiores àquela que foi adoptada neste trabalho. A diminuição da espessura dos guias de onda será, também, um objectivo a conseguir.

CAPÍTULO 7

Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

A produção de dispositivos em Óptica Integrada, com menores custos e melhores desempenhos, requer o desenvolvimento de novos materiais, assim como tecnologias e processos de microfabricação mais simples e menos dispendiosos. O processo sol-gel revelou-se como uma alternativa de grande potencialidade, não só por implicar baixos recursos tecnológicos, como também por permitir o desenvolvimento de novos materiais: materiais organicamente modificados ou híbridos. Em particular, a sílica organicamente modificada combina as excelentes propriedades ópticas da sílica com as vantagens reconhecidas dos polímeros. É possível, assim, depositar, num único passo, filmes espessos (com espessura da ordem de alguns micrometros) sem o risco de fracturas. A definição de estruturas como guias de onda em canal, através de processos fotolitográficos, torna-se mais simples e menos dispendiosa.

Nesta dissertação, foi descrito o trabalho desenvolvido no sentido de estabelecer um procedimento químico que permite a preparação de uma solução sol-gel para a deposição de filmes espessos de sílica organicamente modificada e dopada com óxido de zircónio. O precursor metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTMS) foi utilizado para gerar a matriz de sílica organicamente modificada, e que contém uma componente orgânica polimérica pertencente à família dos metacrilatos. A dopagem com óxido de zircónio permitiu a modificação do índice de refracção do material. O elevado teor de dopante adoptado (40%) permitiu demonstrar guiagem óptica utilizando substratos de vidro ("soda-lime") com índice de refracção considerável (n~1.51). Os filmes depositados foram utilizados para a definição de guias em canal por processos fotolitográficos convencionais; o material não exposto à radiação ultravioleta é simplesmente removido por dissolução com etanol.

Foi demonstrada, também, a possibilidade de depositar sílica híbrida não dopada para formar superestratos. Tal foi conseguido combinando o precursor MAPTMS (para sílica

híbrida) com precursores de sílica inorgânica (TEOS e TMOS) em diferentes proporções relativas. Uma maior percentagem do precursor MAPTMS poderá ser vantajosa porque permite, pelo processo de fotopolimerização, a definição simples de estruturas. Por outro lado, a maximização da proporção relativa de TEOS ou TMOS poderá aproximar o índice de refracção do material do da sílica pura.

A preparação de uma solução sol-gel para a deposição de filmes uniformes e de excelente qualidade óptica requer a determinação correcta de um grande número de parâmetros, como a quantidade de água a adicionar, o pH da solução, a reactividade dos precursores perante as reacções de hidrólise e de policondensação, os tempos de agitação nas várias fases de preparação da solução, o tempo de envelhecimento, entre outros. Determinados alcóxidos, como o tetrapropóxido de zircónio (TPZ), necessitam de estabilização antes de reagirem com outro ou com outros precursores menos reactivos. A falta de controlo da reactividade do TPZ com a humidade dá origem à precipitação de óxido de zircónio (coloração branca) com a criação de partículas de elevadas dimensões, e, por consequência, impossibilita a obtenção de um material com a mínima qualidade óptica. O controlo é normalmente efectuado de duas maneiras: a primeira consiste em usar o reagente numa caixa de luvas em atmosfera de azoto (atmosfera de baixa humidade relativa); a segunda consiste na atenuação da reactividade por adição de um modificador químico (ácido metacrílico) e por diluição num solvente apropriado, como o etanol. A diferença de reactividade entre os precursores é um parâmetro que se deve ter em conta para uma melhor homogeneidade da solução. Essa diferença pode ser ultrapassada realizando uma pré-hidrólise do precursor menos reactivo (MAPTMS) antes de ser misturado com o precursor mais reactivo (TPZ). A predominância das reacções de hidrólise sobre as reacções de condensação, impedindo a gelificação prematura, é conseguida através de uma solução ácida, com adição de ácido clorídrico sob a forma de solução aquosa. A concentração adoptada no trabalho foi de 0.1 M HCl.

A razão H_2O/alcóxido revelou-se de extrema importância na formação de filmes uniformes. A razão apropriada revelou-se ser de 1.5 para precursores com três radicais alcóxidos (MAPTMS), e 2 para precursores com quatro radicais alcóxidos (TEOS e TMOS). Para os precursores mais reactivos, como o TPZ, a adição da correspondente quantidade de água não se mostrou necessária.

O uso de solvente na preparação da solução é adequado, porque permite obter uma solução mais homogénea, possibilitando também um maior controlo da viscosidade ao longo do tempo.

Apesar de se ter conseguido demonstrar guiagem óptica e ter sido obtido um valor aproximado para o índice de refracção correspondente à dopagem adoptada, algum trabalho tem ainda de ser realizado, em termos da caracterização físico-química e optimização do material. Os guias planares desempenham um papel importante nessas tarefas.

Futuramente, seria conveniente estudar, por exemplo: a dependência do pH, regulado pela concentração de HCl em solução aquosa, no processo de formação e na estrutura final do material; os tempos de agitação apropriados que separam as diferentes etapas na preparação da solução; o controlo da viscosidade da solução, quer pela adição adequada de uma quantidade de solvente, quer pelo tempo de envelhecimento. A determinação do valor da viscosidade pretendida é importante para obter o necessário controlo da espessura de filmes depositados pelas técnicas utilizadas, "spin-coating" ou "dip-coating". A formação de filmes de materiais híbridos com espessuras inferiores a 8 μm tem-se revelado, no trabalho efectuado, uma tarefa difícil de conseguir com a técnica de "spin-coating", pois a utilização de grandes velocidades de rotação resulta na degradação dos filmes. Por outro lado, a técnica de "dip-coating" é mais apropriada para a formação de filmes relativamente mais finos, mas não resulta com soluções especialmente preparadas para "spin-coating". Algum trabalho deverá ser feito para ajustar, por exemplo, a viscosidade da solução à técnica de "dip-coating". Com o controlo da viscosidade da solução para ambas as técnicas, é fundamental determinar a dependência da espessura dos filmes formados com as velocidades de rotação ("spin-coating") ou de translação ("dip-coating").

O índice de refracção do material é um dos parâmetros mais importantes para aplicações em Óptica Integrada, pelo que precisa de ser determinado e controlado com rigor. Para isso, será fundamental estudar a influência, no índice de refracção, da temperatura e do tempo, quer da secagem quer do tratamento térmico final. A variação do índice de refracção com o tempo de exposição UV, para uma determinada potência da fonte UV, deve ser conhecida.

Neste trabalho, a fotopolimerização foi efectuada sem recorrer a fotoiniciadores. O uso de um fotoiniciador justifica-se quando a maior percentagem da potência da fonte UV é

emitida em comprimentos de onda não eficazes para a polimerização natural do material híbrido. A escolha do fotoiniciador dependerá do seu espectro de absorção, que deverá sobrepor-se o mais possível ao espectro de emissão da fonte UV utilizada. O fotoiniciador poderá, eventualmente, ter um efeito adicional sobre o valor do índice de refracção e, portanto, esse efeito deverá ser necessariamente estudado e identificado.

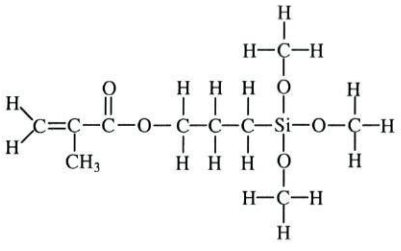
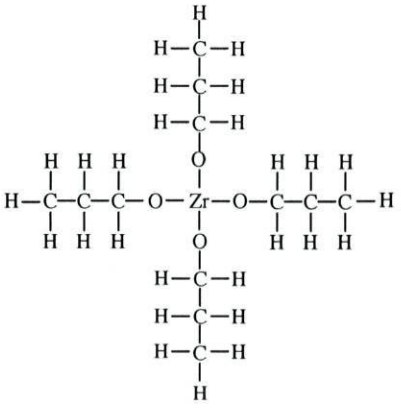
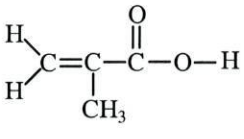
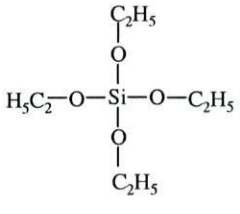
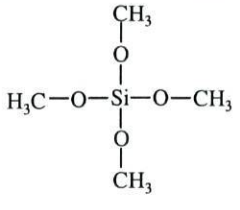
A fabricação de guias em canal tenderá a ser optimizada com o uso de um alinhador de máscaras apropriado que permita não só efectuar automaticamente o alinhamento da máscara com a superfície da amostra a expor, mas também proporcionar radiação colimada de uma fonte cuja potência e espectro sejam perfeitamente conhecidos.

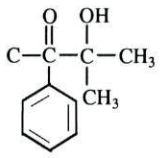
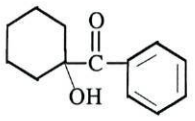
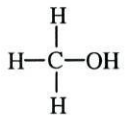
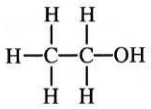
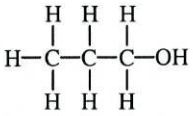
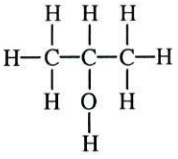
O processo de fabricação de guias de onda em canal, uma vez optimizado, será progressivamente aplicado na implementação de dispositivos passivos, aproveitando as vantagens da utilização de substratos de sílica sobre silício. O desenvolvimento de dispositivos com "pigtail" (saída em fibra) poderá ser um tema de investigação a explorar.

Um campo de investigação de grande importância que ainda não tem sido muito explorado é a produção de materiais híbridos, via sol-gel, dopados com iões Er^{3+}, para a fabricação de dispositivos activos. Bons resultados neste campo poderão permitir a integração monolítica de dispositivos activos com dispositivos passivos, o que manifestamente será da maior relevância no desenvolvimento de dispositivos integrados ópticos para aplicações diversas, particularmente nos domínios da comunicação óptica e dos sensores ópticos.

Anexo A

Informações adicionais sobre os reagentes referidos no trabalho

Reagente	**Fórmula química**	**-Massa molecular M (g/mol)** **-Densidade d (g/ml)**
Metacriloxipropil-trimetoxisilano (MAPTMS)		248.35 1.045
Tetrapropóxido de Zircónio (TPZ)		327.56 1.05
Ácido Metacrílico (MAA)		86.1 1.015
Tetraetoxisilano (TEOS)		208.33 0.9335
Tetrametoxisilano (TMOS)		152.22 1.032

Reagente	**Fórmula química**	**-Massa molecular M** **-Densidade d (g/ml)**
2-Hidroxi- 2-metilpropiofenona (HMPP)		164.20 1.077
1-Hidroxicicloexil- fenilcetona *(Irgacure 184)*		204.27 (fase sólida)
Metanol		32.04 0.791
Etanol		46.08 0.7893
1-propanol		60.10 0.804
2-propanol		60.10 0.78

Anexo B

Determinação do índice de refracção dos guias planares

O índice de refracção efectivo correspondente a um determinado modo é calculado através da expressão:

$$n_{eff} = n_p \operatorname{sen}\left[\theta_p + \operatorname{sen}^{-1}\left(\frac{\operatorname{sen}\theta_i}{n_p}\right)\right]$$

em que

n_s=1.5136 é o índice do substrato (λ=632.8 nm)

θ_p=45.03° é o ângulo do prisma

n_p=1.79876 é o índice de refracção do prisma (λ=632.8 nm)

θ_i é obtido por leitura directa pelo método das "m-lines" descrito no capítulo 4

O índice de refracção do filme é determinado resolvendo numericamente a equação

$$V\sqrt{1-b} = m\pi + tg^{-1}\sqrt{\frac{b}{1-b}} + tg^{-1}\sqrt{\frac{b+a}{1-b}}$$

em que

$$V = k_0 d\sqrt{n_g - n_s}$$
$$b = \left(n_{eff}^2 - n_s^2\right)/\left(n_g^2 - n_s^2\right)$$
$$a = \left(n_s^2 - n_{ar}^2\right)/\left(n_g^2 - n_s^2\right)$$

sendo $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$, λ_0 é o comprimento de onda do laser He-Ne (632.8 nm), d é a espessura do filme (determinada por perfilometria de agulha), n_g é o índice de refracção do guia e $n_{ar} \simeq 1$.

A determinação do índice de refracção do guia de onda foi realizada através do seguinte programa elaborado em MATHEMATICA:

```
d=      ;  (espessura)
Ti = 22.69;       (ângulo de acoplamento)
NE = 1.79876 * Sin[ (45.03 * Pi / 180) + ArcSin[Sin[Ti * Pi / 180] / 1.79876] ]
          (cálculo do índice efectivo)

NG=       ; (atribuição de um valor estimado para o índice de refracção do núcleo)
V= (2 * Pi / 0.6328) * d * √(NG^2 - 1.5136^2);     (cálculo da frequência normalizada)
B= (NE^2 - 1.5136^2) / (NG^2 - 1.5136^2);     (cálculo do índice efectivo normalizado)
A= (1.5136^2 - 1^2) / (NG^2 - 1.5136^2);     (cálculo do parâmetro de assimetria)
m=      ;       (ordem do modo)
N[V * √(1 - B)]     (cáculo do primeiro membro da relação de dispersão)
N[m * Pi + ArcTan[√(B / (1 - B))] + ArcTan[√((B + A) / (1 - B))]]     (cálculo do segundo membro da relação de dispersão)
```

O programa consiste em atribuir um valor para NG até que os valores resultantes do cálculo do primeiro e do segundo membro da relação de dispersão se igualam.

Referências

Capítulo 1

[1] M. Kawachi, "*Recent progress in silica-based planar lightwave circuits", IEE proc. Optoelect.,* vol.143, 5, p. 257-262, (1996).

[2] M. Kawachi, "*Silica-based optical integrated circuits", IEE proc. Optoelect.,* vol.143, 5, p. 263-280, (1996).

[3] "*Special issue on Silicon-based Optoelectronics", IEEE J. Select topics quant. electron.,* vol.4, 6, p. (1998).

[4] L. Eldada and L.W. Shacklette, "*Advances in Polimer Integrated Optics", IEEE J. Selected Topics Quantum Electronics,* vol.6, 1, p. 54-67, (2000).

[5] B. Shine and J. Bautista, "*Planar lightwave circuits integrate multiple functions", WDM SOLUTIONS - suplement to Laser Focus World,* Abril, p. 65-68, (2001).

[6] H. Nishihara, M. Haruna, and T. Suhara, *Optical integrated circuits,* McGraw-Hill, New York, 1989.

[7] P.V.S. Marques, *Silica-on-Silicon Integrated Optics by Flame Hydrolysis Deposition,* Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 2000.

[8] B.P. Pal, *Guided-wave optics on silicon: physics, technology, and status,* em Progress in Optics XXXII, E. WOLF, Elsevier Science Publishers, 1993.

[9] E.M. Yeatman, *Sol-gel fabrication for optical communication components: prospects and progress,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[10] A.S. Holmes, R.R.A. Syms, M. Li, and M. Green, "*Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass", Appl. Opt.,* vol.32, 25, p. 4916-4921, (1993).

[11] J.D. Mackenzie, "*Strutures and Properties of Ormosils", J. Sol-Gel Sci. Technol.,* vol.2, p. 81-86, (1994).

[12] G.C. Righini and S. Pelli, "*Sol-Gel Glass Waveguides", J. Sol-Gel Sci. Technol.,* vol.8, p. 991-997, (1997).

[13] A.B. Seddon, *Potential of organic-inorganic hybrid materials, derived by sol-gel, for photonic application,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[14] M.P. Andrews and S.I. Najafi, *Passive and Active Sol Gel Materials and Devices,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[15] P. Coudray, Y. Moreau, P. Etienne, and J. Porque, *New developments in integrated optics using the sol-gel process,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[16] C.-Y. Li, *et al.*, "*Sol-gel integrated optical coupler by ultraviolet light imprinting*", *Electron. Lett.*, vol.31, 4, p. 271-272, (1995).

[17] M.A. Fardad, S.I. Najafi, and M.P. Andrews, *Solvent-assisted lithographic process using photosensitive sol-gel derived glass for deposition ridge waveguides on silicon*, US6054253, 1997.

[18] P. Coudray, J. Chisham, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm*", *Opt. Eng*, vol.36, 4, p. 1234-1240, (1997).

[19] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S.I. Najafi, "*Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication*", *Opt. Commun.*, vol.143, p. 199-202, (1997).

[20] M.A. Fardad, *et al.*, "*UV-light imprinted Bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity*", *Electron. Lett.*, vol.33, p. 1069-1070, (1997).

[21] X.M. Du, *et al.*, "*Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation*", *Opt. Eng.*, vol.37, 4, p. 1101-1104, (1998).

[22] Y. Moreau, *et al.*, "*Direct printing of gratings on sol-gel layers*", *Opt. Eng.*, vol.37, 4, p. 1130-1135, (1998).

[23] S.I. Najafi, T. Touam, R.Sara, M.P. Andrews, and M.A. Fardad, "*Sol-gel Glass Waveguide and Grating on Silicon*", *J. Lightwave Technol.*, vol.13, 9, p. 1640-1646, (1998).

[24] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Organic-inorganic materials for integrated optoelectronics*", *Electron. Lett.*, vol.34, p. 1940-1941, (1998).

[25] J. Porque, P. Coudray, Y. Moreau, and P. Etienne, "*Propagation in sol-gel channel waveguides: numerical and experimental approaches*", *Opt. Eng.*, vol. 37, 4, p. 1105-1110, (1998).

[26] J.T. Rantala, *et al.*, *Fabrication of hybrid sol-gel glass diffractive elements*,conferência em Integrated Optics Devices III, San Jose, Califónia, SPIE, vol. 3620, p. 212-218, 1999.

[27] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Demonstration of sol-gel based distributes Bragg reflector lasers*", *Opt. Commun.*, vol.163, p. 33-37, (1999).

[28] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Sol-gel Multimode Interference Power Splitters*", *IEEE Photon. Technol. Lett.*, vol.11, 6, p. 697-699, (1999).

[29] T. Touam, X.M. Du, M.A. Fardad, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Sol-gel glass waveguides with Bragg grating*", *Opt. Eng.*, vol.37, 4, p. 1136-1142, (1998).

[30] M.A. Fardad, O.V. Mishechkin, and M. Fallahi, "*Hybrid Sol-Gel Materials for Integration of Optoelectronic Components*", *J. Lightwave Technol.*, vol.19, 1, p. 84-91, (2001).

Capítulo 2

[1] S.E. Miller, "*Integrated optics: an introduction", Bell. Syst. Tech. J.,* vol. 48, p. 2059, (1969).

[2] P.V.S. Marques, *Silica-on-Silicon Integrated Optics by Flame Hydrolysis Deposition,* Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 2000.

[3] E.M. Yeatman, *Sol-gel fabrication for optical communication components: prospects and progress,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, (eds) SPIE, 1997.

[4] A.B. Seddon, *Potential of organic-inorganic hybrid materials, derived by sol-gel, for photonic application,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, (eds) SPIE, 1997.

[5] D.L. Lee, *Electromagnetic principles of integrated optics,* J. Wiley, 1986.

[6] P.M. Morse and H. Feshback, *Methods of Theoretical Physics,* McGraw-Hill, 1953.

[7] E.J. Marcatili, "*Dielectric rectangular waveguide and directional coupler for integrated optics", Bell Syst. Tech. J.,* vol. 48, p. 2071, (1969).

[8] N. Schultz, K. Bierwirth, F. Arndt, and U. Koster, "*Finite difference method without spurious solutions for the hybrid mode analysis of diffused channel waveguides", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques,* vol. 38, p. 722, (1990).

[9] K.S. Chiang, "*Finite element method for cutoff frequencies of weakly guiding fibres cross-section", Optical and Quantum Electronics,* vol. 16, p. 487, (1984).

[10] C.H. Henry and B.H. Verbeek, "*Solution of scalar wave equation for arbitrarily shaped dielectric waveguides by two-dimensional Fourier analysis", J. Lightwave Technol.,* vol. 7, p. 308, (1989).

[11] H.C.S.P.M. Vasconcelos, *Aplicação do processo sol-gel à preparação de guias de onda planares activos contendo nanocristais com érbio,* Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 1999.

[12] L. Thylén, "*The Beam Propagation Method: an analysis of its applicability", Optical and Quantum Electronics,* vol. 15, p. 433, (1983).

[13] H. Nishihara, M. Haruna, and T. Suhara, *Optical integrated circuits,* McGraw-Hill, New York, 1989.

[14] B.P. Pal, *Guided-wave optics on silicon: physics, tecnhology, and status,* em Progress in Optics XXXII, E. Wolf (ed), Elsevier Science Publishers, 1993.

[15] M. Kawachi, "*Recent progress in silica-based planar lightwave circuits", IEE proc. Optoelect.,* vol. 143, 5, p. 257-262, (1996).

[16] M. Kawachi, "*Silica-based optical integrated circuits", IEE Proc. Optoelect.,* vol. 143, 5, p. 263-280, (1996).

[17] Y.P. Li and C.-H. Henry, "*Silica-based optical integrated circuits", IEE Proc. Optoelect.,* vol. 143, p. 263, (1996).

[18] L. Eldada and L.W. Shacklette, "*Advances in Polymer Integrated Optics", IEEE J. Selected Topics Quantum Electronics,* vol. 6, 1, p. 54-67, (2000).

[19] T. Miya, "*Silica-Based Planar Lightwave Circuits: Passive and Thermally Active Devices", IEEE J. Select. Topics Quant. Electron.,* vol. 6, 1, p. 38-45, (2000).

[20] J.M.M.M. Almeida, *Amplificadores Ópticos e Lasers Integrados em $LiNbO_3$*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 1998.

[21] L. Eldada, L.W. Schaklette, R.A. Norwood, and J.T. Yardley, *Next-generation polymeric photonic devices,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, (eds) SPIE, 1997.

[22] G.A. Lindsay, *Designing electro-optical polymer films: optical loss versus EO activity versus stability,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[23] P.V.S. Marques, *Fabricação e caracterização de dispositivos ópticos integrados fabricados por permuta iónica em substratos de vidro*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1994.

[24] A. Himero, K. Kato, and T. Miya, "*Silica-Based Planar Lightwave Circuits", IEEE J. Select Topics Quant. Electron.,* vol. 4, 6, p. 913-924, (1998).

[25] L.M. Sheppard, *Sol-Gel: Making Its Way into the Mainstream*, in *Photonics Spectra.* 2000. p. 128-132.

[26] R.R.A. Syms, V. Schneider, W. Huang, and A.S. Holmes, "*Low loss achieved in sol-gel based silica-on-silicon integrated optics using borophosphosilicate glass", Electron. Lett.,* vol. 31, 21, p. 1833-1834, (1995).

[27] R.R.A. Syms, V.M. Schneider, W. Huang, and M.M. Ahmad, "*High-Δn silica-on-silicon channel waveguide based on sol-gel germanophosphosilicate glass", Electron. Lett.,* vol. 33, 14, p. 1216-1217, (1997).

[28] A.S. Holmes, R.R.A. Syms, M. Li, and M. Green, "*Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass", Appl. Opt.,* vol. 32, 25, p. 4916-4921, (1993).

[29] R.R.A. Syms and A.S. Holmes, "*Deposition of thick silica-titania sol-gel films on Si substrates", J. Non-cryst. Solids,* vol. 170, p. 223-233, (1994).

[30] D.J. Taylor, B.D. Fabes, and M.G. Steinthal, "*Laser densification of sol-gel coatings", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol. 180, p. 1047-1052, (1990).

[31] E.M. Yeatman and E.J.C. Dawnay, "*Doped Sol-Gel Films for Silica-on-Silicon Photonic Component", J. Sol-Gel Sci. Technol.,* vol. 8, p. 1007-1011, (1997).

[32] M. Benatsou and M. Bouazaoui, "*Fuorescence properties of sol-gel derived Er^{3+} :SiO_2-GeO_2 planar waveguides", Opt. Commun.,* vol. 137, p. 143-150, (1997).

[33] W. Xu, S. Dai, L.M. Toth, G.D.D. Cul, and J.R. Peterson, "*Green Upconversion Emission from Er3+ Ion Doped into Sol-Gel Silica Glasses under Red Light (647.1nm) Excitation", J. Phys. Chem.,* vol. 99, p. 4447-4450, (1995).

[34] Y. Zhou, Y.L.L.S.S. Wang, H.L. Liu, C.H. Kam, and Y.C. Chan, "*Fluorescence enhancement of Er^{3+} -doped sol-gel glass by aluminum codoping", Appl Phys. Lett.,* vol. 71, 5, p. 587-589, (1997).

[35] C.K. Ryu, H. Choi, and K. Kim, "*Fabrication of highly concentrated Er^{3+} doped aluminosilicate films via sol-gel processing", Appl. Phys. Lett.,* vol. 66, 19, p. 2496-2498, (1995).

[36] R.M. Almeida, X. Originac, and D. Barbier, "*Silica- Based Sol-Gel Films Doped with Active Elements", J. sol-gel Sci. Technol.,* vol. 2, p. 465-467, (1994).

[37] X. Originac, D. Barbier, X.M. Du, and R.M. Almeida, "*Fabrication and caracterization of sol-gel planar waveguides doped with rare-earth ions", Appl. Phys. Lett.,* vol. 69, 7, p. 895-897, (1996).

[38] D. Barbier, X. Originac, X.M. Du, and R.M. Almeida, "*Improved Coposition for Sol-Gel Rare-Earth Doped Planar Waveguides", J. sol-gel Sci. Technol.,* vol. 8, p. 1013-1016, (1997).

[39] R.M. Almeida and H.C. Vasconcelos, *Sol-gel technologies in thin film fabrication for integrated optics lasers and amplifiers,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[40] X.-L. Zhu, S.-K. Lam, and D. Lo, "*Distributed-feedback dye-doped solgel silica lasers", Appl. Opt.,* vol. 39, 18, p. 3104-3107, (2000).

[41] K.S. Lam, D. Lo, and K.H. Wong, "*Wideband Tuning of a XeCl Laser-Pumped Dye-Doped Sol-Gel Silica Laser", IEEE Phot. Technol. Lett.,* vol. 7, 3, p. 306-308, (1995).

[42] M.D. Rahn and T.A. King, "*High-performance solid-state dye laser based on perylene-orange-doped polycom glass", J. Modern Opt.,* vol. 45, 6, p. 1259-1267, (1998).

[43] J. Ballato, R.E. Riman, and E. Snitzer, "*Sol-gel synthesis of rare-earth-doped lanthanum halides for highly efficient 1.3-μm optical amplification", Opt. Lett.,* vol. 22, 10, p. 691-693, (1997).

[44] M. Nogami and Y. Abe, "*Hight-temperature persistent spectral hole burning of Eu^{3+} -doped SiO_2 glass prepared by the sol-gel process", Appl. Phys. Lett.,* vol. 71, 24, p. 3465-3467, (1997).

[45] E.M. Yeatman, M. Green, E.J.C. Dawnay, M.A. Fardad, and F. Horowitz, "*Characterisation of Microporous Sol-Gel Films for Optical Device Applications*", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 2, p. 711-715, (1994).

[46] H. Mathieu, T. Richard, J. Allègre, P. Lefebvre, and G. Arnaud, "*Quantum confinement effects of CdS nanocrystals in a sodium borosilicate*", *J. Appl. Phys.*, vol. 77, 1, p. 287-293, (1995).

[47] H. Minti, M. Eyal, and R. Reisfeld, "*Quantum dots of cadmium sulfide in thin glass films prepared by sol-gel technique*", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 183, 3,4, p. 277-282, (1991).

[48] S. Juodkazis, *et al.*, "*Optical properties of CdS nanocrystallites embedded in* $(Si_{0.2}Ti_{0.8})O_2$ *sol-gel waveguide*", *Opt. Comm.*, vol. 148, p. 242-248, (1998).

[49] K. Kang, A.D. kepner, Y.Z. Hu, S.W. Koch, and N. Peyghambarian, "*Room temperature spectral hole burning and elimination of photodarkening in sol-gel derived CdS quantum dots*", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, 12, p. 1487-1489, (1994).

[50] P. Judeinstein and C. Sanchez, "*Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidiciplinarity*", *J. Mater. Chem.*, vol. 6, 4, p. 511-525, (1996).

[51] J.D. Mackenzie, "*Strutures and Properties of Ormosils*", *J. Sol-Gel Sci. Technol..*, vol. 2, p. 81-86, (1994).

[52] G.C. Righini and S. Pelli, "*Sol-Gel Glass Waveguides*", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 991-997, (1997).

[53] P.N. Prasad, "*Sol-Gel Inorganic and Organically Modified Composites for Nonlinear Optics and Photonics*", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 180, p. 741-746, (1990).

[54] L. Hu and Z. Jiang, "*Laser action in Rhodamine 6G doped titania-containing ormosils*", *Opt. Commun.*, vol. 148, p. 275-280, (1998).

[55] S.K. Tripathy, *et al.*, "*Nonlinear Optical Polymers Derived from Organic/Inorganic Composites*", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 346, p. 531-540, (1994).

[56] B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, and J. Zyss, "*Effect of Processing Parameters on Second Order Nonlinearities of Azo Dye Grafted Hybrid Sol-Gel Coatings*", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 435, p. 395-401, (1996).

[57] M.D. Rahn and T.A. King, "*Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media*", *Appl. Opt.*, vol. 34, 36, p. 8260-8271, (1995).

[58] B.T. Stone and K.L. Bray, "Er^{3+} *Doped Silica and Hybrid Organic/Inorganic Silica Gels*", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 435, p. 617-622, (1996).

[59] S.-K. Yuh, E.P. Bescher, F. Babonneau, and J.D. Mackenzie, "*Rare-Earth Doped, Low Hydroxyl Organically Modified Silicates*", *Mat. Res. Soc. Proc.*, vol. 346, p. 803-808, (1994).

[60] V.C. Costa, B.T. Stone, and K.L. Bray, "*Organically-Modified Eu^{3+} -Doped Silica Gels", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol. 435, p. 443-448, (1996).

[61] N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, "*Processing and optical properties of patternable inorganic-organic hybrid films", J. Appl. Phys.,* vol. 85, 4, p. 2423-2427, (1999).

[62] M. Popall, H. Meyer, H. Schmidt, and J. Schulz, "*Inorganic-organic composites (ormocers) as structured layers for microelectronics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol. 180, p. 995-1000, (1990).

[63] Y. Sorek and R. Reisfeld, "*Sol-gel glass waveguides prepared at low temperature", Appl. Phys. Lett.,* vol. 63, 24, p. 3256-3258, (1993).

[64] B. Lebeau, C. Guermeur, and C. Sanchez, "*Synthesis of hybrid inorganic-organic sol-gel coatings for optics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc,* vol. 346, p. 315-321, (1994).

[65] G. Teowee, *et al.*, "*Dielectric properties of organic-inorganic hybrids: PDMS-based systems", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol. 435, p. 559-564, (1996).

[66] S. Katayama, I. Yoshinaga, and N. Yamada, "*Synthesis of inorganic-organic hybrids from metal alkoxides and silanol-terminated polydimethylsiloxane", Mat. Res. Symp. Proc.,* vol. 435, p. 321-326, (1996).

[67] C.-Y. Li, *et al.*, "*Sol-gel integrated optical coupler by ultraviolet light imprinting", Electron. Lett.,* vol. 31, 4, p. 271-272, (1995).

[68] Y. Moreau, *et al.*, "*Direct printing of gratings on sol-gel layers", Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1130-1135, (1998).

[69] S.I. Najafi, T. Touam, R.Sara, M.P. Andrews, and M.A. Fardad, "*Sol-gel Glass Waveguide and Grating on Silicon", J. Lightwave Technol.,* vol. 13, 9, p. 1640-1646, (1998).

[70] P. Coudray, J. Chisham, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm", Opt. Eng,* vol. 36, 4, p. 1234-1240, (1997).

[71] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S.I. Najafi, "*Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication", Opt. Commun.,* vol. 143, p. 199-202, (1997).

[72] X.M. Du, *et al.*, "*Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation", Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1101-1104, (1998).

[73] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Demonstration of sol-gel based distributes Bragg reflector lasers", Opt. Commun.,* vol. 163, p. 33-37, (1999).

[74] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Organic-inorganic materials for integrated optoelectronics", Electron. Lett.,* vol. 34, p. 1940-1941, (1998).

[75] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Sol-gel Multimode Interference Power Splitters", IEEE Photon. Technol. Lett.,* vol. 11, 6, p. 697-699, (1999).

[76] T. Touam, X.M. Du, M.A. Fardad, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Sol-gel glass waveguides with Bragg grating", Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1136-1142, (1998).

[77] J.T. Rantala, *et al.*, "*Sol-gel hybrid glass diffractive elements by direct electron-beam exposure", Electron. Lett.,* vol. 34, 5, p. 455-456, (1998).

[78] M.A. Fardad, *et al.*, "*UV-light imprinted Bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity", Electron. Lett.,* vol. 33, p. 1069-1070, (1997).

[79] J.T. Rantala, *et al.*, *Fabrication of hybrid sol-gel glass diffractive elements*, in *Integrated Optics Devices III.* 1999, SPIE. p. 212-218.

[80] J. Porque, P. Coudray, Y. Moreau, and P. Etienne, "*Propagation in sol-gel channel waveguides: numerical and experimental approaches", Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1105-1110, (1998).

[81] M.A. Fardad, O.V. Mishechkin, and M. Fallahi, "*Hybrid Sol-Gel Materials for Integration of Optoelectronic Components", J. Lightwave Technol.,* vol. 19, 1, p. 84-91, (2001).

[82] O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, J.A. Rogers, M. Meier, and A. Dodabalapur, "*Fabrication of photonic crystal lasers by nanomolding of sol-gel glasses", Appl. Opt.,* vol. 38, 27, p. 5799-5802, (1999).

Capítulo 3

[1] A.C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing,* KLUWER ACADEMIC, 1998.

[2] B. Arkles, *Silicon Esters,* em Encyclopedia of Chemical Technology, 22, Kirk-Othmer, John Wiley, 1997.

[3] J.D. Mackenzie, "*Structures and Properties of Ormosils", J. Sol-Gel Sci. Technol.,* vol.2, p. 81-86, (1994).

[4] P. Judeinstein and C. Sanchez, "*Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidiciplinarity", J. Mater. Chem.,* vol.6, 4, p. 511-525, (1996).

[5] X.M. Du, *et al.*, "*Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation", Opt. Eng.,* vol.37, 4, p. 1101-1104, (1998).

[6] S.I. Najafi, T. Touam, R.Sara, M.P. Andrews, and M.A. Fardad, "*Sol-gel Glass Waveguide and Grating on Silicon", J. Lightwave Technol.,* vol.13, 9, p. 1640-1646, (1998).

[7] D.E. Zelmon, H.E. Jackson, J.T. Boyd, A. Naumaan, and D.B. Anderson, "*A low scattering graded-index SiO_2 planar optical waveguide thermally grown on silicon", Appl. Phys. Lett.,* vol.42, p. 565, (1983).

[8] L.L. Hench and J.K. West, "*The Sol-Gel Process", Chem. Rev.,* vol.90, p. 33-72, (1990).

[9] H.C.S.P.M. Vasconcelos, *Aplicação do processo sol-gel à preparação de guias de onda planares activos contendo nanocristais com érbio*, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 1999.

[10] C. Sanchez and M. In, "*Molecular design os alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels", J. Non-Cryst. Solids,* vol.147 e 148, p. 1-12, (1992).

[11] L.G. Hubert-Pfalzgraf, *Molecular design of oxide precursor for advanced materials,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, (eds) SPIE, 1997.

[12] W. Beier, *Sol-Gel Coating Processes,* em Thin Films on Glass, H.B.D. Krause, Springer-Berlim, 1997.

[13] B.D. MacCraith, *Optical Chemical sensors based on sol-gel-derived films,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[14] G.C. Righini and S. Pelli, "*Sol-Gel Glass Waveguides", J. Sol-Gel Sci. Technol.,* vol.8, p. 991-997, (1997).

[15] B. Arkles, "*Tailoring surface with silanes", Chemtech,* vol.7, p. 766-778, (1977).

[16] D.P. Birnie, *The Key Stages in Spin Coating,* 2000, *consultado em* http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/KeyStages.htm

[17] H. Schmidt and M. Mennig, *Wet Coating Technologies for Glass,* 2000, *consultado em* http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm

[18] D. Meyerhofer, "*Characteristics of Resist Films Produced by Spinning", J. Appl. Phys.,* vol.49, p. 3993-3997, (1978).

[19] D.E. Haas, J.N. Quijada, S.J. Picone, and D.P. Birnie, *Effect of Solvent Evaporation Rate on "Skin" Formation During Spin Coating of Complex Solutions,* em Sol-Gel Optics V, 3943, B. Dunn, *et al.*, Proc.SPIE, 2000.

[20] D.P. Birnie and M. Manley, "*Combined Flow and Evaporation of Fluid on a Spinning Disk", Physics of Fluids,* vol.9, p. 870-875, (1997).

[21] R.R.A. Syms and A.S. Holmes, "*Deposition of thick silica-titania sol-gel films on Si substrates", J. Non-cryst. Solids,* 170, p. 223-233, (1994).

[22] D.P. Birnie, *Common Defects Found When Spin Coating,* 2000, *consultado em* http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/Coatings/Defects.htm

[23] P. Coudray, J. Chisham, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm", Opt. Eng,* vol.36, 4, p. 1234-1240, (1997).

[24] A.B. Seddon, *Potential of organic-inorganic hybrid materials, derived by sol-gel, for photonic application,* em Sol-Gel and Polymer Photonic Devices, M.P. Andrews and S.I. Najafi, SPIE, 1997.

[25] N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, "*Processing and optical properties of patternable inorganic-organic hybrid films", J. Appl. Phys.,* vol.85, 4, p. 2423-2427, (1999).

[26] M. Popall, H. Meyer, H. Schmidt, and J. Schulz, "*Inorganic-organic composites (ormocers) as structured layers for microelectronics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol.180, p. 995-1000, (1990).

[27] Y. Sorek and R. Reisfeld, "*Sol-gel glass waveguides prepared at low temperature", Appl. Phys. Lett.,* vol.63, 24, p. 3256-3258, (1993).

[28] S. Katayama, I. Yoshinaga, and N. Yamada, "*Synthesis of inorganic-organic hybrids from metal alkoxides and silanol-terminated polydimethylsiloxane", Mat. Res. Symp. Proc.,* vol.435, p. 321-326, (1996).

[29] B. Lebeau, C. Guermeur, and C. Sanchez, "*Synthesis of hybrid inorganic-organic sol-gel coatings for optics", Mat. Res. Soc. Symp. Proc,* vol.346, p. 315-321, (1994).

[30] G. Teowee, *et al.*, "*Dielectric properties of organic-inorganic hybrids: PDMS-based systems", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol.435, p. 559-564, (1996).

[31] U.P.S. Don Klipstein, INC.), *Ultraviolet and UV Lamps,* 2001, *consultado em* http://www.uvlamp.com/TechArt/uvlamp.htm

[32] P.V.S. Marques, *Fabricação e caracterização de dispositivos ópticos integrados fabricados por permuta iónica em substratos de vidro*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1994.

[33] Aldrich, *Applications: Free Radical Initiators,* 2001, *consultado em* http://www. sigma-aldrich.com

[34] R.C. Denney, *An introduction to UV and the UV inerted curing process,* 2001, *consultado em* site de Fusion UV Systems Ltd

[35] H.H. Bankowsky, E. Beck, W. Reich, P. Enenkel, and M. Lokai, *The principles of radiation curing,*2001, *consultado em* site de *BASF AG, Ludwigshfen, Germany*

[36] Y. Moreau, *et al.*, "*Direct printing of gratings on sol-gel layers", Opt. Eng.,* vol.37, 4, p. 1130-1135, (1998).

[37] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S.I. Najafi, "*Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication", Opt. Commun.,* vol.143, p. 199-202, (1997).

[38] D.J. Taylor, B.D. Fabes, and M.G. Steinthal, "*Laser densification of sol-gel coatings", Mat. Res. Soc. Symp. Proc.,* vol.180, p. 1047-1052, (1990).

Capítulo 4

[1] H.C.S.P.M. Vasconcelos, *Aplicação do processo sol-gel à preparação de guias de onda planares activos contendo nanocristais com érbio*, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, 1999.

[2] R.R. Gonçalves, *Preparação e Caracterização de Filmes Óxidos contendo componentes opticamente activos*, Tese de Doutoramento, Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", 2001.

[3] P.V.S. Marques, *Silica-on-Silicon Integrated Optics by Flame Hydrolysis Deposition*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, 2000.

Capítulo 5

[1] P. Coudray, J. Chisham, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Ultraviolet light imprinted sol-gel silica glass low-loss waveguides for use at 1.55 μm*", *Opt. Eng,* vol. 36, 4, p. 1234-1240, (1997).

[2] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S.I. Najafi, "*Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication*", *Opt. Commun.,* vol. 143, p. 199-202, (1997).

[3] X.M. Du, *et al.*, "*Sol-gel waveguide fabrication parameters: an experimental investigation*", *Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1101-1104, (1998).

[4] M.A. Fardad, *et al.*, "*UV-light imprinted Bragg grating in sol-gel ridge glass waveguide with almost 100% reflectivity*", *Electron. Lett.,* vol. 33, p. 1069-1070, (1997).

[5] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Organic-inorganic materials for integrated optoelectronics*", *Electron. Lett.,* vol. 34, p. 1940-1941, (1998).

[6] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Sol-gel Multimode Interference Power Splitters*", *IEEE Photon. Technol. Lett.,* vol. 11, 6, p. 697-699, (1999).

[7] M.A. Fardad and M. Fallahi, "*Demonstration of sol-gel based distributes Bragg reflector lasers*", *Opt. Commun.,* vol. 163, p. 33-37, (1999).

[8] Y. Moreau, *et al.*, "*Direct printing of gratings on sol-gel layers*", *Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1130-1135, (1998).

[9] S.I. Najafi, T. Touam, R.Sara, M.P. Andrews, and M.A. Fardad, "*Sol-gel Glass Waveguide and Grating on Silicon*", *J. Lightwave Technol.,* vol. 13, 9, p. 1640-1646, (1998).

[10] J. Porque, P. Coudray, Y. Moreau, and P. Etienne, "*Propagation in sol-gel channel waveguides: numerical and experimental approaches*", *Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1105-1110, (1998).

[11] J.T. Rantala, *et al.*, "*Sol-gel hybrid glass diffractive elements by direct electron-beam exposure*", *Electron. Lett.,* vol. 34, 5, p. 455-456, (1998).

[12] J.T. Rantala, *et al.*, *Fabrication of hybrid sol-gel glass diffractive elements,*conferência em Integrated Optics Devices III, San Jose, Califónia, SPIE, vol. 3620, p. 212-218, 1999.

[13] T. Touam, X.M. Du, M.A. Fardad, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Sol-gel glass waveguides with Bragg grating*", *Opt. Eng.,* vol. 37, 4, p. 1136-1142, (1998).

[14] C.-Y. Li, *et al.*, "*Sol-gel integrated optical coupler by ultraviolet light imprinting*", *Electron. Lett.,* vol. 31, 4, p. 271-272, (1995).

[15] M.A. Fardad, S.I. Najafi, and M.P. Andrews, *Solvent-assisted lithographic process using photosensitive sol-gel derived glass for deposition ridge waveguides on silicon*, US6054253, 1997.

[16] P. Judeinstein and C. Sanchez, "*Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinarity*", *J. Mater. Chem.*, vol. 6, 4, p. 511-525, (1996).

Capítulo 6

[1] O. McCarthy and E.M. Yeatman, "*Selective-area doping of porous solgel films for integrated optics", Opt. Lett.,* vol.22, 24, p. 1864-1866, (1997).

[2] A.S. Holmes, R.R.A. Syms, M. Li, and M. Green, "*Fabrication of buried channel waveguides on silicon substrates using spin-on glass", Appl. Opt.,* vol.32, 25, p. 4916-4921, (1993).

[3] R.R.A. Syms and A.S. Holmes, "*Deposition of thick silica-titania sol-gel films on Si substrates", J. Non-cryst. Solids,* 170, p. 223-233, (1994).

[4] R.R.A. Syms, V.M. Schneider, W. Huang, and M.M. Ahmad, "*High-Δn silica-on-silicon channel waveguide based on sol-gel germanophosphosilicate glass", Electron. Lett.,* vol.33, 14, p. 1216-1217, (1997).

[5] T. Touam, X.M. Du, M.A. Fardad, M.P. Andrews, and S.I. Najafi, "*Sol-gel glass waveguides with Bragg grating", Opt. Eng.,* vol.37, 4, p. 1136-1142, (1998).

[6] P. Coudray, P. Etienne, Y. Moreau, J. Porque, and S.I. Najafi, "*Sol-gel channel waveguide on silicon: fast direct imprinting and low cost fabrication", Opt. Commun.,* vol.143, p. 199-202, (1997).

[7] J. Porque, P. Coudray, Y. Moreau, and P. Etienne, "*Propagation in sol-gel channel waveguides: numerical and experimental approaches", Opt. Eng.,* vol.37, 4, p. 1105-1110, (1998).

UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE CIÊNCIAS
BIBLIOTECA