

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica

PATRÍCIA LOREN INÁCIO

**ESTUDO DE GUIAS DE ONDA DE PRATA E APLICAÇÕES EM
DISPOSITIVOS PLASMÔNICOS**

TESE DE DOUTORADO

PORTO ALEGRE

DEZEMBRO

2012

PATRÍCIA LOREN INÁCIO

**ESTUDO DE GUIAS DE ONDA DE PRATA E APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
PLASMÔNICOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. – Área de Concentração: Caracterização Físico Químico de Materiais.

Orientador: Prof.Dr. Marcelo Barbalho Pereira
Co-orientador: Prof.Dr. Ricardo Rego Bordalo
Correia

Porto Alegre

Dezembro

2012

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Tere.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus que sempre me deu forças para continuar minha caminhada.

À Capes pelo apoio financeiro.

Agradeço especialmente ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira por todo seu apoio, incentivo e sensibilidade que teve comigo. Eu agradeço ao Marcelo principalmente pelo comprometimento que teve com este trabalho. Outro especial agradecimento vai para meu co-orientador Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia, por todas as ideias, discussões, por sempre se preocupar, ajudar e apoiar. Marcelo e Ricardo são exemplos do tipo de postura que desejo ter sempre na vida acadêmica.

Ao Prof.Dr. Gustavo Azevedo, por toda sua paciência e atenção dispensadas às medidas de RBS. Eu realmente espero que sempre existam pessoas com essa dedicação e o compromisso que o Gustavo tem.

Ao Laboratório de Conformação Nanométrica, agradeço ao Fabrício pelo suporte e por sempre estar disposto a esclarecer dúvidas, por ser um grande amigo. Um agradecimento especial ao Julio por ficar depois do seu horário de trabalho para que tudo fosse terminado, por sempre torcer pra que tudo corresse bem.

Ao Laboratório de Implantação Iônica, assim como os funcionários Agostinho, Borba e Miro. Ao meu amigo Dario Sanchez, pela sua incrível paciência e por toda sua ajuda.

Ao Laboratório de Química Orgânica e ao Prof. Dr. Fabiano Rodembusch, pela ajuda com as medidas de fotoluminescência.

Ao Laboratório de Microeletrônica, seus alunos sempre solícitos a ajudar, Matheus, André e Sombrio.

Ao Laboratório de Interfaces de Superfícies Sólidas, bem como o Prof.Dr. Claudio Radtke, pela realização da medidas de XPS e pela ajuda com os dados. Também agradeço ao Prof.Dr Daniel Weibel pelas dicas e discussões.

Ao Laboratório de Magnetismo pelas medidas de AFM, especialmente ao Matheus que realizou as medidas e a Barbara pelas dicas e por sempre ajudar.

À Sala de Preparação de Amostras do Laboratório de Implantação, principalmente ao Eder que me ajudou na preparação de amostras para o TEM, junto com Zacarias, que inclusive dispensou

de seu tempo para me ajudar com as medidas de TEM.

Ao Centro de Microscopia e ao suporte dado pela Aline nas medidas de TEM.

Ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados, pelas medidas de SERS e especialmente ao Silvio que realizou as medidas.

Aos meus amigos irmãos de coração Magnus e Cesar e Paula, por toda ajuda e incentivo.

À todos os colegas de laboratório que contribuíram direta e indiretamente com este trabalho, Guilherme, Alex e Paulo.

Agradeço ao Prof. Dr. Flavio Horowitz, pela oportunidade de estar na UFRGS.

Ao Prof. Dr. Ricardo Reis pelo apoio.

Outro agradecimento especial é para a minha amiga Cristina Meinhardt, pela sua grande amizade e generosidade. Assim como Graciele e Anelise por todo seu apoio.

Agradeço ao Dr. Sergio Nicoletti pela oportunidade de passar um período em seu grupo no CEA-LETI, por toda atenção dispensada a mim. Ao Olivier Lartigue pelas medidas de Linhas M e Marc Villerot pelas medidas de ToF-SIMS. Agradeço especialmente à Marie e Samira pela amizade e apoio sempre.

Agradeço imensamente a toda a minha família pelo amor e dedicação. Por fim, agradeço ao Julian, meu melhor amigo, meu amor da vida inteira, por sua compreensão e dedicação, assim como toda sua família que sempre me apoiou e torce pelo meu sucesso.

“Riobaldo, a colheita é comum,
mas o capinar é sozinho...”

(João Guimarães Rosa)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xiii
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	
1.2 Estado da Arte.....	2
1.3 Motivação.....	8
1.4 Objetivo.....	8
1.5 Estrutura da Tese.....	9
CAPÍTULO 2	
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	
2.1 Processos de Troca Iônica.....	12
2.2 Troca Iônica com Prata via Difusão Térmica.....	14
2.3 Índice de Refração.....	21
2.4 Guias de Onda Planares.....	21
2.5 Ressonância de Plasmon de Superfície.....	23
2.6 Espectroscopia Raman Intensificada pela Superfície(SERS).....	23
2.7 Redes de Difração.....	25
CAPÍTULO 3	
METODOLOGIA	
3.1 Preparação de Amostras.....	29
3.2 Produção dos Guias de Onda Planares por Troca Iônica.....	29
3.3 Espectrofotometria - Absorbância.....	31
3.4 Acoplamento por Prisma e Linhas-M.....	32

3.5 Elipsometria Espectral.....	34
3.6 Fotoluminescência.....	39
3.7 Microanálise por Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS).....	40
3.8 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	43
3.9 Espectrometria de por Emissão de Íons Secundários por Tempo de Voo (ToF-SIMS).....	44
3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	47
3.11 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS).....	49
3.12 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	53
3.13 SERS.....	55
3.14 Fabricação de uma Rede de Difração Holográfica.....	56

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Modos dos Guias de Onda.....	57
4.2 Caracterizações de Microanálise por EDS.....	58
4.3 Envelhecimento.....	58
4.4 Caracterizações por AFM.....	60
4.5 Absorbâncias.....	61
4.6 Elipsometria.....	63
4.7 Medida de Fotoluminescência.....	66
4.8 Análise de Linhas-M.....	68
4.9 Análise ToF-SIMS.....	70
4.10 Análise de TEM.....	71
4.11 Análise de RBS.....	74
4.12 Análise de XPS.....	75
4.13 Atividade SERS.....	78
4.14 Resultados da Produção de uma Rede Holográfica.....	79

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5.1 Trabalhos Futuros..... 83

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS..... 85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz vítrea (a) estrutura de SiO_2 , (b) formação de um par de oxigênios terminais devido a inserção de Na^+	12
Figura 2: Configurações dos processos de troca iônica: (a) difusão térmica a partir de um sal fundido, (b) troca através de um sal fundido assistida por um campo elétrico externo, (c) troca assistida por campo elétrico por um filme fino depositado como fonte de íon, adaptada de [35].....	13
Figura 3: Representação do processo de troca iônica na superfície de uma matriz vítrea. (a) esquema da amostra mergulhada no sal (b) a representação dos íons e estrutura da matriz, sendo a linha verde vertical no centro da figura a interface vidro-sal [17].....	16
Figura 4: Moléculas adsorvidas na superfície de nanopartículas aglomeradas. Adaptada de [94].....	25
Figura 5: Difração de uma rede por transmissão (a), e por reflexão (b). Adaptação de [100].....	26
Figura 6: Esquema do processo de troca iônica para produção de guias planares.....	30
Figura 7: Esquema de medida por linhas M.....	33
Figura 8: Esquema dos raios incidente e refletido, e suas respectivas polarizações, utilizadas numa medida de elipsometria.....	36
Figura 9: Reflexão da luz polarizada, (a) substrato na forma de um bulk, (b) filme fino.....	36
Figura 10: Volume de interação de um feixe de elétrons	41
Figura 11: Diagrama de níveis de energia para raios-X.....	42
Figura 12: Esquema AFM.....	44
Figura 13: Esquema de medida SIMS.....	45
Figura 14: Esquemático do microscópio de transmissão.....	47
Figura 15: Esquema da medida de RBS.....	49
Figura 16: Perdas de energia na dispersão de um feixe de partículas em uma profundidade.....	52
Figura 17: Diagrama de medida da técnica de XPS.....	54
Figura 18: Diagrama de níveis de energia em transições XPS.....	55
Figura 19: Montagem utilizada para a fabricação e monitoramento de uma rede de difração na superfície de uma amostra envelhecida.....	56
Figura 20: Linhas M da amostra Padrão de 120min de troca iônica.....	57

Figura 21: Espectro de EDS sobrepostos do vidro puro, e de dois guias de onda com tempos de fabricação distintos.....	58
Figura 22: Foto do envelhecimento das amostras de 5, 30 e 120min de troca iônica (Região Envelhecida) e após a limpeza (Região Limpa).	59
Figura 23: Medidas de transmitância de luz nas amostras Padrão gêmeas de 120min de troca, e após 3 semanas, uma delas armazenada em um dessecador e outra exposta ao ar ambiente.	60
Figura 24: Imagens de AFM da amostra 120min (2,0 x 2,0 μm): (a) amostra Padrão, (b) Envelhecida durante 35 dias, (c) Limpa.....	61
Figura 25: Evolução dos espectros de absorção para o envelhecimento em um período de 35 dias para a amostra 5 (a), amostra 30 (b) e amostra 120min (c).....	62
Figura 26: (a) Curvas de dispersão para o vidro, a amostra Padrão e amostra Limpa 120min de troca, (b) Evolução da curva de dispersão para a amostra de 120min de troca durante 35 dias.....	64
Figura 27: Evolução da espessura física com o tempo de envelhecimento.....	66
Figura 28 :Espectros de fotoluminescência da amostra de 120 minutos para o comprimento de onda de excitação de 442 nm.....	67
Figura 29: Espectros de Linhas-M, (a) amostra de 5 minutos de troca, (b) 30min (c) 120min.....	69
Figura 30: Perfil da distribuição de prata obtido com o ToF-SIMS.....	71
Figura 31: Imagens de TEM da amostra de 120 minutos de troca envelhecida por um período de 9 meses nas escalas de (a), 100 nm (b) 50 nm, (c) 20 nm e (d) 10 nm.....	73
Figura 32: EDS das regiões 4 e 5 para as amostras analisadas por TEM.....	74
Figura 33: Espectros de RBS, (a) Vidro, (b) Padrão, Envelhecida, Limpa.....	75
Figura 34: Espectros de XPS para a amostra de vidro puro (a), survey (b), espectros de máxima resolução para Ag 3d (c) e oxigênio O1s (d).....	76
Figura 35: SERS da rodamina 6G sobre as nanopartículas de prata para a amostra 120 min envelhecida durante 35 dias.....	78
Figura 36: Fórmula estrutural da rodamina 6G.....	79
Figura 37: Rede de difração holográfica construída na amostra de 120min envelhecida por 35 dias. Foto obtida através de um microscópio óptico com magnificação de 50x.....	80

ÍNDICE DE TABLEAS

Tabela 1: Relação de íons que podem ser utilizados em troca iônica.....	4
Tabela 2: Número de modos guiados observados em relação ao tempo de troca iônica utilizado na fabricação das amostras.....	57
Tabela 3: Índice de refração efetivo (n_{eff}) nas polarizações TE e TM para as amostras Padrão e Envelhecida, 05, 30 e 120 minutos de troca iônica.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
CEA-LETI	<i>Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives - Laboratoire d'électronique des technologies de l'information</i>
FIB	<i>Focused Ion Beam</i>
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
SDD	<i>Ultra Dry Silicon Drift Detector</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>
SODA-LIME	<i>Vidros fabricados a base de óxido de silício com adição de óxido de sódio (Na₂O) e óxido de cálcio (CaO)</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
ToF-SIMS	<i>Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
XPS	<i>X Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

RESUMO

A troca iônica é uma técnica simples, e com baixo custo, empregada para modificar a estrutura de vidros. Íons de um sal aquecido, como o Ag^+ , são trocados por íons presentes na região superficial do vidro (Na^+), o qual é seguido por um processo de difusão destes íons. Como resultado, estes vidros podem ser utilizados na produção de dispositivos para óptica integrada como, por exemplo, guias de onda. Porém, mesmo esta técnica e seus processos sendo bem fundamentados na literatura, há ainda nichos não explorados. Guias de onda de prata sofrem um processo, o qual se preferiu denominar de “envelhecimento”, onde os guias expostos ao ar (temperatura ambiente) modificaram sua coloração devido à formação de uma camada recobrando suas superfícies. Na presente Tese busca-se investigar esse “envelhecimento” através de diversas técnicas ópticas e não ópticas de caracterização, visando a determinação da composição e estrutura da camada formada. Para tanto, foram preparadas amostras com tempos de 5, 30 e 120min de troca iônica usando um sal composto de $NaNO_3$ e 5% molar de $AgNO_3$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ em vidros soda-lime. A evolução do envelhecimento foi acompanhada por espectrofotometria e elipsometria espectral durante 35 dias. Adicionalmente, as amostras foram também caracterizadas usando as técnicas de *RBS*, *EDS*, *XPS*, *ToF-SIMS*, *TEM*, Linhas-M e *AFM*. Estas técnicas mostraram que o envelhecimento dos guias envolve inicialmente um processo de migração dos íons, alterando o guiamento de luz e causando o surgimento de 1 modo adicional nas amostras com tempos de troca iônica de 30min e 120min. Após os íons atingirem a superfície do guia, eles se agregam formando nanopartículas de prata e paralelamente há também interação dessas nanopartículas com o ar ambiente, provocando a formação de Ag_2O . Com isso, há o crescimento de uma camada com alta absorbância de luz no espectro visível, formada por uma mescla de nanopartículas de prata e óxido, tendo espessuras variando entre 1 a mais de 20 nm, dependendo dos tempos de troca iônica e de exposição ao ar ambiente. O envelhecimento, ao contrário de ser visto como um aspecto negativo, pode ser utilizado como um novo *template* para aplicações em plasmônica, tendo custos de fabricação baixos e envolvendo um número pequeno de processos de baixa complexidade. Para demonstrar sua aplicabilidade à plasmônica, são apresentadas duas aplicações. A primeira envolvendo a ampliação de sinais de Raman da molécula de prova Rodamina 6G adsorvida, a chamada espectroscopia *SERS*. A segunda foi a fabricação de redes de difração holográficas ($57\text{ }\mu\text{m}$ de período e eficiência de 0,5%), usando 3 pulsos de 2,2 mJ de um laser *Nd:YAG Q-Switched*. Esta rede pode ser facilmente apagada, reduzindo o óxido de prata em prata metálica, via um tratamento térmico a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e o

template pode ser preparado novamente para processamento via uma nova oxidação, demonstrando assim sua versatilidade.

ABSTRACT

The ion-exchange is a simple technique, with low cost, used to modify structure of glasses. Ions from a heated salt as Ag^+ are exchanged by ions from the glass superficial region (Na^+), which is followed by diffusion process of these ions. As result, these glasses can be used in the production of integrated optical devices as, for example, planar waveguides. However, even this technique and its processes are well grounded in the literature, there are still unexplored niches. Silver waveguides suffer a process, which is preferred to be called “aging”, where the guides exposed to air (room temperature) changed its color owing due to the formation of a layer covering their surfaces. This thesis seeks to investigate this “aging” through various optical and non optical characterization techniques, aiming to determinate the composition and structure of the formed layer. For this purpose, samples were prepared with ion-exchange times of 5, 30 e 120min, using a mixed salt of $NaNO_3$ and 5% molar of $AgNO_3$ at 350 °C in soda-lime glasses. The aging evolution was monitored by spectrophotometry and spectral ellipsometry during 35 days. Additionally, the samples were also characterized using the techniques of *RBS*, *EDS*, *XPS*, *ToF-SIMS*, *TEM*, *M-Lines* and *AFM*. These techniques showed that the guides aging, initially involves a migration process of the ions, changing the light guiding and leading to the appearance of one additional mode in the samples (30 and 120min of ion-exchange). After the ions reach the surface of the guide, they aggregate forming silver nanoparticles and in parallel there is also interaction between these nanoparticles with the ambient air, causing the formation of Ag_2O . So, there is the growth of a high light absorbance layer in the visible spectrum formed by a mixture of silver nanoparticles and oxide, having thicknesses between 1 to more than 20 nm, depending of ion-exchange and exposure to ambient air times. The aging, unlike be seen as a negative aspect, it can be used as a new template for plasmonic applications, having low costs of manufacture and involving a small number of steps with low complexity. To demonstrate its applicability to plasmonics, two applications are presented. The first involves the amplification of Raman signals from Rhodamine 6G test molecule adsorbed by the sample surface, the called SERS spectroscopy. The second was the fabrication of holographic diffraction gratings (57 μm period and efficiency of 0.5 %) using 3 pulses of 2.2 mJ from a *Nd:YAG Q-switched* laser. This grating can be easily erased by reducing the silver oxide to metallic silver, through heat treatment at 80 °C and the template can be prepared again for new processing through oxidation, thus demonstrating its versatility.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Uma das grandes contribuições da óptica para a área das telecomunicações foi o desenvolvimento das fibras ópticas. A possibilidade de guiar luz por meios densos surgiu nos anos de 1800, graças aos físicos Jean Jefe Calodon (1802-1893) e Jacques Babinet (1794-1872), que já em 1842 discutiam como guiar luz em um tubo de vidro curvado. Os avanços se estenderam com John Tyndall (1820-1893), um físico inglês que, além de estudar a dispersão da luz em suspensões coloidais, conseguiu pela primeira vez realizar um experimento no qual a luz viajava confinada através de um jato de água que fluía entre dois recipientes. O experimento de Tyndall demonstrou pela primeira vez o princípio do que veio a se denominar mais tarde de **fibras ópticas**.

Na década de 1920, vários artigos teóricos foram publicados visando a possibilidade do guiamento de ondas eletromagnéticas através de um meio dielétrico. Particularmente, John Logie Baird publicou em 1926 uma patente na qual sugeria a transmissão de imagens através de um cabo de vidro flexível. Entretanto, avanços significativos no desenvolvimento de fibras ópticas com baixas perdas foram obtidos apenas na década de 1960. Neste contexto destaca-se o trabalho de Hockham e Kao (Prêmio Nobel de 2009), publicado em 1966 [1], onde era proposta a comunicação óptica através de fibras de vidro revestidas, abrindo o caminho para o uso de fibras ópticas no transporte de dados a longas distâncias.

Paralelamente, no fim da década de 60, Miller cria um novo conceito denominado de **óptica integrada** [2], no qual é apresentada a ideia de guiar luz em dispositivos de pequenas dimensões. Esses também podem ser desenvolvidos independentemente do acoplamento com fibras ópticas e processados em grande escala.

Ao longo dos anos, o material mais empregado na fabricação de dispositivos para óptica integrada foi o silício. Porém, visando menores custos e facilidade de manipulação, o vidro se tornou também um grande candidato aos mesmos dispositivos. Esse ainda apresenta vantagens adicionais, como sua transparência à luz visível e a possibilidade de controlar propriedades como robustez, resistência térmica, elétrica e óptica através de modificações em sua composição.

Uma das técnicas que permite o controle das propriedades descritas acima é a troca iônica, na qual cátions presentes no vidro são substituídos por cátions de mesma valência. O processo é governado por difusão térmica ou migração de íons usualmente assistida por campo elétrico [3]. Comparada aos processos padrões utilizados em semicondutores, uma característica interessante da troca iônica é que ela pode ser empregada na fabricação de guias de onda em substratos híbridos de

vidro como, por exemplo, um vidro fosfato com regiões ativas formadas pela inclusão de uma composição de terras raras (*Er–Yb*) que podem ser alternadas com regiões passivas de vidro puro [4]. Em contrapartida, para processos similares em semicondutores, quando se deseja construir dispositivos na forma de guias de onda, usualmente são necessários novos passos de crescimentos seguidos de fotolitografia.

Particularmente, em se tratando de processos que se utilizam da fotolitografia, a troca iônica ainda tem a vantagem de ser tolerante às imperfeições causadas pelo próprio processo. A natureza de difusão da troca iônica reduz inclusive os danos causados por rugosidades na borda da máscara que define a geometria do dispositivo a ser construído [5].

As perdas relacionadas ao acoplamento com fibras ópticas também são minimizadas pela similaridade do índice de refração de ambos. Além disso, suas características amorfas não exibem birrefringência intrínseca no material, diferente de semicondutores cristalinos [5]. A técnica também oferece vários benefícios em relação às outras tecnologias, como baixa absorção intrínseca na região do infravermelho próximo (800 a 2500 nm).

Hoje em dia, a troca iônica é vastamente explorada e suas aplicações vão desde a óptica integrada já citada anteriormente, até o uso no tratamento de água na indústria de alimentos [6], [7], [8]. Também pode ser empregada como uma importante ferramenta na área de química analítica, onde é utilizada na cromatografia para separar proteínas de enzimas [9].

Como o escopo do trabalho é o estudo de guias de onda de prata em vidros soda-lime e suas aplicações em plasmônica, uma revisão mais aprofundada, no estado da arte, será apresentada a seguir sobre a técnica de troca iônica e também aplicações envolvendo matrizes vítreas dopadas com íons de prata.

1.2 Estado da Arte

A troca iônica não é de forma alguma um processo novo, há indícios de que os egípcios já se favoreciam do mesmo para purificar a água durante o reinado do faraó Ramses no século II a.c. Posteriormente, foi utilizada na decoração de louças no século VI deixando-as em cores marrom e amarelo e na idade média para colorir vitrais [10].

Além do intuito decorativo também foi utilizada para melhorar as propriedades mecânicas de vidros [11], [12]. Em 1913, essa aplicação tornou-se industrial através da técnica desenvolvida por Schulze que estudou a difusão íons dopantes de potássio K^+ . Esses íons induzem um stress compressivo na matriz de vidro, oriundo de seu raio atômico consideravelmente maior que o do íon

sódio (Na^+) substituído no vidro [13]. Além das modificações mecânicas, pesquisadores da empresa Schott em 1918 observaram que o processo de substituição de íons em um vidro também produzia uma modificação no índice de refração nas camadas difundidas [14].

Embora os elementos básicos do processo de troca iônica fossem conhecidos há mais de 80 anos, somente na década de 60 houve um aprofundamento nos estudos da migração de íons alcalinos em vidros de silicato, relacionando essa migração com a difusão, a relaxação e a condutividade [15]. Também podem ser citados trabalhos pioneiros como o de Charles, o qual propôs que o transporte iônico no vidro ocorria por mecanismos de defeitos, onde o defeito consistia de dois íons em diferentes sítios ao redor de um átomo de oxigênio [15]; Doremus, que mostrou o comportamento e a forma dos perfis de difusão de prata em vidros soda-líme [16] e Garfinkel, quem se dedicou ao estudo do uso de vários pares de cátions e composições de vidros destinados à troca iônica [17].

Em 1972 Izawa e Nakagome [18] construíram os primeiros guias de onda em placas de vidro por troca iônica, relatando uma perda muito pequena nos mesmos, da ordem de 0.1 dB/cm. Além disso, os autores também inovaram utilizando um campo elétrico externo para auxiliar o processo de difusão dos íons dentro do vidro.

No ano seguinte, Giallorenzi et al. [19] mostraram a possibilidade de construção de guias de onda superficiais no substrato, assim como enterrados, por um processo simples de difusão térmica sem que houvesse um campo elétrico aplicado. Esse fato instigou a investigação da utilização de outros tipos de íons e substratos [20].

A década de 1970 ainda mostrou grandes contribuições no aperfeiçoamento do processo de troca de sódio por prata em vidros, bem como a busca de melhor controle na variação do índice de refração através da diluição do sal dopante utilizado [21]. Nesse contexto, Stewart foi um dos grandes expoentes na investigação de efeitos causados pela temperatura, concentração do sal dopante e tempo de troca [22].

A técnica começou a ser utilizada para produção de dispositivos para óptica integrada ainda nos anos 70 com Chartier [23]. Hoje, a troca de íons alcalinos entre um substrato de vidro e de um sal fundido tem se tornado uma parte muito importante da indústria de optoeletrônica [17]. A área de principal aplicação é a de comunicação óptica, como: amplificadores [24], multiplexadores ópticos [25], divisores de potência [26], chaves ópticas [27]. Porém o emprego da técnica na optoeletrônica vai além da indústria de telecomunicação sendo utilizada, por exemplo, na fabricação de sensores ópticos integrados [28]. Nesse caso, um guia de onda interage com o ambiente causando uma

perturbação do campo óptico que viaja confinado no guia.

Sensores produzidos com base na troca iônica possuem a vantagem de apresentarem uma pequena barreira dielétrica entre o vidro e o superstrato [29]. Esta característica resulta em uma maior superposição de modos, maximizando a sensibilidade do dispositivo. Além disso, permite que esses se sobressaiam em relação àqueles fabricados em cristais inorgânicos como $LiNbO_3$ e semicondutores.

Outras aplicações podem ser citadas, como na astronomia em dispositivos que colhem luz vinda de dois telescópios gerando franjas de interferência com boa resolução, que visam à substituição de interferômetros complexos que necessitam de alinhamento muito preciso [30].

Os guias de onda planares produzidos através da técnica também podem ser aproveitados para construção de guias canais no mesmo substrato. Salgueiro et al. [31] demonstrou que isso é possível, inclusive em diferentes profundidades do guia, através da focalização de um feixe de laser, o qual provoca através de aquecimento local o deslocamento dos íons dopantes.

Existem diferentes tipos de íons monovalentes empregados no processo de troca iônica, dentre os quais a prata Ag^+ é um dos mais explorados. Isso se deve principalmente ao fato da prata possuir características que são desejadas na fabricação de dispositivos destinados à óptica integrada como apresentar uma das maiores variações de índice de refração na construção de guias de onda. Com o passar dos anos, a busca por processos alternativos favoreceu estudos envolvendo diferentes espécies de íons. A Tabela 1 apresenta alguns dos íons mais utilizados e investigados na literatura.

Tabela 1: Relação de íons que podem ser utilizados em troca iônica.

Íon Dopante	Raio Iônico (Å)	Polarizabilidade (Å ³)	Íon	Varição Máxima de Índice de Refração	Profundidade do Guia (µm)
K ⁺	1,33	1,33	Na ⁺	0,009	15-20
Li ⁺	0,65	0,03	Na ⁺	0,01	10-70
Rb ⁺	1,49	1,98	Na ⁺ /K ⁺	0,015	15
Cs ⁺	1,65	3,34	K ⁺	0,04	8
Ag ⁺	1,26	2,4	Na ⁺	0,1	50
Tl ⁺	1,49	5,2	Na ⁺ /K ⁺	0,1	12
Na⁺ possui polarizabilidade de 0,43 Å³ e raio iônico de 0,95 Å.					

O potássio, assim como a prata é largamente utilizado, porém possui algumas desvantagens como: menor mobilidade; causar birrefringência indesejada que provém do stress provocado na matriz devido seu maior raio iônico; e ainda produzir um menor contraste de índice comparado à

prata [32]. Césio e rubídio são utilizados na fabricação de guias de onda monomodos. Foi desenvolvido inclusive um vidro especial BGG21 para a troca de Cs^+/K^+ com campo elétrico assistido [33].

Tálio é também outro íon bem explorado, foi utilizado pela Corning [34] no primeiro processo de fabricação industrial para a produção de guias de onda monomodos. A vantagem de se trabalhar com o tálio se deve a grande variação de índice de refração que o mesmo provoca na matriz. Porém seu uso é limitado, particularmente em trabalhos de pesquisa devido a sua alta toxicidade [35].

O uso de íons multivalentes também vem se tornando uma alternativa cada vez mais explorada. Nesse contexto, um dos trabalhos que pode ser citado nessa área é de Ali et al. [36] no qual foi investigado o comportamento da migração de íons de Ouro (*Au*), Cobalto (*Co*) e Érbio (*Er*) em vidros BK7 e soda lime. O processo foi feito depositando um filme desses elementos na superfície dos vidros seguido de aplicação de um campo elétrico, mostrando a versatilidade da técnica.

O emprego de elementos terras raras como Érbio na dopagem de vidros destinados à troca iônica também tem sido usado. O érbio, por exemplo é bem conhecido como dopante de fibras ópticas, o qual permite que a própria fibra se torne um meio amplificador do sinal óptico. Há grande ênfase recentemente no desenvolvimento de dispositivos baseados em troca iônica com a inclusão de érbio na matriz vítrea que operam na faixa de comprimento de onda de 1,55 μm , entre eles pode-se citar: acopladores-y [37], interferômetros Mach-Zehnder [38] e giroscópios [39] em anéis ressonadores.

Em se tratando de aplicações em telecomunicação, uma característica que já é bem conhecida das fibras ópticas e que também pode ser explorada em alguns vidros destinados a troca iônica, é a fotossensibilidade à luz ultravioleta. Esse efeito permite com muito sucesso a produção de dispositivos baseados em redes de Bragg que são principalmente destinadas às janelas de comunicação de 1,55 e 1,3 μm [40]. A primeira rede construída nesse tipo de sistema foi em 1993 [41], utilizando uma máscara de amplitude e de fase. Até então, redes de difração já eram construídas em vidros com troca iônica através de *ion milling*, ou através de um padrão construído por fotolitografia onde o padrão era desenhado primeiramente no vidro, para depois este ser submetido à troca iônica.

A fotossensibilidade de vidros também foi explorada por um grupo na universidade de Bordeaux em 2009, no qual fizeram uso de um vidro dopado com nanopartículas de prata (NPs) destinado ao armazenamento de dados [42]. Uma matriz tridimensional de íons de prata foi incorporada em um vidro fotossensível, sendo que estes íons se tornam fluorescentes quando

atingidos por um feixe de laser. Essa característica pode ser controlada em 16 níveis discretos, codificando informação em vários níveis de luminescência. Com isso, foi mostrado que é possível armazenar e recuperar dados desse dispositivo inclusive vencendo o desgaste do vidro.

Há alguns trabalhos em que é reportada a formação de guias de onda em vidros dopados com *quantum dots* mostrando esse sistema muito promissor em se tratando de aplicações em dispositivos baseados em efeitos não-lineares [43]. Entre os elementos mais explorados, estão os íons de metais nobres como a prata (Ag^+) e cobre (Cu^+) [44]. O aumento na intensidade de fotoluminescência é um dos grandes motivos em incorporá-los nas matrizes de vidros, fazendo com que esses se tornem fortes candidatos à dispositivos optoeletrônicos [45], [46], [47].

Adicionalmente, íons de metais tendem a reduzir-se e conseqüentemente formar agregados como nanopartículas. Características como essas permitem que outras interessantes propriedades ópticas sejam exploradas, como alta susceptibilidade não-linear e forte absorção óptica denominada **ressonância de plasmon** [48], [49], [50].

Há também trabalhos dedicados em aumentar a resposta de fotoluminescência e no estudo da evolução da absorção dos plasmons, principalmente em matrizes que contém prata como dopante. Alguns deles reportam posteriores recozimentos que interferem na amplitude da emissão de fluorescência. Para isso, inclusive, são utilizadas diferentes atmosferas (ar e H_2) e temperaturas de tratamento [47], [50]. [51].

O estudo desses efeitos de recozimento através da resposta de fotoluminescência permite esclarecer mecanismos de mudanças estruturais nos vidros. Entre essas mudanças, uma importante característica que deve ser citada é a migração de prata em direção à superfície causada pelo recozimento em atmosfera de H_2 [52], [53]. O aumento da fotoluminescência de Ag^+ foi apontado como evidência da precipitação de *nanoclusters* de prata metálica próximos à superfície do vidro. Porém, na literatura, este efeito é pouco explorado e até então, nunca foi caracterizado.

Embora estes estudos de fotoluminescência apontem para a migração de prata em direção à superfície, em nenhum caso foi explicado o motivo desse efeito. Paul Wang et al. [54] estudaram através de espectroscopia de XPS o comportamento *in situ* de prata e de uma matriz de sílica na superfície de um vidro soda lime, o qual foi submetido a um tratamento térmico (450 °C) e a um resfriamento sob condições de ultra vácuo. Os resultados mostraram que a prata difunde para a superfície, precipitando e cristalizando durante o processo de aquecimento, e a concentração total de prata na superfície aumenta lentamente durante o resfriamento da amostra.

Segundo Wang, a matriz de sílica é modificada em temperatura $s < 350$ °C, de modo que esta

acaba acomodando uma maior quantidade de prata na superfície para balancear a carga extra carregada pelo íon de Ag^+ . O fato do íon de prata Ag^+ também apresentar um raio iônico maior que o íon de sódio Na^+ , também é uma causa para a migração e precipitação. Assim, esses efeitos ocorrerão devido à relaxação térmica da superfície do vidro causada por essa diferença de tamanho entre os íons [55].

A implantação iônica com He^+ [56] e irradiação com laser [57] também são métodos utilizados para aumentar a quantidade de nanopartículas formadas no material. O tratamento com laser em especial permite modificar a forma e o tamanho dessas nanopartículas. Portanto, se torna possível controlar tanto as mudanças na resposta de fotoluminescência, como o deslocamento do pico de ressonância de plasmon de superfície.

No entanto, a busca em melhorar as características ópticas desses materiais pode causar rearranjos estruturais do íon de prata com os átomos de oxigênio na matriz vítrea. Esses efeitos em matrizes com prata que sofrem recozimento, resultam na formação de óxidos de prata, por exemplo na forma Ag_2O [53].

Os íons de Ag^+ são extremamente reativos quando expostos a diferentes ambientes, como ar, umidade, ozônio ou atmosferas com enxofre. Uma demonstração destas modificações foi dada por Chen et al. [58], que expuseram em diferentes atmosferas um filme de prata com 99,9% de pureza e concluíram que o principal causador da corrosão da prata na superfície do substrato devia-se ao ozônio. Este gerava oxigênio atômico o qual reage rapidamente com a prata formando Ag_2O .

Sistemas Ag-O têm recebido grande atenção devido ao uso da prata como catalisador na oxidação de etileno e na oxidação parcial de metanol para formaldeídos [59], [60]. Além disso, Ag_2O pode produzir grandes aumentos do sinal de SERS (surface enhanced Raman scattering) foto-induzido pela formação de NPs de prata. Isso quer dizer que é possível foto-reduzir a superfície do óxido com o objetivo de formar substratos de prata metálica com alto grau de rugosidade, a qual é uma das principais características para o aumento de SERS.

SERS em vidros de troca iônica com prata foi reportado por [61], onde utilizavam de dois passos de troca (Ag^+ e K^+) seguido pelo etching da superfície do substrato de modo a expor as nanopartículas de prata. Simo et al. [62] também utilizaram de três processos para a produção de NPs dentro de um vidro soda-lime com posterior etching químico do vidro. Porém, como mencionado pelos próprios autores, para investigação de SERS nessas NPs de prata metálica, é necessário que estas fiquem expostas na superfície do vidro, fazendo obrigatório o desbaste mecânico ou químico do substrato.

Processos de redução da prata podem ser obtidos simplesmente através de tratamento térmico, como mostrado por Libardi e Grieneisen [63]. Eles dispunham de um sistema de filme de prata que oxidava em atmosfera de ar ambiente e, através de aquecimento, se reduzia o óxido em prata metálica novamente. A habilidade de modificar sistemas de prata/óxido de prata permite o desenvolvimento de um novo modelo (*template*) de dispositivo óptico integrado, através de um aquecimento local produzido por pulsos de laser. Esse tipo de estruturação via laser já foi demonstrada através da construção de uma rede de difração em um filme de óxido de prata, promovendo regiões com prata metálica e óxido [64].

Para guias de onda planares de prata produzidos por troca iônica, as NPs na superfície do vidro podem interagir com o ambiente às quais são expostas, causando oxidação e modificações em sua topologia e propriedades ópticas. Particularmente, como já foi citado, a formação de NPs de prata muito próximas à superfície do vidro devido à tratamentos térmicos já foram previamente reportados na literatura [52], [53]. Entretanto, a nucleação de NPs de prata na superfície do vidro nunca foi reportada. Mais marcante ainda é a ocorrência desse efeito com a ausência de processos térmicos posteriores, em temperatura ambiente sob atmosfera de ar.

1.3 Motivação

Apesar da vasta aplicabilidade dos guias de onda planares produzidos por troca iônica, a migração de prata iônica de dentro do vidro para sua superfície, seguido de agregação e oxidação, nunca foi explorada em um regime de temperatura ambiente. O fato de este processo ocorrer de forma espontânea, sem a necessidade de tratamentos posteriores à troca iônica e ainda poder ser facilmente processado, faz com que esse sistema seja um dos mais simples para construção de um novo *template* para aplicações em dispositivos plasmônicos.

1.4 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo investigar o processo de migração iônica de prata em temperatura ambiente, sua nucleação em nanopartículas e oxidação sobre a superfície de um guia de onda produzido por troca iônica.

Para tanto, foram empregadas técnicas de caracterização ópticas, como Elipsometria Espectral, Espectrofotometria, Linhas-M, Fotoluminescência e não-ópticas, como Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Microscopia de Força Atômica e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, Fotoeletrônica de Raio-X e por Emissão de Íons Secundários por Tempo de Voo.

Finalmente, será demonstrado que a camada formada pela nucleação e oxidação dos íons de prata sobre o guia de ondas pode ser facilmente processada e utilizada para aplicações em dispositivos plasmônicos.

1.5 Estrutura da Tese

Essa tese consiste em 5 capítulos. O segundo capítulo descreve a fundamentação teórica onde é apresentada uma introdução sobre o vidro utilizado na troca iônica, bem como os processos envolvidos, uma fundamentação teórica do processo de troca iônica puramente térmico e uma breve descrição sobre ressonância de plasmons de superfície, redes de difração e *SERS*. O capítulo três apresenta todas as técnicas de caracterização para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo quatro são apresentados os resultados e discussões, e por fim, o capítulo cinco mostra a conclusão e trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, inicialmente será definido o que é vidro e também será tratado dos vários elementos que formam os vidros óxidos, os quais são de interesse desse trabalho.

Vidros são essencialmente sólidos não-cristalinos obtidos pelo congelamento de líquidos superesfriados. São conhecidas numerosas substâncias capazes de se solidificar desta forma, levando inclusive a se postular a existência de um estado vítreo, e desde então os vidros assumiram uma posição de estado físico da matéria. A aparência do vidro é essencialmente a de um sólido, no entanto, a densidade e suas propriedades mecânicas e térmicas são similares às de suas contrapartes cristalinas.

Diferentemente dos cristais, os vidros não possuem um ponto de fusão bem definido. Na ausência de estrias os vidros são praticamente isotrópicos; tornando-o mais assemelhado aos líquidos, pois sua disposição molecular demonstra uma desordem típica de um líquido na ordem de longo alcance [65].

Os constituintes dos vidros óxidos são classificados de acordo com a força de ligação entre seus cátions e os átomos de oxigênio, conforme as regras de formação propostas por Zachariasen em 1932 [66]. Esses óxidos são classificados como: óxidos formadores, óxidos intermediários e óxidos modificadores [3].

Os óxidos formadores são elementos da estrutura básica do vidro. Como a estrutura da matriz tem caráter covalente, ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O têm grandes possibilidades de sozinhas formarem vidros.

Em geral a estrutura de vidros óxidos é baseada em redes criadas por cátions formadores de Si^{4+} ligados com oxigênios na forma de pirâmide tetragonal [66] como mostra a Figura 1 (a). Já os óxidos intermediários podem entrar na estrutura substituindo um óxido formador e/ou modificador, como é o caso do Pb^{2+} , Al^{3+} , Be^{2+} , porém não são capazes sozinhos de formar vidro. A introdução desses elementos na matriz permite aumentar a resistência mecânica e química do vidro, bem como os coeficientes de difusão de íons alcalinos [3].

O alto ponto de fusão dos vidros silicatos [67] faz necessária a adição de outros componentes na sua composição. Esses componentes são chamados de óxidos modificadores, os quais tendem a se ligar ionicamente à matriz como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , entre outros. Esses íons quando incorporados ao vidro provocam alterações em algumas das propriedades físicas e químicas do material, pois agem de forma a quebrar as ligações covalentes presentes nos óxidos formadores.

Quando um óxido modificador como por exemplo de Na_2O é adicionado na matriz de SiO_2 , os oxigênios adicionais modificam/interferem na estrutura da matriz causando ruptura de ligações Si-O-Si como mostra a Figura 1 (b). Essa quebra de ligações faz com que exista uma estrutura com dois tipos de oxigênios: um oxigênio ligado a dois Si é chamado de intermediário (*bridging oxygen*) e um oxigênio ligado a apenas um Si é chamado de terminal (*non-bridging oxygen*) [66]. O mesmo mecanismo se aplica quando se introduz um óxido de cátion divalente como CaO . Neste caso, um cátion de Ca^{2+} é suficiente para compensar as duas cargas negativas dos oxigênios terminais. Zachariasen sugeriu ainda que os cátions modificadores ocupassem os *buracos*, os quais se formam junto à estrutura vítrea e que esses estão aleatoriamente distribuídos.

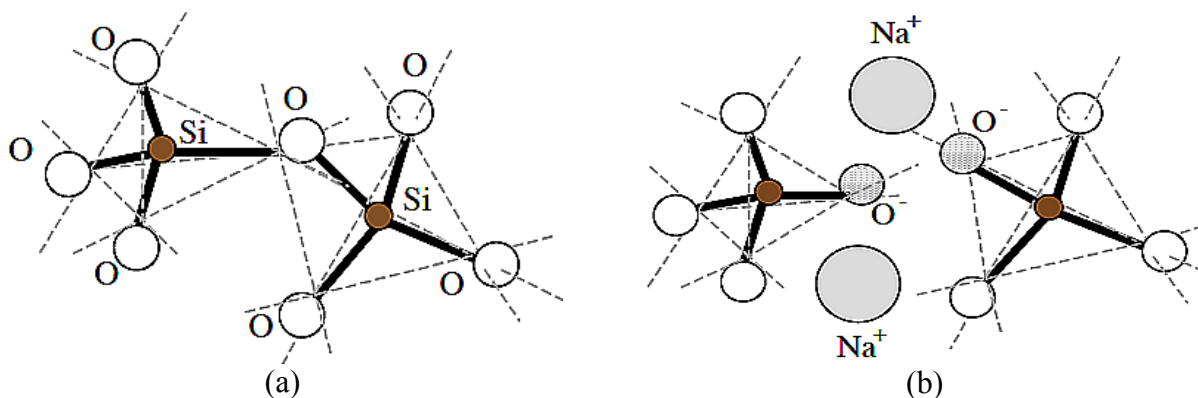


Figura 1: Matriz vítrea (a) estrutura de SiO_2 , (b) formação de um par de oxigênios terminais devido a inserção de Na^+ .

A partir de certas condições é possível substituir alguns desses íons modificadores da matriz por outros com a mesma valência e propriedades químicas [3]. Esse processo de substituição de íons é denominado *troca iônica*.

Historicamente, como já mencionado, a troca iônica era vastamente utilizada na indústria para melhorar as propriedades mecânicas de vidros. Como os novos íons introduzidos no vidro têm diferentes polarizabilidades, tamanhos e mobilidades, a troca iônica também modifica as propriedades elétricas e ópticas do vidro. Essas são as características as quais permitem que o método seja utilizado para fabricar guias de onda ópticos. Pois há um aumento do índice de refração do substrato de vidro [68], podendo inclusive fazer essa modificação em áreas selecionadas do substrato.

2.1 Processos Envolvendo Troca Iônica com Prata

As variações de diferentes processos de troca iônica estão ligadas basicamente ao tipo de aplicação desejada. Os guias de onda por exemplo, são tipicamente fabricados a partir de uma fonte de íons proveniente de um sal fundido.

As fontes de sais também podem ter a concentração do íon dopante diluído como por exemplo, o sal de prata AgNO_3 diluído em NaNO_3 [22]. Além disso, misturas eutéticas de sal podem ser usadas, reduzindo a faixa de temperatura em que o processo ocorre [69]. Em qualquer um desses casos, o fator chave para reprodutibilidade do processo é o controle acurado da temperatura [69].

Além da fabricação de um guia de onda cobrindo toda a lâmina de vidro, pode-se limitar a troca em regiões específicas da superfície do vidro através da deposição prévia de um padrão de máscara sobre o mesmo [3], conforme mostrado na Figura 2 (a). A vantagem disso é a possibilidade de desenhar através do padrão de máscara o tipo de dispositivo desejado.

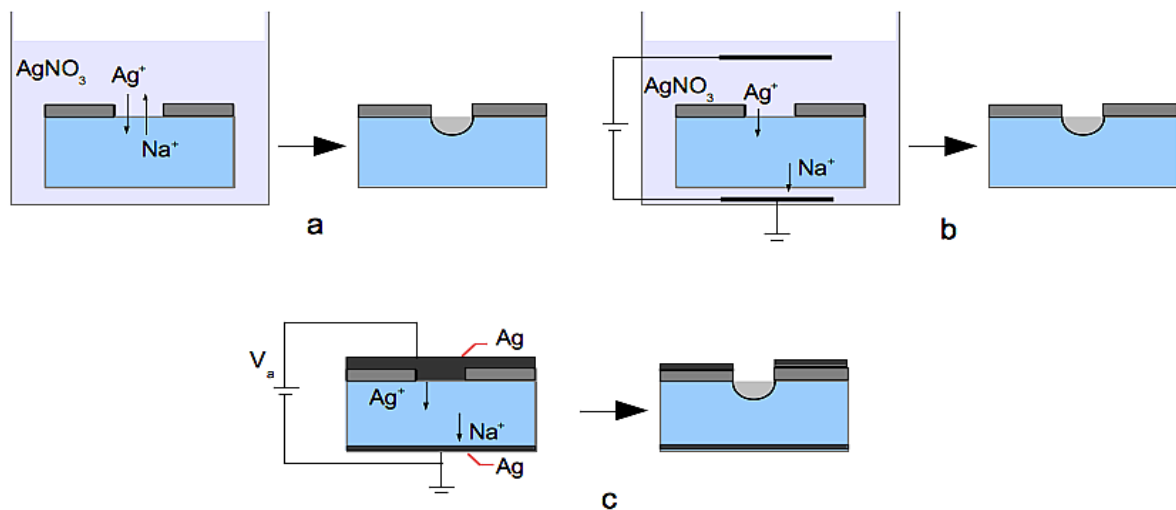


Figura 2: Configurações dos processos de troca iônica: (a) difusão térmica a partir de um sal fundido, (b) troca através de um sal fundido assistida por um campo elétrico externo, (c) troca assistida por campo elétrico por um filme fino depositado como fonte de íon, adaptada de [35].

A migração iônica também pode decorrer a partir de um sal aquecido via aplicação de um campo elétrico, como mostra a Figura 2(b). Esse método permite acelerar o processo de troca para íons com baixa mobilidade como o potássio. Também facilita a construção de guias de onda enterrados no substrato e/ou com perfil de índice degrau de modo a facilitar o acoplamento com fibra óptica monomodo padrão. Neste caso, a técnica se torna um pouco mais complexa, já que o contato elétrico deve ser feito de modo a manter o isolamento elétrico dos lados do anodo e catodo do substrato.

Outro processo explorado principalmente na indústria, é a deposição de um filme de prata na superfície do vidro, seguido pela aplicação de um campo elétrico como mostrado na Figura 2 (c), processo conhecido como (*dry process*). Neste caso, os íons são dirigidos para dentro do vidro somente por uma reação eletroquímica, no qual o filme do componente destinado a troca é oxidado

da forma como se segue:



O processo pode ser descrito como uma eletrólise de Ag^+ de um anodo de prata para o vidro, o qual atua como sólido eletrolítico. Para que se inicie a migração através do filme, a tensão do anodo deve exceder aproximadamente 1 V de modo a vencer a barreira de potencial químico entre o filme de metal e o vidro.

Nesse processo o qual utiliza de um filme de prata como fonte, não há difusão puramente térmica e a concentração da superfície é determinada pela intensidade do campo elétrico e seu tempo de aplicação. Mesmo que campos relativamente intensos sejam aplicados, existe um tempo finito para que se aumente a concentração dos íons dopantes na superfície. Quando AgNO_3 fundido é utilizado como fonte de íons Ag^+ , a máxima concentração na superfície do vidro, a qual corresponde a substituição total de Ag^+ por Na^+ , é alcançada muito rapidamente devido à difusão.

2.2 Troca Iônica com Prata via Difusão Térmica

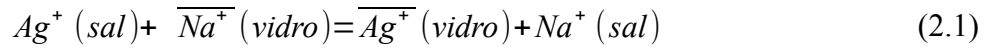
Há basicamente duas características que governam a troca envolvendo difusão térmica: agitação térmica e a mobilidade de certos íons do vidro em temperaturas suficientemente altas. Além disso, existirá uma diferença de potencial através do vidro o qual favorece a troca de íons [3].

A presença de átomos alcalinos cujas ligações (iônicas) são mais fracas do que as outras espécies presentes na matriz vítrea, permite que esses íons abandonem seus locais devido à agitação térmica. Com isso, é provocada a criação de lugares não ocupados (vacâncias). Esse fenômeno é essencial para o processo de troca no vidro, porque permite que o íon a ser substituído movimente-se por saltos sucessivos de uma vacância à outra. Esses íons chegam à superfície do vidro e, eventualmente, trocam de posição com outro íon proveniente do sal aquecido.

Doremus [70] demonstra que a troca iônica com prata ocorre apenas com o íon de sódio e não com outros componentes do vidro. Angiolleto [71] também comprovou que o único íon da rede vítrea capaz de realizar troca iônica é o sódio. Ele produziu dois vidros: um com sódio e outro sem, e ambos foram imersos em um banho de sais contendo íons Ag^+ , e tratados termicamente. Após isto, realizou estudos utilizando microsonda EDAX, e comprovou que o vidro que não continha sódio em sua formulação não apresentava prata em sua composição após a troca iônica, ao contrário do vidro que continha sódio.

No processo via difusão térmica, tanto pode ser usado um sal puro de prata $\text{Ag}^+(\text{NO}_3)^-$ quanto de

uma mistura de sais ($A^+(\text{NO}_3)^- + B^+(\text{NO}_3)^-$). Em ambos os casos, a interface vidro/sal segue a seguinte equação de equilíbrio [17]:



Supondo que o vidro e o sal aquecido possuam respectivamente, cátions monovalentes Na^+ e Ag^+ , a equação (2.1) indica que quando um cátion monovalente Ag^+ do sal difunde-se para o vidro, um correspondente ânion Na^+ é dirigido para a interface do vidro por um gradiente de potencial químico. Sendo assim, para que se mantenha a neutralidade de cargas, o íon Na^+ é liberado do vidro para o sal.

A diferença nas concentrações de íons presentes na interface sal/vidro é o fator que permite que ocorra o processo de troca iônica. Além disso, a taxa com que ocorre a troca iônica é limitada pelos seguintes processos: transferência de massa dos cátions para o sal fundido; cinética da reação na interface; e a velocidade de transporte de íons no vidro.

A transferência dos cátions ocorre pela difusão e convecção, esta última podendo ser alterada pela agitação do sal. Entretanto, perto da interface sal-vidro, pode existir uma região onde nenhuma mistura ocorre devido à fricção fluida na interface [68]. Através da saturação desta interface, toda a transferência de massa dos cátions ocorre no vidro através da difusão.

Relatos antigos afirmavam que a troca iônica envolvendo uma mistura pura de sal de $AgNO_3$ era limitada pela transferência de massa [19]. Porém estudos posteriores, [72] mostraram que no caso de diluição do sal de prata em sal de sódio ($AgNO_3 + NaNO_3$), esse efeito já não era mais um fator limitante.

Na superfície, a taxa total de reação não é afetada pela cinética da reação de troca iônica, pois o tempo necessário para alcançar o equilíbrio na superfície é muito curto [68]. Na fase do vidro, o transporte de massa é governado pela difusão de cátions.

A reação de equilíbrio dada pela equação (2.1), especifica as condições de contorno da superfície para o processo de difusão. Portanto, o controle do perfil de difusão no vidro estará sujeito à manipulação dessas condições de contorno e das propriedades de transporte de cátions no vidro. O estado de equilíbrio é governado por uma constante de equilíbrio K , dada por [17],[73]:

$$K = \frac{[a_{Ag_{vidro}}][a_{Na_{sal}}]}{[a_{Na_{vidro}}][a_{Ag_{sal}}]} = \frac{c_{Ag_{superficie}} c_{Na_{sal}}}{c_{Na_{superficie}} c_{Ag_{sal}}} \quad (2.2)$$

onde a são as constantes de ativação e c as respectivas concentrações dos íons.

A Figura 3 exemplifica o processo de troca iônica por difusão térmica (a) com íons de prata, bem como a troca na interface sal/vidro, de íons de sódio presentes no vidro por íons de prata presentes no sal.

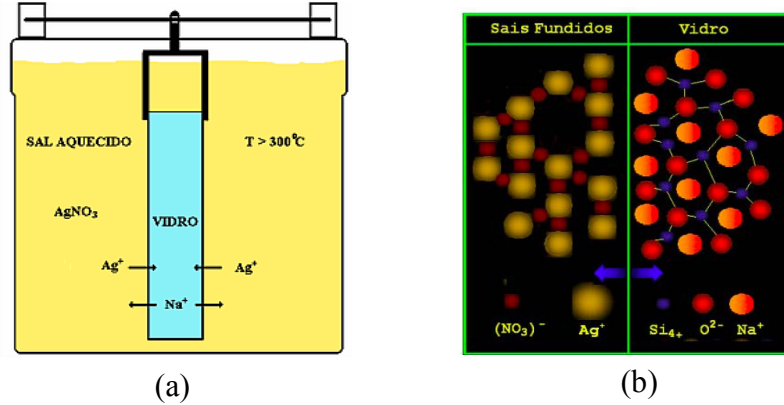


Figura 3: Representação do processo de troca iônica na superfície de uma matriz vítrea. (a) esquema da amostra mergulhada no sal (b) a representação dos íons e estrutura da matriz, sendo a linha verde vertical no centro da figura a interface vidro-sal [17].

Durante o processo de troca, supõe-se que as concentrações iônicas de prata e sódio no sal permanecem constantes. Portanto, pode-se definir a concentração molar de Ag^+ no sal pela razão [73]:

$$C = \frac{[Ag_{sal}]}{[Ag_{sal}] + [Na_{sal}]} = \frac{[c_{Ag_{sal}}]}{[c_{Ag_{sal}}] + [c_{Na_{sal}}]} \quad (2.3)$$

O sal pode ser descrito em termos da teoria de solução regular [74], como se segue:

$$\ln \left(\frac{a_{Ag^+}}{a_{Na^+}} \right) = \ln \left(\frac{m_{Ag^+}}{m_{Na^+}} \right) - \frac{E}{RT} (1 - m_{Na^+}) \quad (2.4)$$

onde m_{Ag^+} e m_{Na^+} são as frações molares de prata e sódio, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e E a energia de interação dos íons.

Para a fase vidro, pode ser usada a relação proposta por Rothmund and Komfeld a qual sugere que a razão entre as atividades dos íons em uma troca iônica será [75]:

$$\frac{\bar{a}_{Ag^+}}{\bar{a}_{Na^+}} = \left(\frac{\bar{N}_{Ag^+}}{\bar{N}_{Na^+}} \right)^\gamma \quad (2.5)$$

onde \bar{N}_{Ag^+} e \bar{N}_{Na^+} são as frações molares dos íons prata e sódio na superfície do vidro e γ é uma constante (usualmente $\gamma \geq 1$). Combinando as equações (2.2), (2.4) e (2.5), tem-se:

$$\ln \left(\frac{m_{Ag^+}}{m_{Na^+}} \right) - \frac{E}{RT} (1 - m_{Na^+}) = \gamma \ln \left(\frac{\bar{N}_{Ag^+}}{\bar{N}_{Na^+}} \right) - \ln K_{Na^+ Ag^+} \quad (2.6)$$

Garfinkel [17] foi capaz de descrever o equilíbrio da troca iônica pela equação (2.6), a qual pode ser relacionada experimentalmente utilizando diferentes frações do sal empregado. A energia de interação E é conhecida para misturas usuais de sal, e os valores de γ e K dependem do vidro utilizado. Quando não há aplicação de um campo elétrico externo, o fluxo \mathbf{J}_{Na} de íons de sódio através da interface é balanceado pelo fluxo oposto $\mathbf{J}_{Ag} = -\mathbf{J}_{Na}$.

O transporte iônico no vidro é uma consequência da migração aleatória dos íons estimulada pela energia térmica. Haverá dois gradientes que atuam no processo: uma devida ao gradiente de potencial químico a qual leva a um fluxo \mathbf{J}_D de íons que é proporcional ao gradiente de sua concentração c , como se segue:

$$\mathbf{J}_D = -D \nabla c \quad (2.7)$$

onde D , o coeficiente de difusão, é a constante de proporcionalidade na equação.

A segunda força é devida a presença de um campo elétrico que surge no vidro durante o processo, isso ocorre porque há uma diferença nas mobilidades das duas espécies que participam da troca iônica. Essas diferenças nas mobilidades levam a um desbalanceamento local de cargas, causando o aparecimento de um campo elétrico, cujo fluxo resultante é dado por:

$$\mathbf{J}_E = c \mu \mathbf{E} \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), a mobilidade μ é relacionada com o coeficiente de difusão D dado pela relação de Einstein. Nesta relação é feita a inclusão de um fator de correlação f [3] justamente pela diferença da mobilidade iônica na difusão, causada pela ação de um campo elétrico. O fator de correlação dependerá da composição do vidro [76] e seus valores ficam compreendidos na faixa de $0.1 < f < 1$. A relação de Einstein com a inclusão do fator f é dada como:

$$\mu = \frac{eD}{f kT} \quad (2.9)$$

Na difusão, há uma correlação entre a direção dos saltos sucessivos dos íons de um sítio para outro dentro da estrutura do vidro. Já na condução elétrica, esta correlação não existe [3].

Há dois tipos de íons que estão em movimento no processo: a difusão de Ag^+ para dentro do vidro e de Na^+ para fora do mesmo. Então, as equações de fluxo para essas espécies iônicas serão:

$$\mathbf{J}_{Ag^+} = -D_{Ag^+} \left(\nabla c_{Ag^+} - \frac{e \mathbf{E}}{f kT} c_{Ag^+} \right) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{J}_{Na^+} = -D_{Na^+} \left(\nabla c_{Na^+} - \frac{e \mathbf{E}}{f kT} c_{Na^+} \right) \quad (2.11)$$

Para se determinar a concentração de íons de prata no vidro (c_{Ag^+}) como função dos parâmetros de fabricação parte-se da equação da continuidade [77], onde a mudança na concentração (c_{Ag^+}) durante a troca iônica, em função do tempo t , pode ser obtida:

$$\frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{Ag^+} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (2.12)$$

Onde x é a direção de difusão a partir da superfície do vidro no plano cartesiano. Quando as espécies se difundem isotropicamente, o fluxo segue a primeira lei de difusão (primeira Lei de Fick), dado pela equação (2.7). Substituindo (2.12) em (2.7), obtém-se a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial t} = -\nabla \cdot (D \nabla c) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.13)$$

Aplicando (2.13) em (2.10):

$$\frac{\partial c_{Ag^+}}{\partial t} = D_{Ag^+} \nabla^2 c_{Ag^+} - \frac{E}{f k T} (c_{Ag^+} \nabla \cdot \mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot \nabla c_{Ag^+}) \quad (2.14)$$

É possível eliminar o termo envolvendo o divergente do campo elétrico na equação (2.14) utilizando a **aproximação de neutralidade de carga** [78]. Essa aproximação assume que a concentração total de íons de prata é aproximadamente igual à de íons de sódio em todo o vidro. Isso se sustenta no fato de que um pequeno desequilíbrio de cargas é capaz de gerar um campo elétrico suficientemente forte o qual dominará a difusão [78]. Portanto, esse campo de espaço-carga [79] causado pela desigualdade nas mobilidades dos íons, é responsável por mover os cátions de modo que a neutralidade de cargas seja novamente recuperada, logo:

$$c_{Ag^+} + c_{Na^+} = c_{Na^+}(t=0) = c_0 \quad (2.15)$$

e (exceto no limite onde as fontes de íons são localizadas) o divergente do fluxo total deve ser zero:

$$\nabla \cdot (\mathbf{J}_{Ag^+} + \mathbf{J}_{Na^+}) = 0 \quad (2.16)$$

Da equação (2.15) obtém-se:

$$\nabla^2 c_{Ag^+} = -\nabla^2 c_{Na^+} \quad (2.17)$$

e da equação (2.16), em conjunto com as equações (2.10), (2.11) e (2.17), obtém-se:

$$(D_{Na^+} - D_{Ag^+}) \nabla^2 c_{Ag^+} - (D_{Na^+} - D_{Ag^+}) \frac{e}{f k T} \nabla \cdot (\mathbf{E} c_{Na^+}) + D_{Na^+} \frac{e}{f k T} \nabla \cdot (\mathbf{E} c_0) = 0 \quad (2.18)$$

Dividindo a equação (2.18) por c_0 e isolando o divergente, tem-se:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\mathbf{E} \cdot \nabla c - \frac{f k T}{e} \nabla^2 c}{1 - \alpha c} \quad (2.19)$$

onde $c = c_{Ag}/c_0$ é a concentração normalizada dos íons de prata no vidro e $\alpha = 1 - (D_{Ag^+}/D_{Na^+})$ é a medida da diferença das mobilidades iônicas.

Substituindo a equação (2.19) em (2.14):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{Ag^+}}{1 - \alpha c} \left(\nabla^2 c - \frac{e}{f k T} \mathbf{E} \cdot \nabla c \right) \quad (2.20)$$

O campo elétrico que aparece na equação (2.19) inclui o campo elétrico total aplicado, incluindo a componente que surge da distribuição local de espaço-carga perto do limite de difusão. Porém, o valor do campo elétrico local ainda não é conhecido. Lilienhof et al. [80] impôs a existência de um campo elétrico, substituindo-o diretamente na equação (2.20) e resolvendo para a concentração c do íon dopante. Neste caso, foi assumida a aproximação em que $\alpha = 0$ e então, o primeiro termo do lado direito da equação foi desprezado.

Entretanto, quando α não for zero este procedimento torna-se incorreto, pois a equação não se reduz à expressão aceita para o caso em que há um campo elétrico externo.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{Ag^+} \nabla \cdot \left(\frac{1}{1 - \alpha c} \nabla c \right) \quad (2.21)$$

Quando a equação (2.21) para o campo de espaço-carga é substituída na equação (2.20), é possível obter uma expressão que assume a forma da equação de difusão como se segue:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{Ag^+}}{1 - \alpha c} \left[\nabla^2 c + \frac{\alpha (\nabla c)^2}{1 - \alpha c} \right] \quad (2.22)$$

Resolvendo a equação (2.22) para uma dimensão e expressando \mathbf{E} em termos do fluxo total de íons no vidro \mathbf{J}_0 , como feito por [81] e incluindo as equações (2.10) e (2.11), obtém-se:

$$\frac{\mathbf{J}_0}{c_0 D_{Na^+}} = \frac{e \mathbf{E}}{f k T} \left[\frac{D_{Ag^+} c}{D_{Na^+}} + (1 - c) \right] + \left(1 - \frac{D_{Ag^+}}{D_{Na^+}} \right) \nabla c \quad (2.23)$$

Lembrando que \mathbf{J}_0 deve ser constante a medida que atravessa o substrato, para que desta forma, seja mantida a condição de neutralidade de cargas. Pode-se ainda escrever (2.23) como:

$$\frac{e \mathbf{E}}{f k T} = \frac{\frac{\mathbf{J}_0}{c_0 D_{Na^+}} - \alpha \nabla c}{1 - \alpha c} \quad (2.24)$$

O campo elétrico total pode ser escrito como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{ext} + \mathbf{E}_{dif} \quad (2.25)$$

onde,

$$\frac{e \mathbf{E}_{ext}}{f k T} = \frac{\mathbf{J}_0}{c_0 D_{Na^+} (1 - \alpha c)} \quad (2.26)$$

$$\frac{e \mathbf{E}_{dif}}{f k T} = \frac{-\alpha \nabla c}{1 - \alpha c} \quad (2.27)$$

Portanto, quando não há um campo elétrico externo aplicado (ou seja, o fluxo \mathbf{J}_0 é nulo), mesmo neste caso, ainda há a presença de um campo elétrico intrínseco, o qual se deve à desigualdade nas mobilidades dos íons de Ag^+ e Na^+ (condição em que $\alpha \neq 0$).

Substituindo a equação (2.25) e (2.27) em (2.19), obtém-se a expressão correta para a mudança na concentração.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{Ag^+}}{1 - \alpha c} \left[\nabla^2 c + \frac{\alpha (\nabla c)^2}{1 - \alpha c} - \frac{e \mathbf{E}_{ext}}{f k T} \nabla c \right] \quad (2.28)$$

Agora fica claro que quando não existe a aplicação de um campo elétrico externo, a equação (2.28) se reduz corretamente à equação (2.22). Então é possível concluir que na produção de um guia de onda planar em vidros silicatos, o processo de troca iônica envolvendo íons de prata (Ag^+) é puramente térmico.

Para resolver (2.22), são aplicadas as seguintes condições de contorno:

$$c(x, 0) = 0 \quad \text{em } x > 0$$

e,

$$c(0, t) = c_0 \quad \text{para todo } x \geq 0$$

Portanto a solução para a equação (2.22), sob essas condições é bem conhecida e assume a forma:

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{W_0} \right) \quad (2.29)$$

onde,

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-\alpha^2} d\alpha \quad (2.30)$$

O termo W_0 é chamado de coeficiente de difusão efetivo sem aplicação de campo elétrico externo e corresponde à distância da superfície do vidro onde $c/c_0 = \operatorname{erfc}(1) = 0,157$ [82].

2.3 Índice de Refração

No processo de troca iônica descrito, os cátions Ag^+ e Na^+ são ambos modificadores da rede vítrea. Portanto, a estrutura básica do vidro não é alterada, e somente o índice de refração do vidro é modificado [68]. As variações de índice de refração dependem principalmente de mudanças físicas como: polarizabilidade iônica, volume molar (raio iônico) e ao estado de estresse causado pela substituição dos íons. Além destes três fatores, principais, há também uma contribuição devido aos íons de oxigênios vizinhos.

Modelos foram estudados baseados nas relações de Gladstone-Dale [83] [84], de modo a estimar o índice de refração do vidro em função de sua composição. Esses modelos usam um número de constantes para calcular através das frações de massa dos diferentes óxidos constituintes do vidro, primeiramente a densidade e então o índice de refração em função do comprimento de onda. Baseado nesses modelos é possível escrever uma relação aproximadamente linear entre a concentração relativa c_{Ag} e a mudança de índice de refração Δn_0 .

$$\Delta n_0 = \frac{c_{\text{Ag}^+}}{V_0} \left[\Delta R - \frac{R_0 \Delta V}{V_0} \right] \quad (2.31)$$

Onde V_0 e R_0 são o volume de átomos de oxigênio por grama no vidro e a refração do vidro na composição original, respectivamente. Os termos ΔV e ΔR são as mudanças dessas quantidades oriundas da substituição total dos íons originais pelos íons dopantes.

2.4 Guias de Onda Planares

Como próprio nome diz um guia de onda é um meio no qual ondas eletromagnéticas se propagam confinadas em uma direção preferencial. Adicionalmente, busca-se nesse guia uma propagação com baixas perdas, visando sua utilização em dispositivos optoeletrônicos e telecomunicações.

O conceito básico do confinamento de luz em um guia de onda é bem conhecido: a luz se propaga em um meio material imerso em outro meio com menor índice de refração que o primeiro, com isso a luz se propaga por múltiplas reflexões internas totais [85].

A forma mais tradicional de um guia de onda é a fibra óptica: um cilindro de vidro circundado por um revestimento (*cladding*). Entretanto, filmes finos depositados sobre um substrato também podem ser guias de onda, desde que o índice de refração do filme seja superior ao do substrato e sua espessura seja suficiente para acomodar a propagação de algum modo permitido [86].

Além disso, vidros que sofreram processo de troca iônica, no qual há a formação de um gradiente de índice de refração com a profundidade, também podem se comportar como guias de onda. Em ambos os casos, estes guias apresentam uma simetria planar e não cilíndrica como o observado em fibras ópticas.

Guias de onda planares são caracterizados por um perfil de permissividade $\varepsilon = \varepsilon(x) = n^2(x)$, o qual não depende de y ou z . A direção do vetor de onda está no plano (y, z) , sendo z a direção de propagação. Todas as componentes do campo eletromagnético são da forma:

$$F(t, x, y, z) = F(x) e^{-i\omega t} e^{i\beta z} \quad (2.32)$$

sendo ω a frequência dada por $\omega = k_0 c$, com k_0 como o número de onda no vácuo definido por ($k_0 = 2\pi/\lambda_0$), onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo e β é a constante de propagação.

As ondas eletromagnéticas que viajam dentro do guia de onda podem ser decompostas em duas componentes de polarização, TE e TM, transversal elétrica (ortogonal ao plano de incidência) e transversal magnética (paralela à direção de propagação), respectivamente.

Particularmente nas guias planares com perfil de índice gradual, o correspondente perfil de permissividade varia também suavemente, seguindo as condições de contorno para esses guias e sabendo que E_z e H_z são nulos para todos os pontos, temos:

- TE (Transversal Elétrica):

$$H_z|_S = 0$$

- TM (Transversal Magnética):

$$E_z|_S = 0$$

Aplicando as equações de contorno a equação (2.32) fica:

Para TE:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + (k_0 n^2 - \beta^2) E_y = 0 \quad (2.33)$$

Para TM:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + (K_0 n^2 - \beta^2) H_y = 0 \quad (2.34)$$

As equações de autovalores (2.33) e (2.34) podem ser resolvidas de modo a obter os modos do guia de onda aplicando as condições de contorno apropriadas. Os autovalores, ou as constantes de

propagação β são geralmente resolvidos numericamente para guias de onda com perfil de índice de refração gradual.

2.5 Ressonância de Plásmons de Superfície

A manifestação de oscilações coletivas da densidade de um gás de elétrons livres, no intervalo de frequências ópticas, é chamada de *plasmons* [87]. Um fenômeno relacionado aos plasmons, e de conhecimento comum na literatura, é que o aumento do campo local de nanopartículas metálicas estimula uma forte absorção óptica linear chamada de *ressonância de plasmons de superfície* (SPR-surface plasmon resonance) [88].

O aumento do campo local se deve a uma oscilação na densidade de carga que pode existir na interface de dois meios, como por exemplo, um metal e um dielétrico [89]. A onda de densidade de cargas é associada a uma onda eletromagnética que dependerá dos parâmetros ópticos dos dois meios, bem como da estrutura da interface. Nesse contexto, o vetor de onda alcançará seu máximo valor na interface entre os dois meios e decairá na forma de uma onda evanescente polarizada paralelamente ao plano de incidência (polarização TM) e que se propaga dentro de ambos os meios.

A constante de propagação da onda que se propaga na interface entre um dielétrico semi-infinito e o metal é dada por [90]:

$$\beta = k \sqrt{\frac{\epsilon_m n_s^2}{\epsilon_m + n_s^2}} \quad (2.35)$$

sendo k o número de onda no espaço livre, ϵ_m a constante dielétrica do metal ($\epsilon_m = \epsilon_m + i\epsilon_m$) e n_s é o índice de refração do dielétrico.

As transições eletrônicas responsáveis pela absorção de luz em nanopartículas metálicas também são responsáveis pela amplificação de campos em sua vizinhança, facilitando a geração de efeitos ópticos não lineares. Como resultado, a manifestação de propriedades ópticas não lineares será mais eficiente para comprimentos de onda próximos ao máximo do SPR.

Na prática, para se obter uma forte absorção linear em um compósito na região espectral de SPR, é necessário um aumento na concentração de nanopartículas metálicas e conseqüentemente na susceptibilidade não linear, desde que os outros parâmetros do compósito permaneçam constantes.

2.6 Espectroscopia Raman Intensificada pela Superfície (SERS)

A espectroscopia SERS, é uma técnica poderosa que permite a detecção com alta sensibilidade

de analitos de baixa concentração. A detecção é feita através da amplificação do campo eletromagnético gerado pela excitação local de plásmos de superfície [91]. Para um melhor entendimento do SERS é necessária uma breve abordagem sobre o espalhamento Raman.

No processo de espalhamento Raman, a luz interage com o meio e é espalhada inelasticamente a partir de estados quânticos vibracionais. Durante o processo, fótons podem perder energia (Stokes) ou ganhar (Anti-Stokes) através dessas excitações vibracionais. Uma mudança na energia do fóton deve produzir concomitantemente uma mudança na frequência da luz espalhada.

Os espectros Raman são geralmente apresentados em função da frequência da radiação espalhada em relação à radiação que excita o meio. A informação dos modos vibracionais do sistema aparece na forma de picos, estes podem ser usados para a identificação de moléculas ou para medidas de temperatura e orientação cristalográfica na matéria condensada. Por outro lado, o espalhamento Raman acaba apresentando uma desvantagem em relação à sua seção de choque, a qual representa a possibilidade do fóton interagir com uma molécula e interferirá diretamente na intensidade de espalhamento. Comparativamente, enquanto a seção de choque para fluorescência chega a ser em torno de 10^{-16} cm² por molécula, no espalhamento Raman é de 10^{-31} a 10^{-26} cm² por molécula [92].

A espectroscopia Raman tradicional sofreu uma evolução inesperada em 1974, quando Martin Fleischman e colaboradores [93] reportaram a observação de um forte sinal Raman em uma monocamada de pirina adsorvida em uma superfície rugosa de um eletrodo de prata [94]. A idéia original no trabalho era aumentar a área efetiva em um metal rugoso. Porém, gradualmente os pesquisadores perceberam que a área efetiva não poderia provocar sozinha o enorme aumento na intensidade do sinal Raman observado.

A pesquisa evoluiu e em 1977 foi determinado que a rugosidade [95] era o fator essencial para tal fenômeno, o qual foi denominado como efeito SERS. No mesmo período, surgiam duas teorias independentes com intuito de explicar o fenômeno: uma via teoria eletromagnética, onde o campo eletromagnético do metal da interface metal/superfície é amplificado pelo campo incidente devido aos plásmos de superfície; e uma teoria química, na qual se propõe que um arranjo das ligações, ou na transferência de cargas entre o analito e o substrato, resultaria no aumento da polarizabilidade da molécula adsorvida. Porém, a natureza exata da amplificação do sinal Raman não é completamente compreendida satisfatoriamente até os dias de hoje.

Atualmente SERS é aplicado em diversos tipos de moléculas e sabe-se que este fenômeno ocorre principalmente em metais nobres como prata e ouro, pois eles apresentam a propriedade de

ressonância de plasmon de superfície. Além disso, a técnica permite a detecção do sinal Raman de uma única molécula, como foi reportado nos trabalhos de Kneipp et al. [96], os quais mediram o espectro SERS da molécula de Cristal-Violeta adsorvida em colóide de prata, ou no de Nie e Emory [97] sobre o estudo da molécula de Rodamina 6G adsorvida em NPs de prata.

A alta amplificação causada por regiões localizadas (agregados de nanopartículas) chamadas de *hotspots*, tem sido reportada recentemente em vários trabalhos e foi relacionado neles o efeito do acoplamento dos plásmons de superfície associados à dimensão fractal dos aglomerados [98],[99] como mostra a Figura 4.

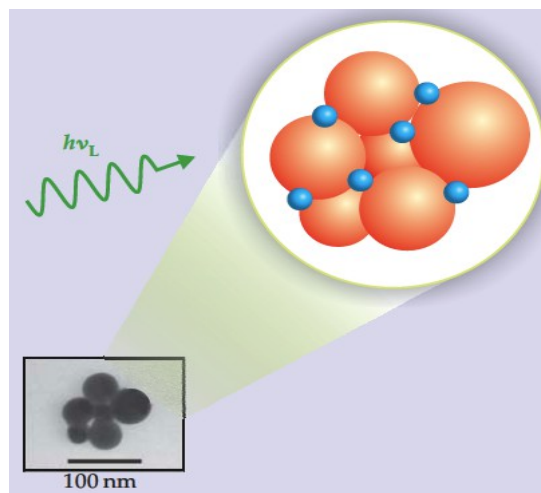


Figura 4: Moléculas adsorvidas na superfície de nanopartículas aglomeradas. Adaptada de [94].

2.7 Redes de Difração

Uma rede de difração pode ser definida de uma maneira simples, como uma coleção de estruturas periódicas refletoras ou refratoras, separadas por uma distância comparável ao comprimento de onda da luz incidente. Fundamentalmente, estas estruturas modulam espacialmente o valor do índice de refração [100].

Até a década de 60, a confecção de redes era feita através de máquinas complexas que riscavam cada sulco da rede [101]. Com o advento do laser foi possível gravar de uma só vez as linhas através de um padrão de interferência, as quais são denominadas de *redes holográficas*.

Em uma rede, a onda eletromagnética incidente sofrerá uma modificação na amplitude de seu campo elétrico ou sua fase, ou ambos, modificados. Essas modificações podem ser previstas devido à variação do índice de refração na região próxima a superfície da rede. Normalmente, a direção da

luz incidente pertence ao plano perpendicular à superfície e as linhas da rede. Portanto, a luz é difratada ao longo deste plano com um ângulo que pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\text{sen } \theta_m = \text{sen } \theta_i + m \frac{\lambda}{d} \quad (2.36)$$

onde os ângulos são medidos com relação à normal a rede, sendo θ_i é o ângulo de incidência e θ_m é o ângulo de difração para a ordem m , como mostrado na Figura 5, onde é mostrado o raio incidente e as primeiras ordens difratadas.

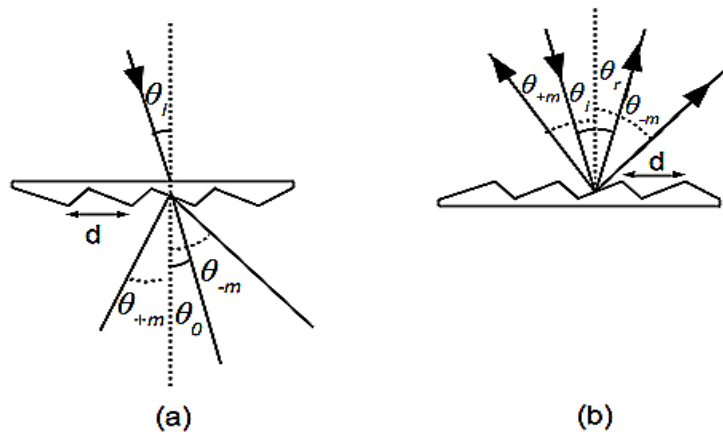


Figura 5: Difração de uma rede por transmissão (a), e por reflexão (b). Adaptação de [100].

As redes de difração podem ser classificadas em alguns grupos. *Redes de amplitude*, nas quais o padrão de linhas da rede altera a intensidade da luz. *Redes de fase*, onde o padrão de rede é construído de modo que a luz tenha que percorrer diferentes distâncias para ser refletida, essa rede possui a vantagem de não dispersar luz, como acontece nas regiões opacas das redes de amplitude. *Redes de transmissão*, onde a luz incidente atravessa a superfície e a difração ocorrerá do lado oposto ao feixe incidente. *Redes de reflexão*, onde a difração ocorre do mesmo lado em que o feixe incide na rede.

A versatilidade das redes holográficas aliada a flexibilidade em relação aos tipos de substratos onde podem ser escritas (dielétricos, semicondutores e condutores), torna esses elementos ópticos de extrema importância para aplicações em óptica integrada, como, por exemplo, em dispersão cromática e em acoplamento de luz em guias de onda. Finalmente, deseja-se que uma rede difracte a maior quantidade de luz possível, esta propriedade é denominada de Eficiência de Difração (η), sendo definida pela razão entre a energia difratada, em denominado comprimento de onda λ na ordem de interesse (I_m), pela energia incidente na rede (I_0):

$$\eta = \frac{I_m}{I_0} \quad (2.37)$$

Para calcular a eficiência, levando em conta os parâmetros da rede, como período, forma e profundidade, devem-se resolver as equações de Maxwell aplicadas às condições de contorno apropriadas, conforme as características acima da rede. Normalmente, apenas soluções numéricas são obtidas na maioria dos casos, sendo somente em casos particulares e sob determinadas condições, que ainda é possível obter soluções analíticas para a eficiência de difração [100].

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Todos os processos de limpeza de amostras foram feitos no Laboratório de Microeletrônica. As microanálises de EDS no Laboratório de Conformação Nanométrica. As medidas de Fotoluminescência no Laboratório de Química Orgânica. As de RBS no Laboratório de Implantação Iônica. As de XPS no Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Interfaces Sólidas. As de Microscopia Eletrônica de Transmissão no Centro de Microscopia Eletrônica. A preparação de amostras para TEM, nas sala de preparação de amostras do Laboratório de Implantação Iônica. As caracterizações de Linhas-M, bem como de ToF-SIMS no CEA-LETI de Grenoble. As medidas de SERS no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados. A produção de amostras e demais caracterizações ópticas foram feitas no Laboratório Laser e Óptica.

3.1 Preparação de Amostras

As amostras utilizadas foram lâminas de vidro soda-lime comercial, *Knittel* (Optifloat). A limpeza das lâminas é um processo chave na produção de guias de onda planares de boa qualidade, já que a limpeza inadequada pode afetar o processo de troca iônica na superfície do vidro, gerando regiões com maior e/ou menor densidade de íons dopantes.

Em virtude disto, foi adotado neste trabalho o método de limpeza RCA, como se segue:

Limpeza 1: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) – a 120 °C por 10 minutos.

Limpeza 2: $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1:1) – a 80 °C por 10 minutos.

Depois de cada uma das limpezas, as lâminas foram lavadas com água deionizada e secadas com um jato de nitrogênio seco, para depois serem armazenadas em caixas especiais para lâminas e guardadas em dessecador em vácuo, evitando assim efeitos de umidade e qualquer outro tipo de contaminação.

3.2 Produção dos Guias de Onda Planares por Troca Iônica

Há três parâmetros que podem ser variados no processo de troca iônica: concentração do íon dopante no sal utilizado, temperatura e tempo de troca. No presente trabalho, foram mantidas constantes a concentração e temperatura, variando-se apenas o tempo em que as lâminas ficavam imersas no sal dopante. O sal dopante utilizado foi composto de uma mistura de 5% molar [31] de nitrato de prata (AgNO_3) em nitrato de sódio (NaNO_3), este por sua vez foi fundido em um

recipiente de aço inoxidável dentro de um forno de marca (JUNG), no qual a temperatura foi mantida em $350\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. A temperatura no sal fundido foi aferida diretamente através de um sensor Pt 100 -(classe B – Novus - temperatura máxima de medição de 400 °C) encapsulado com bainha de aço inoxidável e cabo de silicone ($T=180\text{ °C}$). As amostras foram imersas no sal através de um sistema mecânico servo-controlado que passa através de uma abertura no topo do forno, como mostrado na Figura 6.

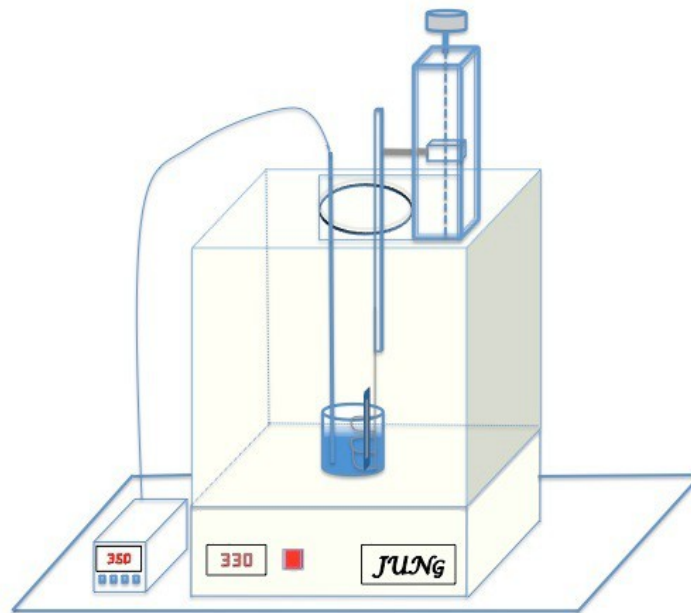


Figura 6: Esquema do processo de troca iônica para produção de guias planares.

Foram fabricados guias de onda com tempos de troca de 5, 30 e 120 minutos, sendo que para cada tempo de troca, foram fabricadas duas amostras gêmeas. Após cada processo de troca, as amostras passaram pelo que se chama de relaxamento rápido (quenching), ou seja, as amostras foram retiradas do forno em alta temperatura diretamente para temperatura ambiente. Esse procedimento foi feito para que o processo de difusão dos íons dopantes para o interior do vidro cessasse imediatamente [3].

A limpeza de todas as amostras pós-processo de troca iônica foi feita com água destilada, esta limpeza foi necessária para a retirada do sal residual que permanece sobre a superfície do vidro. Imediatamente após a limpeza, as amostras, agora modificadas, passaram pelas caracterizações de suas propriedades ópticas, sendo que os pares de amostras gêmeas são divididos: uma ficando guardada no dessecador e a outra foi deixada em atmosfera de ar ambiente para que sofresse o envelhecimento.

3.3 Espectrofotometria - Absorbância

A Absorção de luz, ou de alguma radiação eletromagnética, por um material envolve a incorporação da energia dessa radiação por algum constituinte do mesmo, seja um átomo ou uma molécula. Este ganho de energia pelo constituinte faz com que ele saia de seu estado fundamental para um excitado, entretanto a duração deste estado é muito curta, da ordem de 10^{-8} s, e logo a energia é devolvida ao material na forma de calor. Neste caso, a atenuação dessa luz incidente em função da espessura de material que atravessa, é dada pela lei de Beer-Lambert:

$$T_r = \frac{I_t}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (3.1)$$

onde I_t é a quantidade de luz transmitida, I_0 , a quantidade de luz incidente, α é absorção linear e x a espessura.

Na equação (3.1), a absorção linear é dependente do comprimento de onda e da temperatura, podendo também ser escrita na forma de absorção óptica:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T_r} \quad (3.2)$$

onde A é chamado de absorbância ou densidade óptica.

Esta equação é usada em espectroscopia de absorção e usualmente os constituintes a serem analisados são dispersos em solução para a realização da medida (I_t) e o sinal de (I_0) é tomado com respeito à luz atravessando a solução pura.

Da mesma forma, para vidros em geral, a medida de absorção óptica também é função do comprimento de onda. As mudanças causadas por dopantes no vidro, por exemplo, podem ser visualizadas na forma de bandas de absorção nas faixas do visível e do ultravioleta próximo. Neste caso, a medida de I_0 é realizada num vidro puro e I_t em um vidro dopado de mesma espessura. Entretanto, estes dopantes precisam estar dispersos de uma forma homogênea no interior do vidro, caso contrário eles poderiam gerar variações significativas no valor do índice de refração e consequentemente nos valores de transmitância de luz.

No caso de guias de onda planares, a dopagem destes constituintes a serem investigados ocorre na região superficial do vidro, elevando consideravelmente o valor do índice de refração do material na interface ar-vidro (região da troca iônica), o que ocasiona um aumento na refletividade da luz por esta interface. Adicionalmente, há o processo de envelhecimento a ser investigado, o que gera modificações nesta região do vidro, novamente alterando os valores de índice de refração e

consequentemente na refletividade de luz. Como resultado, os valores obtidos para a transmitância de luz serão menores e ao empregar-se a equação (3.2), valores incorretos de absorbância seriam obtidos.

Portanto, para contornar essa alteração no índice de refração e possibilitar a investigação na variação de absorção óptica causada pela dopagem com íons de prata e o posterior envelhecimento, foram realizados dois conjuntos de medidas utilizando um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR CARY 5000, ambas na faixa de 300 nm a 700 nm. Primeiro foram realizadas medidas de transmitância de luz (% T) nas amostras e no vidro puro sem troca iônica e depois, utilizando uma esfera integradora, foram realizadas medidas da refletância total de luz (% R) nas amostras e no vidro puro.

O cálculo da absorbância devido aos constituintes é realizado da seguinte maneira:

1 - As percentagens da luz absorvida pelo vidro puro (% $Abs(Vidro)$), assim como do vidro dopado (% $Abs(Amostra)$), são calculadas usando a expressão:

$$\%Abs = 100 - \%T - \%R \quad (3.3)$$

2 - A absorbância devido aos constituintes apenas ($\Delta\%Abs(Consts)$) após a troca iônica, assim como após um período de envelhecimento das amostras, é descontada da absorbância do vidro puro:

$$\Delta\%Abs(Const) = \%Abs(Amostra) - \%Abs(Vidro) \quad (3.4)$$

3- Finalmente, o valor de absorbância é expresso numa escala logarítmica:

$$Abs = \log \left(\frac{100}{100 - \Delta\%Abs(Const)} \right) \quad (3.5)$$

A avaliação da absorção causada pelo efeito na modificação do vidro, e posterior envelhecimento, não são possíveis para comprimentos de onda abaixo dos 300 nm, já que o vidro puro possui uma absorção natural elevada nesta faixa de comprimentos de onda.

3.4 Acoplamento por Prisma e Linhas-M

A técnica consiste na medida dos ângulos síncronos em que ocorre o acoplamento de luz com os modos permitidos pelo guia de onda. Esta propagação dentro do guia só será observada quando o modo propagante satisfaz a condição de interferência construtiva entre as frentes de onda que viajam confinadas dentro do guia [86]. Os valores desses ângulos síncronos permitem obter informações sobre propriedades ópticas do guia, como sua espessura e os valores dos seus índices de refração real e imaginário, através de uma equação de fase para o modo propagante, a qual

satisfaz as condições descritas acima.

No presente trabalho, a técnica foi utilizada para observar o número de modos presentes nos guias fabricados e seus correspondentes índices de refração efetivos, não sendo de interesse calcular o perfil de índice de refração do guia. Portanto, não foi feito um aprofundamento sobre a teoria de guiamento de luz e os modelos para a equação de modos. Uma descrição aprofundada sobre estes temas pode ser vista nas referências [21], [102], [103].

Existem métodos diferentes que podem ser utilizados para acoplar a luz no guia, particularmente neste estudo, foi utilizado um prisma como o acoplador de luz através de ondas evanescentes. Esta onda evanescente é gerada apenas na condição de reflexão interna total do feixe de luz na superfície plana do prisma junto à superfície da amostra, como mostrado na Figura 7. A onda evanescente apresenta a propriedade de ser transversal à superfície do prisma e de curto alcance ($\approx \lambda/40$), e será acoplada dentro do guia quando for perturbada pela interface com a superfície do mesmo.

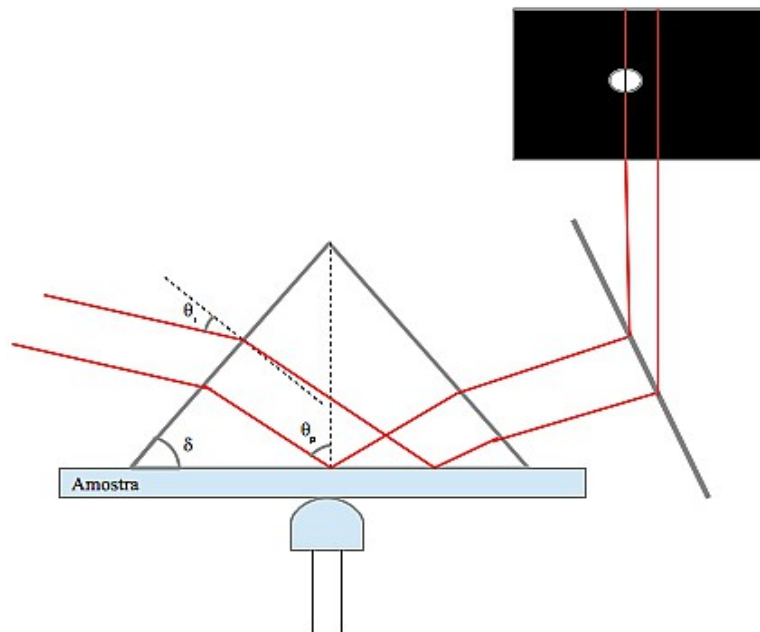


Figura 7: Esquema de medida por linhas M.

Devido a este curto alcance, é necessário reduzir o máximo possível a camada de ar entre o prisma e a superfície do guia, para então ocorrer o acoplamento da onda evanescente. Isto é feito através de um parafuso de ponta cônica, o qual exerce uma força sobre a amostra, aproximando-a da face plana do prisma. A frustração da reflexão interna total e o aparecimento da chamada linha-M no feixe refletido pelo prisma surgem quando as condições de guiamento são satisfeitas (ângulo de incidência, distância entre as interfaces e interferência construtiva). O número de modos acoplados será correspondente ao de Linhas-M observadas na reflexão.

No caso de guias de onda planares produzidos por troca iônica, o índice de refração é função da profundidade do guia, já que a densidade de íons dopantes na matriz vítrea é maior próximo à interface onde ocorreu a troca iônica [104]. Este perfil de índice de refração faz com que o vetor de onda do modo (k) mude de direção conforme se aprofunda no guia, fazendo com que a luz tenha uma trajetória curva, com isto os modos acoplados acabam atingindo profundidades distintas entre si. No ponto mais profundo atingido por um modo, seu vetor de onda fica orientado paralelamente à interface com o prisma, sendo possível então, calcular o índice de refração efetivo desta região através do invariante de Snell, como se segue:

$$n_{eff} = n_p \text{sen } \theta_p \quad (3.6)$$

onde o índice efetivo também pode ser definido como $n_{eff} = \beta/k$, sendo β a constante de propagação.

As medidas de Linhas-M foram realizadas no departamento de optoeletrônica (DOPT) do CEA-LETI de Grenoble sob a responsabilidade de Olivier Lartigue. O experimento foi montado sobre uma plataforma rotativa controlada por computador, onde um feixe de laser (633 nm) incide sobre a base de um prisma (GGG – Gadolinium Gallium Garnet) o qual possui um alto índice de refração de 1,9651. A luz refletida foi detectada através de um fotodiodo e processada pelo computador, relacionando sua intensidade com a posição angular do feixe incidente de luz.

3.5 Elipsometria Espectral

Esse tipo de técnica óptica não destrutiva, muito utilizada na indústria e pesquisa, consiste em avaliar as mudanças no estado de polarização da luz causada por sua reflexão na amostra e correlacionar estas mudanças com as constantes ópticas da mesma. O seu nome vem da forma da luz polarizada analisada após a interação com a mostra, na maioria das situações essa luz tem uma polarização elíptica. Sua teoria e primeiro equipamento foram desenvolvidos por Drude [105].

A técnica pode ser melhor descrita através da teoria de Maxwell, a qual prevê que a luz é uma onda representada por dois vetores mutuamente perpendiculares: a amplitude de campo elétrico \mathbf{E} e a amplitude de campo magnético \mathbf{B} . Estes dois vetores estão contidos no plano perpendicular à direção de propagação da onda eletromagnética, a qual é definida pelo produto vetorial destes dois vetores (aqui consideraremos essa direção como \mathbf{z}) [106].

A onda eletromagnética pode ser descrita apenas por sua componente de campo elétrico, quando o meio a qual ela interage não tem propriedades magnéticas e portanto, a sua componente \mathbf{B} não é levada em consideração, sendo então a onda descrita como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (3.7)$$

onde E_0 representa a amplitude máxima de \mathbf{E} que se propaga na direção z e ω é a frequência angular ($\omega = 2\lambda f$), t o tempo e k o número de onda ($k = 2\pi/\lambda$). Após incluir o termo de fase δ na equação (3.7), tem-se:

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(kz - \omega t + \delta) \quad (3.8)$$

O vetor \mathbf{E} é representado pela superposição de duas componentes, E_x e E_y que estão localizados no plano ortogonal à direção de propagação $+z$ ($E_z=0$):

$$E_x = E_{01} \cos(kz - \omega t + \delta_x) \quad E_y = E_{01} \cos(kz - \omega t + \delta_y) \quad (3.9)$$

onde δ_x e δ_y , são as constantes de fase e E_{01} e E_{02} são, respectivamente, as amplitudes de E_x e E_y .

Na maioria das situações, o campo elétrico resultante varia aleatoriamente sua direção de oscilação ao longo do tempo. Neste caso, a luz não possui um estado de polarização definido e é dita, simplesmente, como uma luz não-polarizada. Entretanto, é possível tornar a direção de polarização não aleatória no tempo, ou seja, polarizar a luz através, por exemplo, de absorção seletiva, reflexão por uma superfície, birrefringência e espalhamento [107], [108], [109].

Analisando os tipos de polarização possíveis, pela equação (3.8), na situação em que o termo de fase δ ($\delta = \delta_x - \delta_y$) é um múltiplo de $\pm\pi$ ($\delta = m\pi$; $m = 0, \pm 1, \pm 2$), a onda que se propaga é dita linearmente polarizada, e portanto, o campo elétrico resultante oscila numa direção fixa no espaço. Caso δ seja um múltiplo de $\pm\pi/2$ ($\delta = m\pi/2$; $m = 0, \pm 1, \pm 2$), e a amplitude do campo elétrico seja constante no tempo, a onda é dita circularmente polarizada à direita ou à esquerda quando \mathbf{E} rotaciona, respectivamente, em sentido horário e anti-horário no tempo, respectivamente [107]. Tanto a luz linearmente, quanto a circularmente polarizada, podem ser consideradas casos especiais da luz elipticamente polarizada. Nesta situação, a resultante \mathbf{E} muda em magnitude e sofre uma rotação no espaço, descrevendo uma elipse no tempo.

A reflexão de uma luz linearmente polarizada sobre uma superfície refletora ou um filme fino gera, na maioria dos casos, uma luz refletida com polarização elíptica, apresentando uma diferença de fase (Δ) entre as componentes de campo elétrico paralela (p) e perpendicular (s) ao plano de incidência da luz. Uma medida elipsométrica permite quantificar a diferença de fase entre E_p e E_s , e a mudança na razão de suas amplitudes de seus campos (Ψ). Na Figura 8 é ilustrada a configuração dos raios incidente e refletido, suas polarizações, assim como é expressa a equação fundamental da elipsometria, onde os dados elipsométricos (Δ e Ψ) são correlacionados com as propriedades ópticas do material através dos coeficientes de reflexão R_p e R_s .

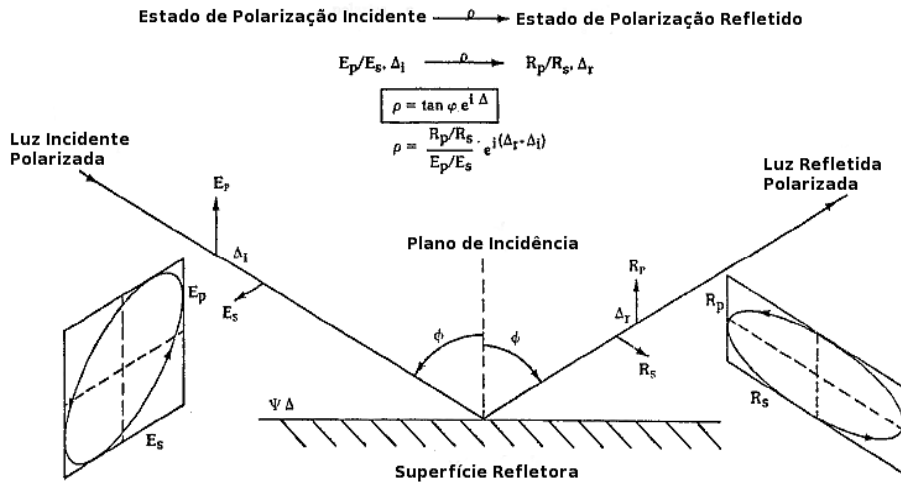


Figura 8: Esquema dos raios incidente e refletido, e suas respectivas polarizações, utilizadas numa medida de elipsometria.

Para um substrato de faces planas na forma de bulk (espessura muito superior ao comprimento de onda da luz), como mostrado na Figura 9 (a), as formas de Δ e Ψ são [110]:

$$\Delta = \delta_{R_p} - \delta_{R_s} \quad e \quad \text{tg } \Psi = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.10)$$

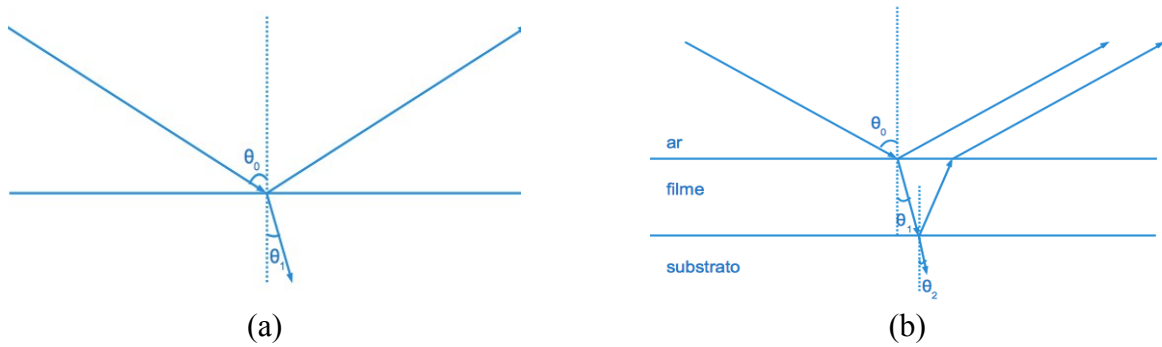


Figura 9: Reflexão da luz polarizada, (a) substrato na forma de um bulk, (b) filme fino.

As expressões para R_s e R_p , consideram uma única interface entre o meio incidente, com o índice de refração complexo N_0 e o substrato com índice N_1 , como se segue:

$$R_{01p} = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |R_p| e^{i\delta_{R_p}} = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} \quad (3.11)$$

Onde N é o índice de refração complexo e representa as partes real (n) e imaginária (k), dado por:

$$N = n + ik \quad (3.12)$$

O ângulo de refração pode ser obtido pela lei de Snell:

$$n \operatorname{sen} \theta_0 = n \operatorname{sen} \theta_1 \quad (3.13)$$

Uma expressão similar pode ser escrita para R_s , onde δ_{rp} e δ_{rs} são as mudanças de fase para as componentes p e s . A resultante das mudanças de polarização após a reflexão na superfície pode ser medida através do coeficiente de reflexão complexo, R . Utilizando a lei de Snell, equação (3.13) em (3.11), obtém-se:

$$R_p = \frac{\operatorname{tg}(\theta_1 - \theta_0)}{\operatorname{tg}(\theta_1 + \theta_0)} = \frac{N_0/\cos \theta_0 - N_1/\sqrt{1 - (N_0/N_1)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_0}}{N_0/\cos \theta_0 + N_1/\sqrt{1 - (N_0/N_1)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_0}} = \operatorname{tg} \Psi_p \exp(i \Delta_p) \quad (3.14)$$

Uma equação semelhante pode ser escrita também para R_s ,

$$R_s = \frac{\operatorname{sen}(\theta_1 - \theta_0)}{\operatorname{sen}(\theta_1 + \theta_0)} = \frac{N_0/\cos \theta_0 - N_1/\sqrt{1 - (N_0/N_1)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_0}}{N_0/\cos \theta_0 + N_1/\sqrt{1 - (N_0/N_1)^2 \operatorname{sen}^2 \theta_0}} = \operatorname{tg} \Psi_s \exp(i \Delta_s) \quad (3.15)$$

A razão entre as amplitudes de refletividades é dada como:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{\operatorname{tg} \Psi_p}{\operatorname{tg} \Psi_s} e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} \quad (3.16)$$

onde, ψ e Δ são os parâmetros elipsométricos mensurados: a razão de amplitudes e o deslocamento de fase, respectivamente das componentes p e s da luz.

O índice de refração complexo N_1 pode ser expresso em termos da constante dielétrica do material ($\varepsilon_1 = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$) através das expressões:

$$n_1 = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} + \varepsilon_r}{2} \right]^{1/2} \quad k_1 = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} - \varepsilon_r}{2} \right]^{1/2} \quad (3.17)$$

No caso de materiais na forma de *bulk*, o tratamento é mais simples do que para filmes finos, já que é possível interpretar os dados da elipsometria assumindo um simples modelo ar/material [111]. Essa aproximação tem uma solução exata, onde a função dielétrica ε_1 é expressa em função em termos do coeficiente de reflexão complexo:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \operatorname{sen}^2 \theta \left\{ 1 + \left[\frac{1 - \rho^2}{1 + \rho^2} \right] \operatorname{tg}^2 \theta \right\} \quad (3.18)$$

Sendo que a equação (3.18) será somente válida quando se considerarem substratos homogêneos e isotrópicos, onde θ é o ângulo de incidência e ρ foi definido na equação (3.16), e:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_r = n_2 - k^2 \quad e \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (3.19)$$

Em medidas de elipsometria espectral, esse modelo de bulk permite o cálculo das curvas de dispersão real ($n_I(\lambda)$) e imaginária ($k_I(\lambda)$).

Já para um filme fino que recobre a superfície de um substrato na forma *bulk*, como mostrado na Figura 7 (b), os coeficientes de reflexão para as componentes *p* e *s* da luz são dados por:

$$R_p = |R_p|^2 \quad e \quad R_s = |R_s|^2 \quad (3.20)$$

Onde para interfaces múltiplas (ar/filme/substrato), tem-se que:

$$R_p = \frac{R_{01p} + R_{12p} e^{(-i2\beta)}}{1 + R_{01p} R_{12p} e^{(-i2\beta)}} \quad (3.21)$$

Uma expressão similar pode ser escrita para R_s . Na equação (3.21) β expressa a espessura do filme e é dado como:

$$\beta = 2\pi \left(\frac{L_1}{\lambda} \right) N_1 \cos \theta_0 \quad (3.22)$$

onde, L_1 é a espessura do filme e N_1 o índice do filme

O modelo utilizado para representar esta estrutura será:

$$\rho = f(N_0, N_1, N_2, \lambda, L_1, \theta_0) \quad (3.23)$$

No qual, N_0 e N_2 são os índices de refração complexos, do ar e do substrato, respectivamente. Usualmente N_0 , λ e θ_0 , são conhecidos, já N_2 pode ser determinado diretamente por uma medida preliminar de elipsometria, restando as propriedades do filme fino (N_1 e L_1) a serem obtidos através do ajuste do modelo de filme fino correspondente ao material a ser caracterizado.

Há diversas configurações de elipsômetro como, por exemplo, o de extinção [111]. Neste caso, a polarização da luz incidente é linear com componentes *p* e *s* de mesma magnitude e busca-se, através de um retardador de fase e um polarizador de análise, extinguir a luz refletida pela amostra, invertendo a alteração de polarização gerada na interação da luz com a mesma [111].

Neste trabalho, as medidas foram realizadas utilizando um elipsômetro espectral SOPRA GES-5E (medidas na faixa espectral de 300 - 700 nm e ângulo de incidência de 68°), o qual utiliza uma configuração de polarizador rotatório (frequência de 5Hz) e um polarizador de análise que é ajustado para maximizar a luz refletida pela amostra. Quando essa condição é atingida, os parâmetros elipsométricos são obtidos através de um modelo matemático baseado em somas de

Hadamard, como explicado em detalhes na referência [112]. Além disso, um acessório do elipsômetro para a focalização da luz foi utilizado, evitando assim, que a luz oriunda da reflexão na face posterior do vidro seja capturada pelo detector. Em elipsometria, esta reflexão não é considerada nos modelos para o cálculo das constantes ópticas do filme.

Com os parâmetros elipsométricos determinados, as constantes ópticas, tanto dos materiais na forma de *bulk* caracterizados, como as dos filmes finos, foram obtidas através de um programa de análise e modelagem (WinElli) que acompanha o equipamento.

3.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fóton) de um material após ser submetido a uma excitação luminosa. Essa emissão ocorre devido ao decaimento espontâneo de um nível mais energético para um menos energético [85]. Consequentemente, a frequência do fóton emitido pela amostra está relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica característica. Para que haja conservação de energia o fóton emitido não pode ter maior energia do que o fóton de excitação, a menos que duas ou mais excitações ocorram uma após a outra [85].

Os primeiros estudos de fotoluminescência começaram com materiais cristalinos, cuja emissão ocorre para temperatura criogênicas, limitando suas aplicações [113]. Já o interesse em propriedades fotoluminescentes em materiais amorfos aconteceu na década de 1990, devido à descoberta de luz sintonizável em silício poroso [114]. No entanto, na década de 1940 já se explorava a fotoluminescência em vidros, como no trabalho de Woldemar Weyl [115], onde são citadas várias maneiras de se obter essa condição para vidros.

A fotoluminescência em sólidos inorgânicos geralmente envolve impurezas (dopantes) ou defeitos estruturais (vacâncias). Esse fenômeno pode ser potencializado com uso de dopantes [116] que podem criar, dependendo da energia do seu campo ligante, novos estados eletrônicos, podendo assim, facilitar a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético e consequentemente emitindo fótons. Outro fator importante, o qual influencia as propriedades ópticas de muitos sólidos inorgânicos é o tamanho dos elementos que compõe a rede. Esse é um dos principais fatores no caso de amostras guias de ondas produzidas por troca iônica.

Para o caso da troca iônica com prata, esta também acaba modificando as propriedades ópticas do vidro devido ao seu raio atômico ser muito maior que o do sódio, íon o qual é substituído pela prata. O artigo de Woldemar já falava sobre vidros fosfatados dopados com íons de prata os quais

tinham suas características de fotoluminescência maximizadas. O motivo pelo qual se conseguia aumentar a fluorescência desses vidros se devia ao processo de redução da prata no vidro, mas neste processo é necessário evitar a formação de clusters de prata.

No trabalho de Borsella [117] foi mostrado como evitar, e também criar, a formação de agregados de prata em amostras de vidros soda lime, onde foram feitos estudos de efeitos causados pelo tratamento térmico em atmosfera de ar e hidrogênio. O grupo ainda descreve a maximização da fotoluminescência das amostras devido aos tratamentos utilizados. Particularmente, a atmosfera de hidrogênio reduz a mobilidade dos íons de prata no vidro, permitindo uma maior formação de óxidos de prata, um dos motivos da fluorescência nas amostras.

Outro trabalho que também estuda mudanças na fotoluminescência causada pela redução de íons de prata em uma matriz de vidro, é o de Gangopadhyay et al., no qual é descrito essa abordagem e explicam como o processo de tratamento térmico modifica a prata, formando óxidos na forma de Ag_2O [118]. Nesse contexto, outros autores discutem a formação de nano-cristais de prata metálica e óxido de prata devido aos tratamentos térmicos e como isso influencia na resposta de fotoluminescência [119], [120].

A maioria dos trabalhos na literatura, apresentam através de resultados de fotoluminescência mudanças estruturais devida à tratamentos térmicos nos guias de onda fabricados por troca iônica. Este presente trabalho, usa da técnica para investigar mudanças no sinal de fluorescência causadas pelo processo de envelhecimento dos guias produzidos. Com esse intuito, medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Shimadzu – RF-5301 PC, sendo o comprimento de onda de excitação em 442 nm.

3.7 Microanálise por Espectroscopia de Dispersão em Energia (EDS)

Usualmente, a técnica de EDS é uma ferramenta auxiliar de análise empregada em equipamentos de *microscopia eletrônica de varredura (MEV)*. Consiste na geração de um espectro de raio-X proveniente da interação dos elétrons do MEV com a amostra, o qual é característico dos componentes químicos do material.

Para a melhor compreensão desta técnica de microanálise deve-se entender como um feixe de elétrons pode interagir com a matéria e os fenômenos que resultam desta interação [121]:

Espalhamento Elástico: Esse tipo de interação modifica a trajetória do feixe de elétrons, mas não altera sua energia cinética, ou seja, na interação do elétron com o núcleo há conservação de momentum e energia. Esta interação é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento o qual

permite a formação da imagem na microscopia eletrônica de varredura.

Espalhamento Inelástico: Neste caso ocorre a transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra. Esse evento leva à geração de elétrons secundários, elétrons Auger, raios-X característicos e de bremsstrahlung (contínuo) [121].

Como resultado dessa interação, elétrons de várias camadas dos átomos da amostra poderão ser liberados e/ou excitados de certo volume de interação (pêra de interação), como mostra a Figura 10. Sendo que a profundidade de penetração dos elétrons dependerá da composição do material e esta por sua vez, influenciará tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico. Este último em particular, responsável pela redução de velocidade, dos elétrons incidentes, será mais intenso para materiais com elevado número atômico (Z) do que para materiais com baixo Z [122].

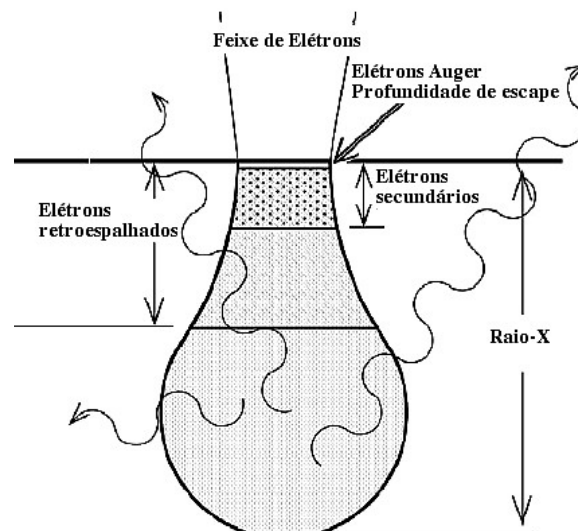


Figura 10: Volume de interação de um feixe de elétrons.

Como já foi dito, da interação do feixe de elétrons (elásticas - inelásticas) com a amostra, o elétron incidente pode tornar-se um elétron retroespalhado, e também ocorrendo ionização juntamente devido a esse processo. Esses elétrons produzidos são oriundos de uma profundidade próxima à superfície da amostra, sendo chamados de elétrons secundários. Quando um átomo excitado retorna ao seu estado fundamental pode também perder um elétron da camada mais externa, o qual é chamado de elétron *Auger*.

Outra forma de o átomo preencher a vacância em uma de suas camadas é capturando um elétron de uma camada de maior energia, seguido de um relaxamento onde esse elétron salta para uma camada de menor energia. Este processo que realmente é relevante na microanálise por EDS, já que nestes relaxamentos há a emissão de quanta de raios-X característicos, os quais são relativos às

transições dos níveis de energia do átomo da amostra em estudo.

Especificamente, os processos ocorrem quando lacunas em camadas mais internas do átomo (camada K, por exemplo) são geradas devido à interação com elétrons de alta energia. Esses elétrons perdem suas energias que são transferidas para elétrons ejetados. As vacâncias deixadas na camada K são então preenchidas por elétrons de outra camada (camada L), e os excessos de energia são liberados na forma de raios-X. A quantidade de energia em cada camada varia de maneira discreta com o número atômico, e mesmo quando o número atômico muda somente de uma unidade, a diferença de energia entre as camadas varia significativamente [122].

A Figura 11 mostra o diagrama de níveis de energia e a formação de raios-X de acordo com a respectiva camada envolvida. As letras α , β , γ , correspondem à ordem de intensidade dos raios-X oriundos de uma determinada camada excitada. É importante observar que a energia dos raios-X característicos é sempre menor que a energia crítica de ionização. Isto ocorre porque a ionização do átomo acontece pela retirada do elétron de uma camada interna do átomo, enquanto que os raios-X característicos são formados pela transição entre as camadas [122].

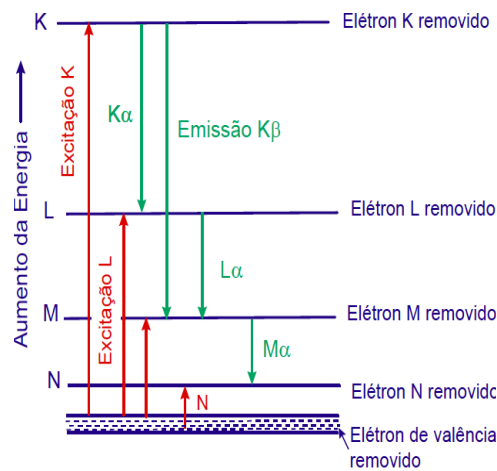


Figura 11: Diagrama de níveis de energia para raios-X.

Entretanto, a emissão não é restrita a esse espectro característico. Adicionalmente há a emissão de um espectro contínuo de fundo (Bremsstrahlung). Para que esta emissão ocorra, é necessário que haja uma interação do feixe de elétrons com o campo Coulombiano do núcleo do átomo da amostra. Quanto mais próximo do núcleo atômico o feixe de elétrons chega, maior será a interação com o campo Coulombiano do átomo e maior será a energia perdida pelo feixe. O resultado é a emissão de um fóton de raio-X mais energético e que será contínuo para energias mais baixas.

Em se tratando especificamente da técnica de EDS, esta possui uma vantagem de ser não-destrutiva e de elevada precisão, permitindo, na prática, determinar a composição de quantidades de

até 1-2% dos elementos presentes na amostra, num volume mínimo de interação com até 1 μm de diâmetro [122]. Entretanto, quando os elementos estão presentes em quantidades pequenas, erros de interpretação podem ocorrer em consequência de interferências, artefatos e multiplicidade das raias espectrais para cada elemento. O espectro obtido consiste dos picos característicos e do contínuo (*background*), o qual fornece a tensão de aceleração do microscópio. Para que se possam identificar os elementos dos diversos picos, comparam-se as energias desses picos com as energias dos elementos da tabela periódica.

As microanálises de EDS foram feitas em um Focused Ion Beam (FIB – JIB 4500 – multi beam system JEOL), equipado com um canhão de íons de gálio e canhão de elétrons (MEV) com filamento de LaB_6 (hexaboreto de lantânio). O equipamento também possui um detector de elétrons secundários e retroespalhados. Na configuração para EDS, o FIB trabalha com um detector *ultra dry silicon drift detector (SDD) Peltier cooled* (Thermo Scientific), sendo utilizada uma energia de 20 keV. Antes de serem realizadas as medidas, foi depositado um filme de carbono sobre as amostras para evitar o carregamento de carga elétrica nas mesmas.

3.8 Caracterizações por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Este tipo de microscopia permite caracterizar mudanças topográficas através da interação de uma sonda com os átomos da superfície da amostra. A técnica apresenta um elevado grau de resolução e ainda apresenta a vantagem de não requerer métodos específicos para a preparação de amostra, como metalização (EDS) ou desbaste (Microscopia Eletrônica de Transmissão).

O Microscópio de Força Atômica pertence à família dos Microscópios de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) e foi desenvolvido em 1986 por G. Binnig, Gerber e Quate [123]. Os SPMs são grupos de instrumentos compostos basicamente por uma sonda (sensor), que é anexada a uma haste (cantilever), a qual varre a superfície de uma amostra permitindo gerar imagens da topografia da mesma.

Na varredura feita por AFM, rugosidades causam variações na força de interação entre a sonda e a superfície. Ao tentar manter a distância do sistema com respeito à superfície constante, o cantilever se dobra e essa deformação é registrada através de um laser, cuja luz refletida sobre o cantilever é direcionada a um fotodetector de quatro quadrantes. Este, por sua vez, fornece as informações de localização aos sistemas de alinhamento e controle, possibilitando a correção de posição do cantilever de modo a manter as condições de varredura, e permitir a obtenção das imagens [123], como mostra a Figura 12.

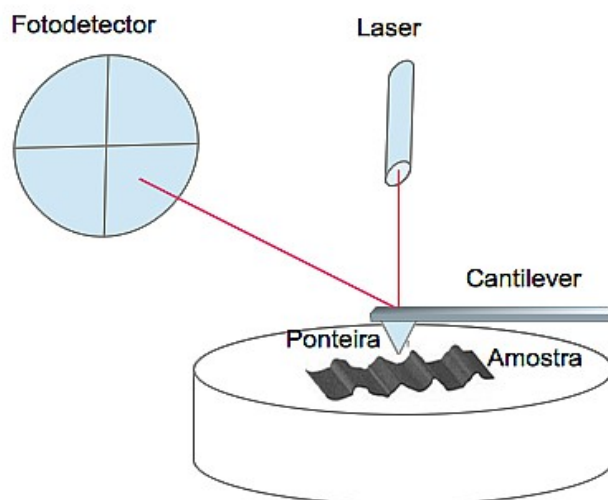


Figura 12: Esquema AFM.

Dependendo da distância entre a sonda e a amostra, a interação resultante pode ser atrativa ou repulsiva, e a partir dessas forças envolvidas se definem os modos de operação do AFM, os quais são: **modo contato**, **modo não-contato** e **modo intermitente (modo *tapping*)**.

No modo contato, a ponteira e a amostra se encontram muito próximas, na faixa de distâncias interatômicas, e num regime de forças repulsivo. Em modo não-contato, a ponteira oscila muito próxima à superfície da amostra, mas sem tocá-la e, portanto, há somente forças de interação de longo alcance entre a ponteira e os átomos. O princípio de funcionamento do modo *tapping* é similar ao não-contato, o cantiléver vibra por intermédio de um sistema piezoelétrico próximo à sua frequência de ressonância. O cantiléver, juntamente com a sonda, são colocados bem próximos à amostra até que o deslocamento contínuo e controlado do piezoelétrico faça com que a agulha toque levemente a amostra. Quando comparado com o modo não-contato, a mesma torna-se mais efetiva por realizar imagens de grandes áreas que podem incluir maiores variações na topografia da amostra.

Nesse trabalho, as imagens foram obtidas com um microscópio DI SPM IIIa, Digital Instruments no modo *tapping*, com área de $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$ e resolução de 4 nm. As representações 2D das imagens bem como o a determinação do tamanho das nanopartículas nas amostras, foram feitas com uso do software *WSxM 5.0 Develop 2.2*.

3.9 Espectrometria por Emissão de Íons Secundários por Tempo de Voo (ToF-SIMS)

Na espectroscopia por SIMS, pode-se determinar a composição de uma amostra em profundidade com melhor precisão, se comparada às técnicas que também utilizam de feixe de íons

como o RBS, por exemplo. A técnica se baseia no bombardeio de um alvo com um feixe de íons primários. O efeito causado por esses íons incidentes é a transferência de energia para os átomos da amostra através de um processo de colisões em cascata.

Algumas colisões retornam à superfície e resultam na emissão de átomos ou clusters (desbaste da amostra), alguns dos quais são ionizados enquanto deixam a superfície da amostra, sendo analisados posteriormente por um espectrômetro de massa. Esse espectrômetro permite a medida de concentrações atômicas com grande precisão [124] [125].

Há dois modos de operação da técnica, o modo estático, o qual permite a caracterização elementar e molecular da camada mais superficial da amostra; e o modo dinâmico, o qual utilizado nesse trabalho e que fornece o perfil em profundidade da composição da amostra que se deseja analisar. A sensibilidade da técnica é afetada pela taxa de produção de íons secundários bem como pelas características estruturais da amostra (amorfa, cristalina, com átomos mais pesados). Na Figura 13 se apresenta o esquema da técnica.

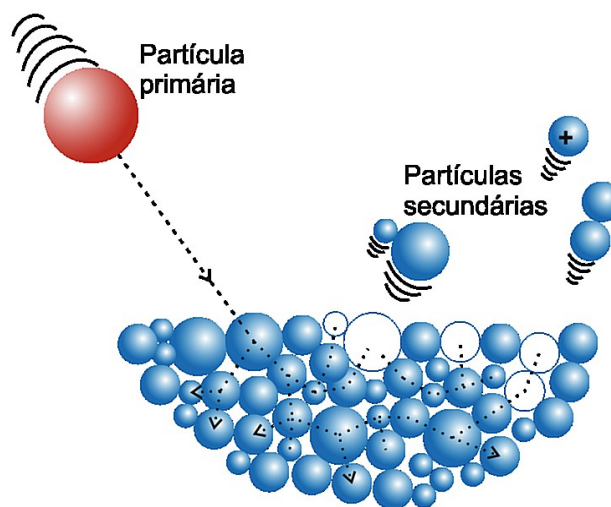


Figura 13: Esquema de medida SIMS.

Os feixes de íons primários mais utilizados são O^{2+} , O^+ , Ar^+ , Cs^+ e Ga^+ , com energias entre 1 e 30 keV. O tipo de feixe primário utilizado também influenciará na análise da amostra, pois cada espécie de íon proporcionará taxas de desbaste diferentes, as quais podem variar entre 0,5 a 5 nm/s. A resolução em profundidade dependerá ainda de fatores como: a rugosidade da cratera deixada pelo feixe incidente e a profundidade absoluta do desbaste.

Na análise quantitativa são gerados fatores de sensibilidade relativa para os elementos de interesse na amostra usando a equação que se segue [125]:

$$C_E = RSF \frac{I_E}{I_M} \quad (3.24)$$

Os termos C_E e I_E são respectivamente, a concentração e a intensidade dos íons secundários do elemento de interesse; já I_M é a intensidade dos íons secundários do substrato e o RSF é o fator de sensibilidade relativa, o qual tem dimensão de concentração e é função do elemento de interesse, assim como da própria amostra.

Já a escala em profundidade é obtida em função do tempo. A conversão da escala de tempo em profundidade é feita usando um Perfilômetro, através de medidas na região onde foi feito o desbaste da amostra. Normalmente há dois tipos de Perfilômetros, um que analisa a topografia da superfície da amostra ao varrê-la com uma ponteira micrométrica que mantém um contato físico direto com a superfície, ou através da análise de interferência de um feixe de luz, neste caso sem contato físico com a superfície.

O ToF-SIMS é a combinação da técnica analítica de SIMS com um tipo especial de analisador de massa em conjunto com uma fonte de íons pulsada. A detecção em ToF-SIMS utiliza os chamados detectores de tempo de voo e são baseados no princípio de que os íons com mesma carga têm energias cinéticas iguais, e sua velocidade será inversamente proporcional à raiz quadrada da sua massa. Então se dois íons com mesma carga, mas com massas diferentes, são acelerados através de um campo elétrico com potencial constante e suas velocidades serão dependentes de suas massas sendo assim, eles atingirão o detector com “tempos de voo” diferentes. Assim, por exemplo, o íon com menor massa atingirá o detector primeiro, enquanto que o de maior massa levará mais tempo para chegar ao detector [126].

Portanto, uma das características mais importantes dos analisadores ToF é a detecção de íons em paralelo. Como os íons de diferentes massas chegam ao detector sequencialmente, é possível detectar todas as massas dos íons que são emitidas pela amostra [127] [128]. Sendo assim, o analisador ToF-SIMS tem uma sensibilidade extremamente alta comparada com outros sistemas de análise.

As medidas de ToF-SIMS foram realizadas por Marc Villerot no CEA-LETI utilizando um Ion TOF TOF-SIMS V equipado com um feixe de metal líquido de Bi^+ (LMIG). O equipamento foi operando com corrente pulsada em torno de 1 pA e energia de 25 keV em ciclos de tempo de 60 μs . Para a análise do perfil em profundidade foi utilizado um feixe de íons primários de Cs^+ com energia de 2 keV. As análises foram feitas em duas amostras gêmeas de 120 minutos de troca iônica, uma envelhecida por um período de 6 meses e outra protegida num dessecador.

3.10 Caracterizações por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A técnica permite a caracterização morfológica, microestrutural e cristalográfica de materiais através da interação de um feixe de elétrons com a amostra enquanto este feixe a atravessa. O feixe de elétrons pode ser gerado tanto por fontes do tipo filamento de emissão termiônica (tungstênio, hexaboreto de lantânio LaB_6), quanto por emissão de campo, onde há aplicação de um elevado potencial elétrico entre a fonte e o ânodo [129].

Os elétrons acelerados podem atingir a ordem de centenas de kV em uma atmosfera com pressão entre 10^{-3} a 10^{-10} mbar. Dessa interação há a formação de uma imagem que pode ser focada e ampliada em um filme fotográfico, câmera CCD ou tela de observação. Os alinhamentos são muito semelhantes aos microscópios ópticos, mas agora são feitos através de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade e colimação do feixe eletrônico, conforme mostra a Figura 14.

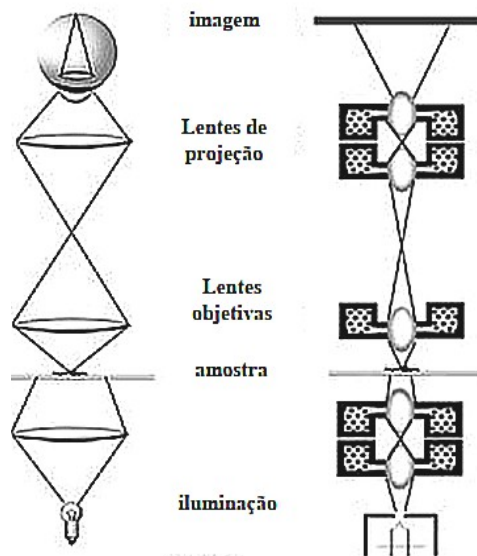


Figura 14: Esquemático do microscópio de transmissão.

Uma das principais vantagens dessa microscopia é fornecer grande poder de resolução nas imagens, oriundo do pequeno comprimento de onda equivalente dos elétrons, quando comparado a outras fontes de radiação como a luz, por exemplo. Este comprimento de onda equivalente e, portanto, a resolução do microscópio, dependerá tanto da fonte utilizada, quanto da tensão de operação. Teoricamente, um feixe de elétrons com tensão de aceleração de 200 keV, possui um comprimento de onda equivalente de 0,00251 nm. Uma particularidade que também torna a caracterização por TEM extremamente interessante é a possibilidade de obter imagens, padrões de

difração e outras técnicas de análise espectroscópicas no mesmo equipamento, como por exemplo, o EDS.

Os processos de espalhamento (elásticos e inelásticos), os quais já foram descritos na **seção 3.7** para EDS, fornecem as informações sobre o material que se deseja estudar no TEM. A formação de imagem por exemplo, será dependente desses processos de espalhamento e, portanto, a composição, espessura, cristalinidade e orientação cristalina, podem alterar esses processos na amostra.

O TEM pode ser operado basicamente em dois modos: obtenção de imagem, o qual possibilita análises estruturais e morfológicas; e na obtenção dos padrões de difração dos elétrons, utilizada na avaliação de fases cristalinas, tais como monocristais, policristais e materiais amorfos. As mudanças de amplitude e fase que o feixe de elétrons sofre ao atravessar a amostra definem o que se chama de *contraste*, o qual na maioria dos casos contribuirá para a formação das imagens. Os tipos de contraste são definidos como:

Contraste de massa/espessura: regiões mais espessas, ou que possuam elementos mais pesados, têm uma maior probabilidade de espalhar mais elétrons, pois no caminho do feixe haverá uma maior densidade de centros espalhadores. Neste caso, através da abertura da objetiva, é possível selecionar apenas elétrons não espalhados. Logo serão obtidas imagens, nas quais as regiões mais escuras que correspondem às regiões da amostra em que ocorreu o maior número de espalhamentos.

Contraste de difração: este ocorre quando quando regiões específicas da amostra apresentam a condição de difração. Novamente, a objetiva irá bloquear os feixes difratados (imagem de campo claro), e portanto, surgirão regiões de contraste mais escuro, pois espalham elétrons de regiões que não apresentam difração.

Contraste de fase: provém da interferência de ondas espalhadas pelo potencial médio da matriz (contraste de fase em baixa resolução) ou por átomos individuais (contraste de fase em alta resolução). As variações de espessura, de densidade eletrônica ou de potencial de campo cristalino provocam diferenças de fase gerando as chamadas Franjas de Fresnel.

No presente trabalho, o objetivo principal foi na obtenção de imagens das amostras de vidro com íons de prata, o qual foi realizado através da passagem do feixe de elétrons através de uma lâmina fina deste sólido amorfo. Neste caso, há ocorrência de espalhamento dos elétrons em praticamente todas as direções, sendo mais intenso quanto mais denso for o material, mais ou menos espessa for a amostra e maior for o número atômico do constituintes da amostra.

As caracterizações mencionadas foram realizadas em um microscópio JEOL JEM 2010, na amostra de troca iônica de 120 min., a qual foi monitorada seu processo de envelhecimento durante 9 meses com medidas de linhas M no CEA-LETI. A amostra foi preparada seguindo a geometria cross-section [129]. Ao final do processo um furo no centro da amostra é feito através de desbaste iônico, onde a área de interesse a ser analisada está na borda desse furo. Sendo a amostra dielétrica, uma fina camada de carbono também foi depositada, para evitar carregamentos. Análises de EDS também foram feitas no TEM, de modo a comprovar a migração de prata na interface superficial da amostra.

3.11 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica é baseada no fenômeno de espalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering*) e se constitui em um dos métodos nucleares-espectroscópicos mais utilizados na análise de materiais. Mais especificamente na determinação da composição ou do perfil de concentração de elementos químicos em profundidade do material estudado.

O princípio físico se fundamenta nas colisões entre os íons incidentes de um feixe monoenergético e colimado de partículas *alfa* (${}^4\text{He}^+$), contra os átomos do material alvo que se deseja analisar. Quando o feixe de íons interage com o alvo, alguns desses íons sofrem colisão com o núcleo dos átomos da amostra e são eventualmente retroespalhados, tornando possível sua detecção e determinação de sua energia. Na Figura 15 é mostrado o esquema usado na medida de RBS [130].

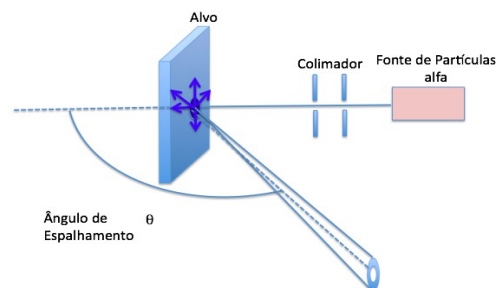


Figura 15: Esquema da medida de RBS.

A interação pode ser descrita como uma colisão elástica, pois a energia do íon incidente é muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo e, portanto, não sendo suficiente para originar processos nucleares. Sendo assim, pode-se analisar o espalhamento como uma colisão clássica entre dois corpos. Em uma colisão elástica a conservação de energia e o momentum linear permitem determinar a razão entre a energia da partícula espalhada, E_1 e sua energia inicial E_0 . Essa razão é

denominada de fator cinemático como se segue.

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[M_1 \cos \theta \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (3.25)$$

Na equação (3.25), M_1 e M_2 são as massas da partícula incidente e do átomo do alvo, respectivamente e θ é o ângulo de espalhamento. Como é conhecida a energia da partícula incidente, o valor de K é determinado experimentalmente a partir da energia das partículas retroespalhadas. A taxa de redução de energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo.

O poder de discriminar o sinal de dois átomos, numa mesma amostra com pequena diferença de massas, é determinado pela capacidade do sistema analítico de resolver pequenas diferenças de energia das partículas espalhadas, ou seja, da resolução do detector e da eletrônica de detecção. A probabilidade de que ocorram colisões e, além disso, que após estas colisões, as partículas sejam espalhadas no ângulo onde se encontra o detector é dada pela *seção de choque diferencial*. O cálculo desta seção de choque para pequenos ângulos é feito a partir da interação Coulombiana para cargas nucleares, que é dada pela equação de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \left(\frac{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2}} \right)^2 \quad (3.26)$$

Sendo Z_1 e Z_2 os números atômicos da partícula incidente e do átomo alvo, respectivamente. Vê-se que o primeiro termo da equação é dominante no processo, e que a seção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia. Para energias muito elevadas, a equação 3.26 deixa de ser válida, em virtude da possibilidade de ocorrência de processos nucleares.

Quando uma partícula incidente penetra um material, esta perderá energia interagindo com os átomos da amostra. A quantidade de energia perdida ΔE por unidade de comprimento Δx é denominada *poder de freamento*, o qual dependerá essencialmente da velocidade do projétil, bem como da densidade e da composição da amostra., sendo que a energia incidente do feixe pode ser escrita como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \Delta E / \Delta x \equiv \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.27)$$

O fato das energias usadas no espectro de RBS, para íons ${}^4\text{He}^+$ serem acima de 1MeV, faz com que a principal perda de energia seja devido às colisões inelásticas. Apesar de ser um fenômeno quântico e discreto, o grande número de eventos que ocorrem no freamento eletrônico de um íon permite uma tratamento macroscópico, como se este fosse contínuo.

Um projétil que atravessa dois alvos com mesmo número de átomos por unidade de área, mas com densidades volumétricas diferentes, acabará perdendo a mesma quantidade de energia. Esta perda de energia pode ser expressa na forma diferencial, dE/dx (eV/Å). Portanto, para uma partícula que incide em uma amostra com energia E_0 , esta atingirá uma profundidade x com uma certa energia E dada por:

$$E = E_0 - \int_0^{x/\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} dx \quad (3.28)$$

onde θ_1 é o ângulo da trajetória da partícula incidente com a normal à superfície.

A energia da partícula após a colisão será KE , onde no seu trajeto em direção à superfície também perderá parte desta energia, como se segue:

$$E_1 = KE - \int_0^{x/\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} dx \quad (3.29)$$

agora, θ_2 é ângulo entre a trajetória de saída do material e a normal à superfície.

Considerando que as partículas são retroespalhadas próximo à superfície da amostra, estas portanto, sofrem menor perda de energia devido às colisões com os constituintes de dentro da amostra. Nesse caso, a energia será constante e igual ao valor correspondente a E_0 . Essa aproximação é chamada de ***aproximação de superfície***, e a energia do projétil que atravessa uma espessura x da amostra será:

$$E = E_0 - \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} x \quad (3.30)$$

No lugar de dE/dx é comum se utilizar a *seção de choque de freamento* por átomo, dada como:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} \quad (3.31)$$

Portanto, a diferença de energia total entre os íons retroespalhados na superfície e em um determinado volume da amostra, permite encontrar uma espessura a partir das equações descritas a seguir:

$$E_0 - E = \Delta E_{entrada} = \frac{x}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (3.32)$$

$$KE - E_1 = \Delta E_{saida} = \frac{x}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (3.33)$$

Na Figura 18 são ilustradas a entrada e a saída do projétil na amostra a ser estudada. A profundidade em que uma determinada colisão ocorreu também é possível de ser obtida, permitindo que se faça uma escala de profundidade com base nas energias das partículas retroespalhadas.

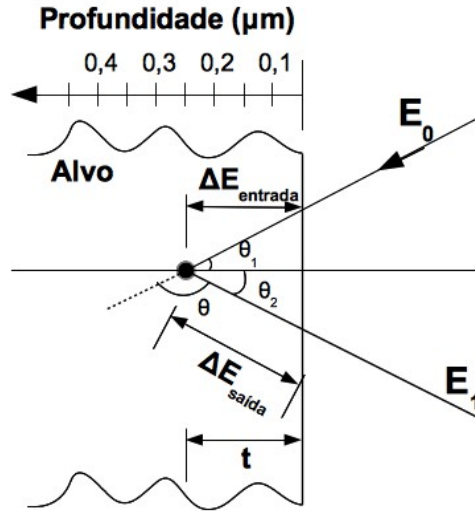


Figura 16: Perdas de energia na dispersão de um feixe de partículas em uma profundidade.

A energia das partículas E_1 ao abandonarem o material será $KE - \Delta E_{saída}$, portanto:

$$E_1 = KE - \Delta E_{saída} = K(E_1 - \Delta_{entrada}) - \Delta_{saída} \quad (3.34)$$

Então, a diferença de energias, entre as partículas na superfície do material e a uma certa profundidade x , será dada por:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = K(\Delta E_{entrada} + \Delta E_{saída}) \quad (3.35)$$

Substituindo as equações (3.32) e (3.33) em (3.35), e introduzindo a seção de choque de freamento, qualquer diferença de energia ΔE pode ser convertida em uma espessura x :

$$\Delta E = Nx \left(\frac{K}{\cos \theta_1} \varepsilon(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \varepsilon(KE_0) \right) \quad (3.36)$$

$$= Nx[\varepsilon] \quad (3.37)$$

$$= [S]x \quad (3.38)$$

sendo $[\varepsilon]$ o fator de choque de freamento e $[S]$ o fator de perda de energia.

A equação (3.36) sugere a possibilidade de aumentar a resolução em profundidade inclinando a amostra em relação à direção do feixe de incidência. A resolução em profundidade está relacionada

com a espessura mínima para qual a técnica tem sensibilidade para detectar alterações na composição da amostra, sendo dada por:

$$\delta x = \frac{\delta E}{[S]} \quad (3.39)$$

sendo δE a dispersão de energia das partículas *que* foram retroespalhadas a uma profundidade t . Próximo a superfície, esse termo é dominado pela resolução em energia do sistema de detecção (eletrônica + detector), que é da ordem de 15 keV.

Quando é utilizado esse tipo de geometria com a amostra inclinada, aumenta-se o trajeto das partículas que atravessam o material e ao mesmo tempo a perda de energia sofrida pelas mesmas. O incremento na perda de energia no trajeto tem como consequência o alargamento do sinal do elemento que se deseja analisar, sendo possível portanto, separá-lo do resto do espectro. Adicionalmente, como δE aumenta rapidamente com a profundidade, a otimização da resolução em profundidade é obtida apenas para regiões próximas a superfícies.

Neste trabalho, as medidas de RBS foram realizadas utilizando o íon ${}^4\text{He}^+$ e seu poder de freamento nas amostras foi calculado utilizando o software SRIM. Como as amostras caracterizadas são dielétricas, todas elas foram submetidas a uma deposição de carbono para evitar o acúmulo de cargas na superfície das mesmas, o que atrapalharia a obtenção dos espectros de RBS. O tamanho do feixe (diâmetro) incidente nas amostras foi de 1,5 mm e utilizado dois detectores posicionados à 165° . Nas medidas, a calibração foi feita utilizando um filme fino de ouro e análise da amostra de vidro puro foi feita utilizando o software SIMNRA. Além disso, a aproximação de energia de superfície foi utilizada para se obter uma escala de profundidade para as amostras Padrão, Envelhecida (nove meses) e Limpa.

As medidas inicialmente foram realizadas com uma energia de 2,5 MeV e posteriormente foram otimizadas para energia de 1,2 MeV. Pois o objetivo era distinguir com melhor resolução a camada de prata formada na superfície da amostra.

Além disso, as medidas foram realizadas com a amostra inclinada em um ângulo de 60° em relação ao feixe incidente, buscando assim, obter uma melhor resolução em profundidade da camada superficial de prata. Para essa inclinação, o caminho que as partículas percorrem na amostra aumenta por um fator de 2.

3.12 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio-X (XPS)

É uma técnica de espectroscopia atômica no qual é possível a obtenção de informações sobre a

região superficial de um material. Essa técnica, também conhecida como espectroscopia eletrônica para análise química (*ESCA*), consiste em incidir um feixe de raios-X monoenergético de alta energia sobre a amostra. Os fótons que interagem com os átomos na superfície do material promovem a ejeção de elétrons dos orbitais mais internos, sendo estes detectados por espectrômetro que possui um alta resolução em energia [131], como mostra a Figura 17.

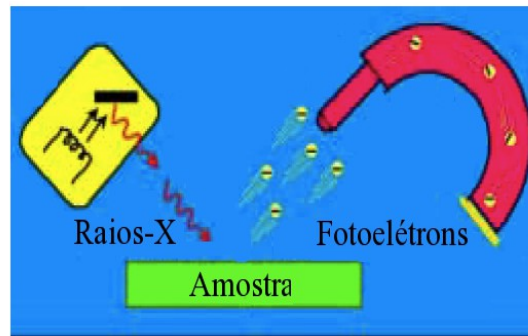


Figura 17: Diagrama de medida da técnica de XPS.

Portanto, o Efeito Fotoelétrico domina o processo e pode ser explicado pelo diagrama de níveis de energia. Desde que a energia de ligação dos níveis de energia em sólidos seja convencionalmente medida com respeito ao nível de Fermi em sólidos, a equação para o efeito fotoelétrico leva em conta a função trabalho pode ser escrita como [131]:

$$KE = h\nu - EB - \phi_{sp} \quad (3.40)$$

onde, KE é a energia cinética, h é a constante de Plank, ν é a frequência, $h\nu$ é a energia do fóton, EB é a energia de ligação e ϕ_{sp} é a função trabalho do espectrômetro.

O balanço de energia envolvido nas interações do feixe de raio-X com a estrutura eletrônica da amostra promovem as transições, resultando na ejeção de um fotoelétron, como mostra a Figura 18. Na técnica, os raios-X mais frequentemente utilizados são Mg K α (1253,6 eV) ou Al K α (1486,6 eV), e a penetração desses fótons no material é limitada na ordem de 1 a 10 μm [132].

A energia de ligação pode ser considerada como uma energia de ionização do átomo para uma camada envolvida em particular, e é determinada pela diferença entre as energias totais do átomo no estado inicial e o íon no estado final, o qual é aproximadamente igual à energia do elétron orbital de Hartree-Fock [131]. Além disso, um aspecto mais importante para o presente trabalho, é que esta energia está diretamente ligada à composição química da amostra, fazendo com que a técnica de XPS possa ser empregada no estudo de estados de oxidação de elementos, permitindo a investigação da presença de ligantes e grupos funcionais, assim como o caráter das ligações (iônicas

e covalentes) associado à superfície da amostra.



Figura 18: Diagrama de níveis de energia em transições XPS.

O equipamento utilizado nas medidas de XPS foi um OMICRON com fonte de Al K α e comprimento de onda de 1486,6 eV.

3.13 SERS

As medidas de Raman foram realizadas numa molécula de prova, Rodamina 6G (Rh6G), a qual foi diluída em metanol, solução com concentração de 45 μ M. Para confirmar a hipótese de amplificação do sinal de Raman, as amostras foram imersas nesta solução para que as moléculas de Rh6G fossem adsorvidas em sua superfície. Para realização das medidas foi utilizado um espectrômetro Horiba Jobin HR320, conectado a um microscópio Olympus. A fonte de excitação foi de um laser de HeNe (comprimento de onda de 632,8 nm) com o foco do feixe de aproximadamente 2 μ m. O espalhamento de luz foi coletado na geometria de retroespalhamento e filtrado por um filtro Super-Notch Plus filter (HSNF 633-1.0, Kaiser Optical Systems, Inc). O tempo de integração para todas as medidas foi de 20s.

Para melhor efeito de comparação, três amostras diferentes foram testadas: vidro normal, a mesma amostra de 120min de troca iônica envelhecida por 35 dias e finalmente numa amostra similar tratada termicamente por 80 °C por 20min num prato quente. Particularmente, este tratamento térmico causa a redução do óxido de prata, formado no envelhecimento da amostra, em prata metálica, o que, teoricamente, deve por sua vez aumentar o sinal Raman.

3.14 Fabricação de uma Rede de Difração Holográfica

A rede de difração holográfica foi fabricada criando-se um padrão de interferência de luz na forma de linhas paralelas claras e escuras, através de um bi-prisma de Fresnel de vidro BK7. O biprisma foi iluminado por um laser de Nd:YAG Q-Switched – QUANTEL (YG780), o qual foi operando no regime de pulso único, com comprimento de onda de 355 nm e cintura de feixe de 10 mm. Este padrão de interferência foi projetado sobre a superfície de uma amostra de 120min e envelhecida por 35 dias, como é mostrado na Figura 19.

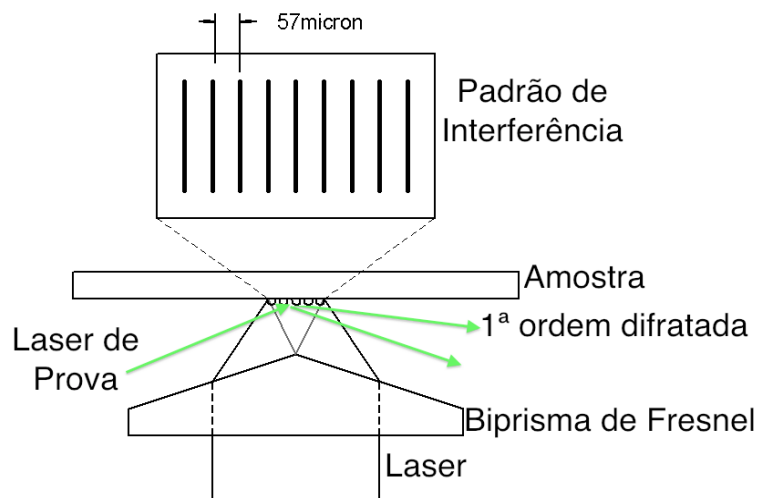


Figura 19: Montagem utilizada para a fabricação e monitoramento de uma rede de difração na superfície de uma amostra envelhecida.

Este processo de formação da rede foi monitorado em tempo real por um laser de prova contínuo ($\lambda = 532$ nm e 35 mW de potência), através da medição da intensidade de sua primeira ordem difratada em reflexão usando um fotodiodo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

De modo a facilitar a visualização dos resultados, as amostras produzidas por troca iônica foram chamadas de **Padrão**, as amostras que sofreram envelhecimento de **Envelhecida** (05, 30, 120min), e as amostras que passaram pelo processo de remoção da camada formada em suas superfícies de **Limpa**.

4.1 Modos dos Guias de Onda

Para demonstrar que o processo de troca iônica produziu guias de onda, foram realizadas medidas simples de acoplamento de luz via prisma para a observação do número de modos acoplados nos guias. Na Figura 20 é mostrada a foto da reflexão total da luz (laser HeNe) proveniente da face plana do prisma (interface prisma-ar) relativo à amostra Padrão (120 minutos).

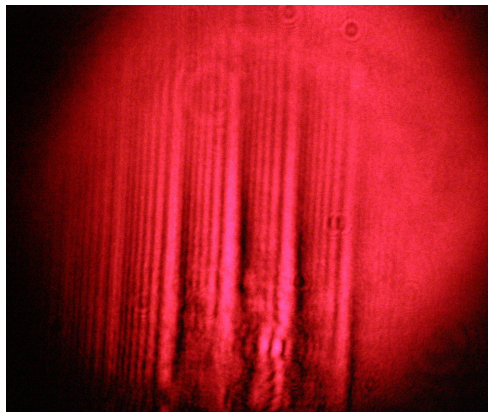


Figura 20: Linhas M da amostra Padrão de 120min de troca iônica.

Devido à interação da onda evanescente com o guia de ondas, ocorre a frustração de parte da reflexão total, correspondendo aos modos acoplados que se propagam confinados no guia de onda. Estes modos são visualizados na foto pelas linhas negras verticais mais largas, denominadas de linhas-m. A Tabela 2 mostra o número de modos acoplados visualizados em cada um dos guias de onda fabricados com tempos distintos de troca iônica.

Tabela 2: Número de modos guiados observados em relação ao tempo de troca iônica utilizado na fabricação das amostras

Tempo de Troca (min)	Número de Modos
5	2
30	4
120	8

4.2 Caracterizações por EDS

Através da observação por acoplamento por prisma, foi demonstrado que o processo de troca iônica resultou na formação de um guia de onda. Adicionalmente a essa observação, foram realizadas medidas por EDS para se determinar a composição do vidro utilizado e as mudanças sofridas pelo processo de troca iônica. Na Figura 21 são mostrados os espectros de raios-X característicos para o vidro puro e dopado com prata (amostras Padrão 5 e 120min), ambos os espectros das amostras Padrão foram normalizados através do pico do silício.

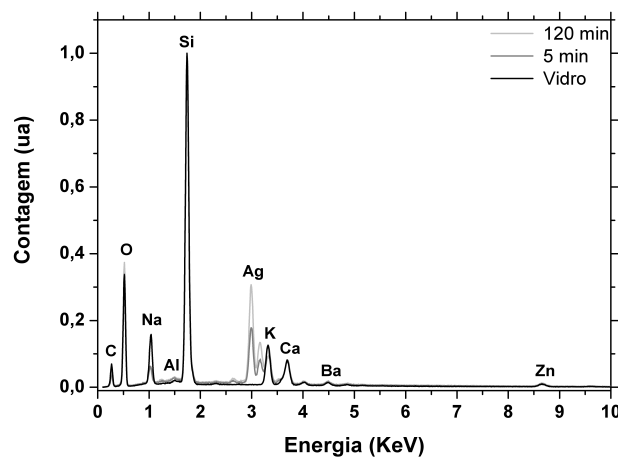


Figura 21: Espectro de EDS sobrepostos do vidro puro, e de dois guias de onda com tempos de fabricação distintos.

Verifica-se pelos espectros que após a troca iônica o pico de sódio reduziu significativamente seu valor. Pelo espectro, estimou-se que mais de 80% dos íons de sódio tenham sido substituídos por íons de prata. Comparando os diferentes tempos de troca, na amostra trocada por 120min, o pico da prata aumentou em cerca de 50% com respeito à amostra de 5 minutos. Entretanto, como neste caso não há padrões para quantificações dos elementos, não foi possível estimar o aumento percentual de prata na amostra.

Além disso, a técnica nessa configuração de medida, não permite uma distinção entre as composições das regiões superficiais das amostras, já que o volume de interação do feixe de elétrons é de uma região mais profunda. Portanto, os resultados para as amostras envelhecidas serão similares aos das amostras Padrão e por esse motivo não foram mostrados.

4.3 Envelhecimento

O envelhecimento dos guias de onda fabricados (amostras Padrão) foi realizado em temperatura ambiente, onde as amostras foram deixadas expostas ao ar ambiente. A Figura 22 mostra uma foto

comparativa das mudanças de coloração para cada uma das amostras envelhecidas após 35 dias (05, 30 e 120min). Na mesma figura, também são mostradas as regiões nas quais a camada formada foi removida através de uma limpeza mecânica com algodão e água destilada, chamada na figura de **região limpa**.

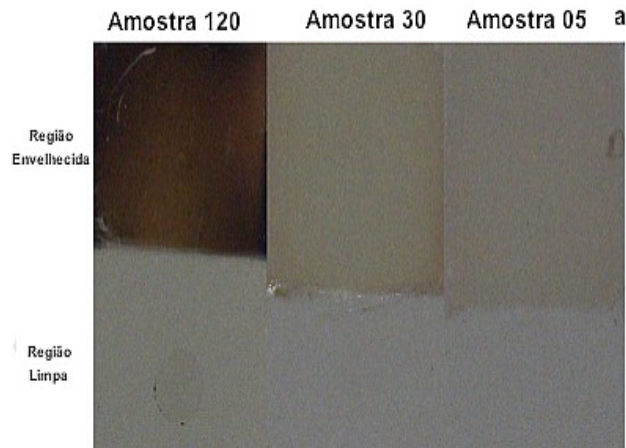


Figura 22: Foto do envelhecimento das amostras de 5, 30 e 120min de troca iônica (Região Envelhecida) e após a limpeza (Região Limpa).

Como é possível observar, essas regiões limpas se tornam novamente transparentes, possuindo uma coloração similar às observadas nas amostras Padrão. A limpeza mecânica demonstra que o envelhecimento gera a formação de uma camada acima da superfície do guia de onda e de aderência relativamente baixa. A natureza dessa camada foi investigada por diversas técnicas como descritas a seguir. No entanto, as amostras gêmeas guardadas em baixa pressão num dessecador, ou seja, protegidas da atmosfera de ar e também da umidade, não apresentaram mudanças de coloração, mesmo após um período de 3 semanas de armazenamento.

Comparativamente, as amostras gêmeas foram armazenadas em um dessecador no qual foi feito um vácuo simples utilizando uma bomba mecânica, sendo que este foi renovado a cada 2 dias, aproximadamente. Mesmo nessas condições de armazenamento, onde ainda há certa penetração de ar no dessecador com o tempo, as amostras armazenadas por 3 semanas não apresentaram mudanças visíveis em suas colorações.

Adicionalmente, foram realizadas medidas de transmitância de luz nas duas amostras Padrão de 120min, sendo uma delas deixada exposta ao ar ambiente (Envelhecida) e sua respectiva gêmea armazenada no dessecador, ambas por um período de 3 semanas. Os resultados comparativos (Figura 23) mostram que as amostras Padrão são realmente gêmeas, possuindo espectros de transmitância idênticos. Ao se comparar a amostra armazenada no dessecador com a Padrão, observa-se uma mudança muito pequena em seu espectro, indicando um envelhecimento muito

leve, o qual é desprezível em vista do grande deslocamento observado na amostra envelhecida no mesmo período. Portanto, as amostra gêmeas armazenadas no dessecador podem ser utilizadas em testes comparativos com seus respectivos pares expostos ao ar.

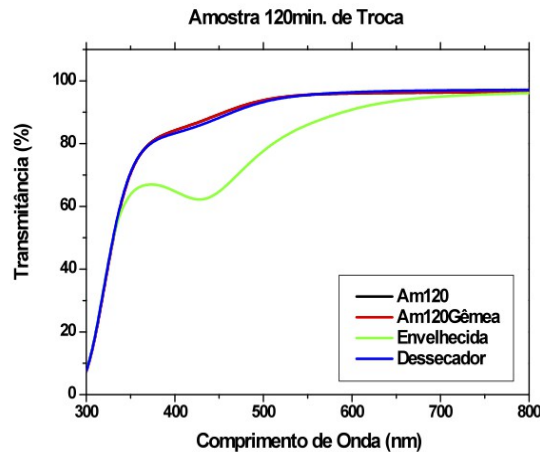


Figura 23: Medidas de transmitância de luz nas amostras Padrão gêmeas de 120min de troca, e após 3 semanas, uma delas armazenada em um dessecador e outra exposta ao ar ambiente.

A natureza da camada formada sobre o guia de ondas foi investigada por diversas técnicas, como é descrita a seguir.

4.4 Caracterizações por AFM

Com o objetivo de verificar mudanças na topologia do guia de onda devido ao envelhecimento, imagens de *AFM* foram feitas para as amostras Padrão, Envelhecida (35 dias de envelhecimento) e Limpa (amostras com 120min de troca), como são mostradas na Figura 24 (a), (b) e (c), respectivamente.

Um comparativo entre as imagens revela que houve mudanças significativas nas topologias das amostras. A amostra Envelhecida comparada à amostra Padrão apresenta estruturas com formas aproximadamente esféricas, tendo diâmetros em torno de 30 a 40 nm e formando uma camada contínua que recobre a superfície da amostra. Estas estruturas indicam que houve um processo de migração de algum tipo de íon do interior do vidro seguido de agregação sobre a superfície do guia de onda, sendo que este fenômeno ocorre em temperatura ambiente. Como este guia produzido com Ag^+ , e que esses íons se concentram próximo à sua superfície do guia, assim como mostra a coloração nas amostras (Figura 22), tudo isso sugere que estes íons estariam migrando e se aglomerando sobre a superfície do guia. Além disso, como a prata interage muito facilmente com oxigênio, estes aglomerados devem conter óxido de prata e não apenas nanopartículas de prata.

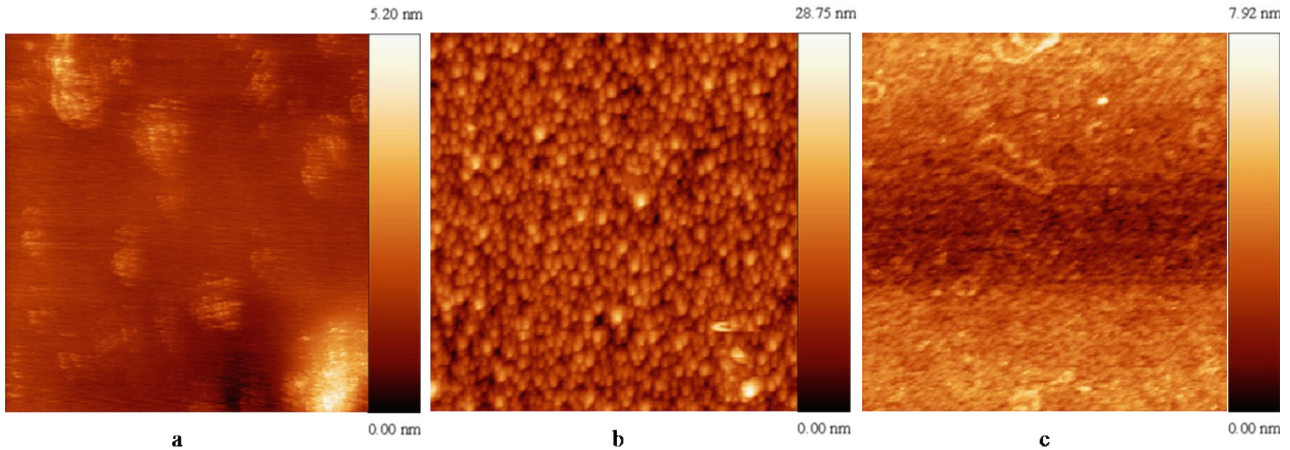


Figura 24: *Imagens de AFM da amostra 120min (2,0 x 2,0 μm): (a) amostra Padrão, (b) Envelhecida durante 35 dias, (c) Limpa.*

Quando a camada é removida, as estruturas desaparecem completamente e a superfície da amostra volta a ter um aspecto similar à da amostra Padrão, como mostra a Figura 24 (c). Para confirmar a natureza das estruturas formadas sobre a superfície do guia, a evolução do envelhecimento das amostras foi investigada primeiramente via duas técnicas ópticas (Espectrofotometria e Elipsometria Espectral), como descrito a seguir.

4.5 Absorbâncias

A evolução do envelhecimento foi monitorada através de medidas de espectrofotometria realizadas após 5, 10, 15, 20, 30 e 35 dias de interação com uma atmosfera de ar ambiente, sendo comparada às suas respectivas amostras Padrão e Limpa.

A Absorbância foi calculada seguindo a descrição dada na Seção 3.3, onde as absorbâncias intrínsecas do substrato de vidro são descontadas. Os espectros de Absorbância são mostrados nas Figuras 25 (a), (b) e (c) para as amostras 05, 30 e 120min, respectivamente. Em todos os espectros é observado um pico centrado em 315 nm (3,94 eV), o qual sofre um pequeno aumento em sua amplitude conforme ocorre o envelhecimento. Este pico é devido à prata na forma iônica (Ag^{2+}), como foi reportado por Lawless e colaboradores em seu trabalho sobre o estudo da redução e agregação de íons de prata em sílica coloidal, na qual eles mostraram a formação de Ag^{2+} na superfície das partículas de SiO_2 [133].

Entretanto, a modificação mais significativa nos espectros de absorbância devem-se às bandas apresentadas na região em torno de 450 nm (2,76 eV), as quais mostram aumento de sua amplitude com o envelhecimento, bem como um alargamento para região do vermelho. Al-Kuhali [134], trabalhou com caracterizações de filmes de óxido de prata produzidos por deposição térmica e

reportou uma grande absorção na região entre 400 e 496 nm (2,5 e 3,1 eV) similar às observadas em nossas medidas, sendo causada pela formação de Ag_2O .

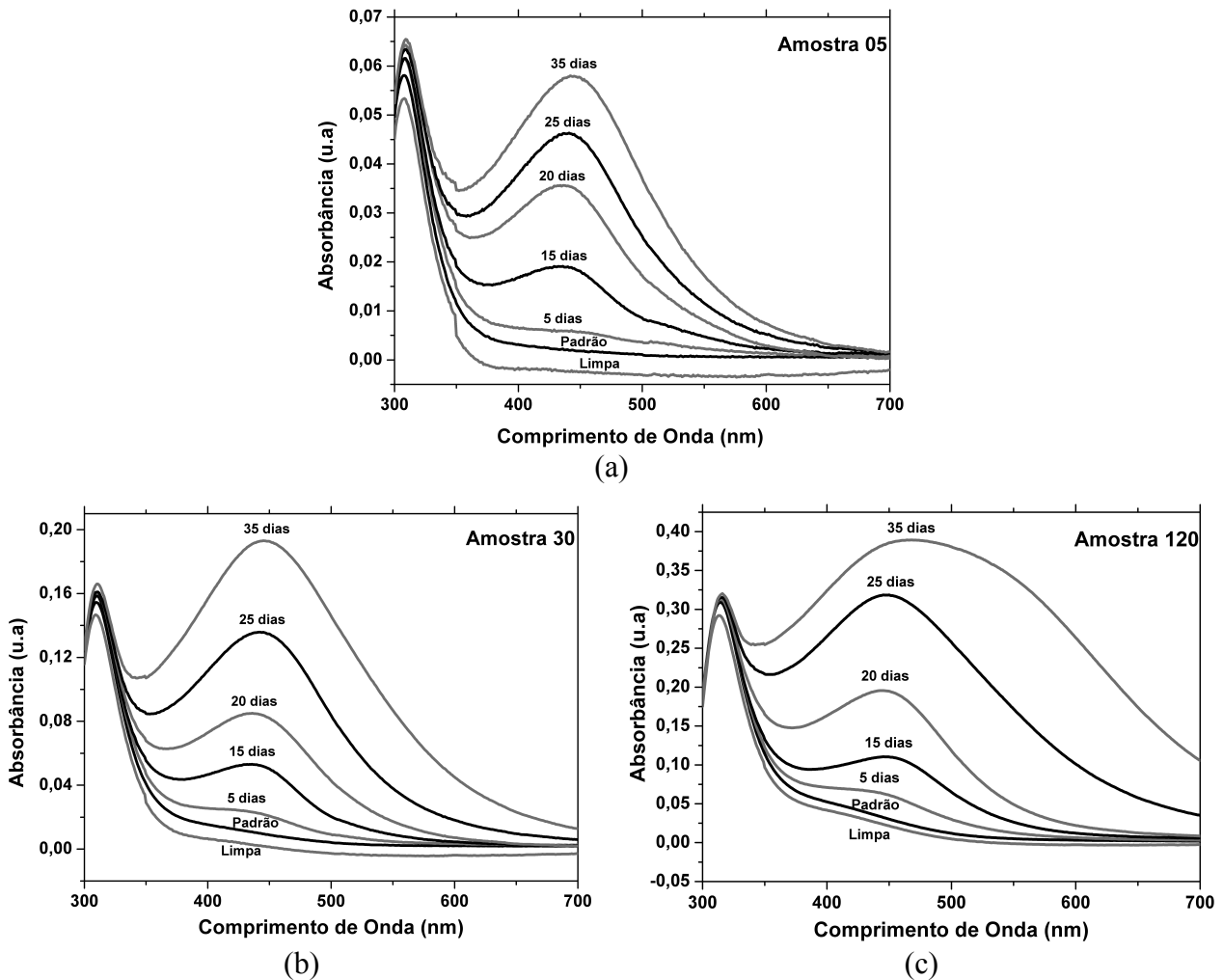


Figura 25: Evolução dos espectros de absorção para o envelhecimento em um período de 35 dias para a amostra 5 (a), amostra 30 (b) e amostra 120min (c).

No entanto, a banda observada pode ser atribuída, de fato, a uma combinação da ressonância de plasmon de superfície para a prata, localizada em torno de 410 nm [46] com a banda de absorção do Ag_2O puro, que é esperada na região de 550 nm [135]. Após a limpeza da superfície dos guias, a banda centrada em 450 nm desaparece inteiramente e os espectros apresentam formas similares ao de suas respectivas amostras Padrão, porém com menores amplitudes, indicando que as concentrações de prata nos guias diminuíram após a remoção da camada. Algumas conclusões podem ser tiradas dos resultados de Absorbância.

1 - Primeiro, há um processo de migração em temperatura ambiente dos íons de prata, o qual é responsável pela formação da camada vista na Figura 24. Um processo de envelhecimento semelhante, em escala temporal de alguns meses, também foi observado por Garcia e

colaboradores[45], que reportaram a acumulação de prata atômica na interface entre um filme sol-gel de prata e o substrato de sílica. Esse trabalho mostra que embora a mobilidade da prata seja baixa em temperatura ambiente, os átomos próximos à interface mostram um aumento de sua mobilidade.

Os resultados de absorvância comparativos entre amostras Padrão e Limpas reforçam este argumento, já que o espectro de todas as amostras limpas tem um deslocamento para amplitudes menores de absorvância, ou seja, há uma quantidade menor de prata nos guias após o processo de envelhecimento.

2 - A banda larga de absorção observada indica que há dois processos na formação da camada sobre o guia: formação de nanopartículas de prata na superfície, ao mesmo tempo em que há um processo de oxidação ocorrendo, formando óxido de prata na forma Ag_2O (forma mais estável) [53].

4.6 Elipsometria

O mesmo monitoramento foi realizado utilizando elipsometria espectral nas amostras durante os 35 dias de envelhecimento, assim como foram realizadas medidas em todas as amostras Padrão e Limpa. Primeiramente, foi feita uma medida no vidro soda-lime e sua curva de dispersão foi calculada diretamente pelo software de análise que acompanha o elipsômetro, considerando que neste caso, o vidro se comporta como um material *bulk*, o qual apresenta soluções analíticas para $n(\lambda)$ e $k(\lambda)$ [136]. Os resultados são apresentados na Figura 26 (a).

O processo de troca iônica, seguindo da difusão de íons Ag^+ dentro do vidro, são os responsáveis pela formação do guia de onda devido ao aumento no valor do índice de refração real $n(\lambda)$ do vidro nesta região. Usualmente, este $n(\lambda)$ tem um perfil suave em função da profundidade, apresentando seu valor máximo na região próxima à interface guia/ar [104]. Portanto, é razoável assumir que o guia de onda, que possui um perfil de índice gradual, tem um comportamento similar ao de um material *bulk*. Neste caso em particular, a luz refletida, a qual é coletada e analisada pelo elipsômetro, corresponde à região superficial do guia de onda. Esse comportamento já foi reportado na literatura anteriormente, onde o índice de refração na superfície do guia foi obtido diretamente através de medidas polarimétricas [137].

Baseando-se nesse mesmo modelo *bulk*, os valores de índice de refração (n e k) da superfície do guia foram calculados para todas as amostras Padrão (5, 30 e 120min). As curvas de dispersão apresentaram valores e formas similares à curva apresentada na Figura 26(a) para amostra Padrão (120min). O valor do índice de refração real aumentou para 1,6 em quase toda faixa espectral, o

qual está de acordo com resultados reportados na literatura [104]. Já o índice de refração imaginário k tem seu valor máximo ($\approx 0,18$) em torno do comprimento de onda de 315 nm, correspondendo ao pico de absorção do Ag^{2+} o qual está de acordo com os resultados apresentados pelos espectros de absorbância obtidos nas medidas de espectrofotometria.

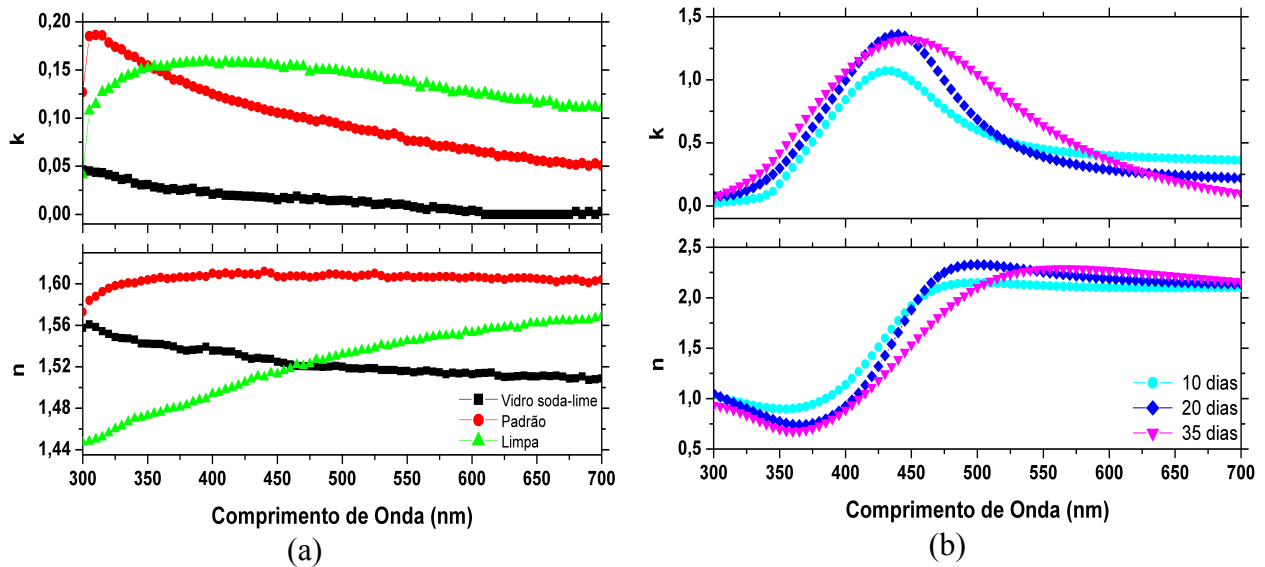


Figura 26: (a) Curvas de dispersão para o vidro, a amostra Padrão e amostra Limpa 120min de troca, (b) Evolução da curva de dispersão para a amostra de 120min de troca durante 35 dias.

Com o passar dos dias de exposição ao ar ambiente, a camada sobre o guia de onda começa a se formar e crescer até se tornar um filme fino contínuo, fazendo com que o modelo de *bulk* previamente usado seja cada vez menos adequado para descrever a amostra. Em virtude disso, foi aplicado um modelo no qual se assumiu um meio material com índice de refração efetivo equivalente ao formado pelo crescimento de uma camada contínua e isotrópica acima da superfície do guia. Este modelo similar a de um filme fino, permitiu a obtenção de bons ajustes para todas as amostras envelhecidas, porém não foi adequado para ser usado no ajuste das amostras com apenas 5 dias de envelhecimento. Isto provavelmente se deveu ao fato de que o pequeno tempo de envelhecimento não foi o suficiente para o crescimento de uma camada contínua sobre a superfície do guia. A forma e a evolução nos valores dos índices de refração com o tempo para todas as amostras Envelhecidas são similares aos apresentados na Figura 26(b) (amostra Envelhecida de 120min).

As curvas de dispersão apresentaram formas e valores de índice de refração real compatíveis aos reportados na literatura para o óxido de prata (Ag_2O). [134] [138]. Particularmente, a parte imaginária apresentou uma grande banda de absorção próxima aos 450 nm, a qual se alarga para maiores comprimentos de onda, seguindo um comportamento similar aos resultados obtidos pelas

medidas de espectrofotometria. Este resultado é significativo, mas não totalmente conclusivo e certamente não contraditório com a hipótese da formação de uma camada formada por NPs de prata + Ag₂O.

A Elipsometria Espectral envolve múltiplas soluções que podem corresponder a uma mesma resposta de polarização. Resultados similares de índice de refração com filmes de Ag₂O reportados na literatura, não significam necessariamente que a camada não possa ser formada de uma composição de NPs de prata + Ag₂O que gere uma resposta de polarização similar a estes filmes.

Com a remoção da camada sobre a superfície do guia, é possível utilizar novamente o modelo de *bulk* anteriormente aplicado ao vidro soda-lime. Os resultados obtidos para os índices de refração são apresentados na Figura 26(a) para a amostra Limpa (120min). Os valores do índice de refração (parte real) para a região da superfície do guia foram significativamente reduzidos em todas as amostras limpas medidas, mostrando valores menores aos previamente encontrados para a lâmina de vidro puro.

Esta redução no índice de refração vai de encontro aos resultados da espectrofotometria e corrobora na hipótese de migração de íons de prata dentro do guia para a formação da camada sobre sua superfície. Como esta migração gera espaços vazios na região próxima à superfície do guia e como não há mais íons de Na⁺ presentes ou, na melhor das hipóteses, há uma pequena quantidade. O valor do índice de refração sem os íons de Ag⁺ deveria ser inferior ao valor inicial medido para o vidro soda-lime puro. Além disso, a presença destes espaços vazios explicaria também os valores mais elevados obtidos para $k(\lambda)$. A parte imaginária do índice de refração não está somente relacionada com a absorção, mas também com o aumento de extinção de luz originada por processos de espalhamento nestes espaços vazios.

A elipsometria espectral também fornece informações sobre a evolução da espessura física das amostras com o tempo de envelhecimento, como é mostrado na Figura 27. A formação de uma camada contínua sobre o guia se estabelece num período de tempo entre 5 e 10 dias de envelhecimento, apresentando valores similares de espessura para todas as amostras, em torno de 1 nm. As medidas seguintes (20 dias) principalmente da amostra de 120min, revelam um crescimento mais acentuado da camada, compreensível, já que esta é a amostra que apresenta uma quantidade maior de prata (como mostrado nas medidas de EDS) disponível para migração e formação da camada.

A única ressalva às medidas de espessura se refere à medida de 35 dias, a qual o valor variou muito pouco com respeito ao de 30 dias. Pode-se imaginar neste caso, que a velocidade de

crescimento da camada estaria reduzindo, talvez devido a um esgotamento dos íons disponíveis na região próxima à superfície do guia.

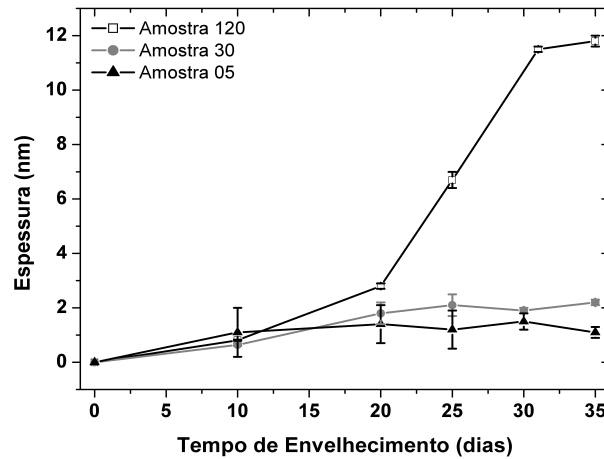


Figura 27: Evolução da espessura física com o tempo de envelhecimento.

Entretanto, outra hipótese possível seria que a alta absorvância da amostra estaria impedindo que a luz atravessasse inteiramente a camada, não retornando assim na reflexão. Neste caso, o limite de detecção de espessura por elipsometria para esta amostra teria sido ultrapassado. Como a modelagem é feita a partir de um filme fino que recobre os guia de ondas, o software de análise acaba fornecendo a solução mais próxima a este modelo, conforme os dados elipsométricos obtidos, ou seja, uma solução falsa com menor espessura que a realidade.

Esta hipótese parece ser a mais plausível, já que não foi possível obter soluções usando o modelo de filme fino para a amostra Envelhecida (120min) com mais de 35 dias de envelhecimento, indicando que estas amostras começam a se comportar realmente como um *bulk*.

4.7 Medida de Fotoluminescência

Em testes prévios, foi observada uma fluorescência nas amostras com prata, quando estas foram excitadas por um laser HeCd (442 nm). Em virtude disto, as medidas de fotoluminescência foram realizadas para este comprimento de onda de excitação em um espectrofluorímetro. O resultado do espectro de fotoluminescência é apresentado a seguir na Figura 28, para as amostras Padrão, Envelhecida e Limpa (amostras com 120min de troca iônica).

Os espectros mostram picos de fluorescência em 565, 563 e 565 nm para as amostras Padrão, Envelhecida e Limpa, respectivamente. Os resultados ainda indicam que à medida que ocorre a migração de prata para superfície da amostra, ou seja, durante o processo de envelhecimento, há um

aumento do seu sinal de fluorescência, como pode ser visto ao se compararem os espectros das amostras Padrão e Envelhecida.

Após a limpeza da amostra e conseqüente remoção da camada sobre o guia, esse sinal diminui, indicando que há menos prata na região superficial do guia agora, o que está de acordo com as medidas de Espectrofotometria e Elipsometria.

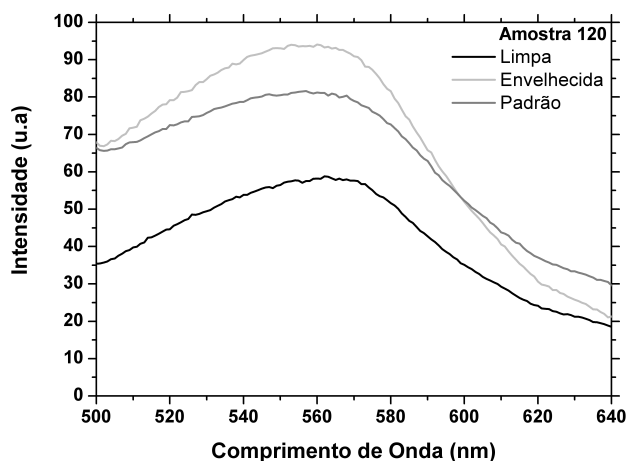


Figura 28 :Espectros de fotoluminescência da amostra de 120 minutos para o comprimento de onda de excitação de 442 nm.

A emissão na região espectral entre 500 a 570 nm pode ser relacionada, segundo a literatura, à emissão de doadores e aceitadores, ou também associada à éxcitons [139]. Adicionalmente, essa banda também depende da concentração de prata no vidro que, quanto maior essa concentração, maior é o deslocamento observado do sinal de fluorescência para maiores comprimentos de onda.

Segundo Boresela [140], esse deslocamento para grandes dopagens de prata pode ser explicado em termos do forte acoplamento entre a prata e a rede, causado pela diminuição do comprimento de ligação entre Ag– O, o qual favorece a relaxação interna e a emissão para estados de menor energia, possivelmente acompanhado pela excitação de fônon.

Gongopadhyay [118], também apresentou bandas de fotoluminescência na região de 557 nm para suas amostras submetidas a tratamento térmico em 330 °C e atribuiu essa emissão à transições radiativas interbanda, resultantes da formação de Ag₂O. Assim como Verón [51], que encontrou uma forte luminescência em 570 nm para suas amostras, a relacionou com a formação de Ag₂O devido às espécies (Ag⁺ - Ag⁺). Portanto, a presença de uma banda nesta região nas amostras apresentadas nesse trabalho, indica formação de Ag₂O na camada sobre o guia de ondas. É interessante observar que há a presença dessa banda mesmo nas amostras Padrão e Limpa, mostrando que o processo de troca iônica, nessa concentração de 5% molar de Ag, acaba também criando uma pequena parcela de óxidos de prata dentro do guia. Analisando os espectros de absorbância, Figuras 25 (a), (b) e (c),

realmente há uma pequena banda, quase imperceptível, na faixa de comprimentos de onda correspondente ao Ag_2O , confirmando esse resultado de Fotoluminescência.

4.8 Análise de Linhas-M

Na Figura 29 estão apresentados os espectros de Linhas-M nas duas polarizações TE e TM para as amostras Padrão de 5 minutos de troca (a) 30 minutos (b) e 120 minutos (c), bem como após o processo de envelhecimento após um longo período (nove meses), chamadas Envelhecida. Os espectros mostram as intensidades de luz na face do prisma em contato com as amostras (reflexão interna total). Quando um ângulo de incidência da luz satisfaz as condições requeridas para o guiamento, a reflexão total da luz é frustrada e observa-se uma redução significativa na intensidade da luz refletida.

O efeito de envelhecimento para os diferentes tempos de troca iônica fica mais evidente nas amostras com maior quantidade de prata, ou seja, com maior tempo de troca. Como se podem observar nos espectros, nas amostras de 30 e 120 minutos ocorre o surgimento de um modo acoplado adicional, indicando uma mudança significativa nos guias de onda. A amostra Envelhecida (30min) passou de 4 para 5 modos no total (Figura 29 (b)) e a amostra de 120min, Figura 29 (c), passou de 8 modos para 9 modos. Com a limpeza da superfície da amostra e conseqüentemente a remoção da camada não causou mudanças quanto ao número de modos permitidos nos guias.

Além disso, os valores do índice de refração efetivo (n_{eff}) para cada um dos modos foram calculados via invariante de Snell (Eq.3.6) para as amostras Padrão e Envelhecidas, como podem ser vistos na Tabela 3. Para cada amostra, o maior valor de n_{eff} corresponde ao modo mais rasante, com menor penetração em profundidade, e o de menor valor ao modo que alcança a maior profundidade no guia.

Comparando as amostras de 30 e 120min, antes e após o envelhecimento, o modo adicional que surge em cada uma destas amostras possui um índice efetivo de menor valor que os anteriormente calculados, mostrando que o modo adicional ganho após o envelhecimento é o que alcança a maior profundidade. Finalmente, a retirada da camada formada na superfície da amostra não alterou significativamente nos valores previamente calculados para o n_{eff} .

As alterações observadas no número de modos acoplados e nos valores dos índices de refração efetivos, os quais tiveram um incremento em seus valores após o envelhecimento, indicam claramente que houve uma alteração significativa nos guias de onda para as amostras de 30 e 120min, mais especificamente em suas regiões superficiais.

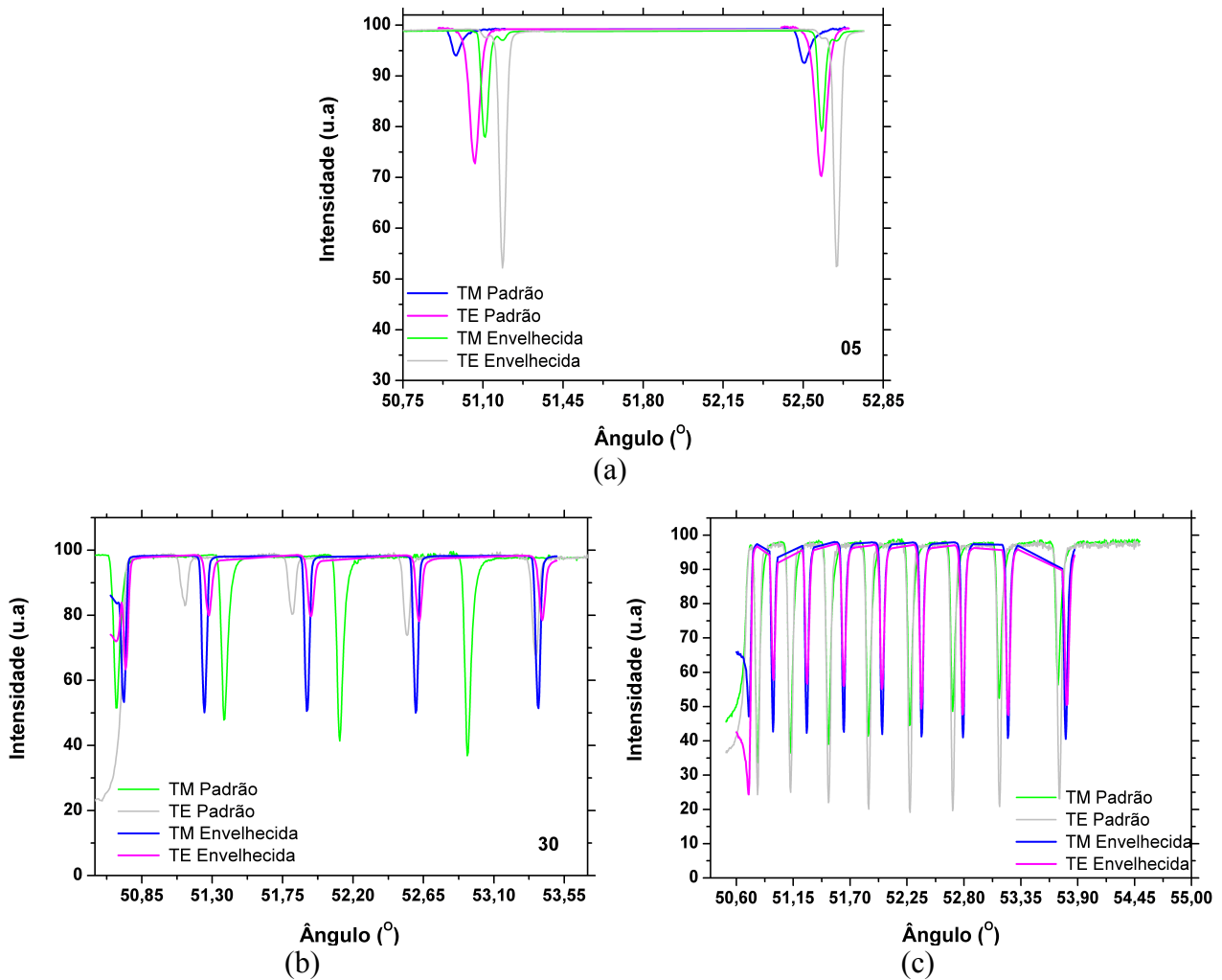


Figura 29: Espectros de Linhas-M, (a) amostra de 5 minutos de troca, (b) 30min (c) 120min

Como mencionado anteriormente, o modo acoplado em um guia produzido por troca iônica descreve uma trajetória bem singular, onde o vetor de onda altera sua direção enquanto penetra mais profundamente no guia, descrevendo uma trajetória na forma de um arco de curva. A forma da trajetória é influenciada pela variação de densidade dos íons dopantes no vidro, no caso os íons de Ag^+ . Os valores mais altos dos n_{eff} indicam que os modos após o envelhecimento invertem suas trajetórias em regiões menos profundas do guia.

Isto é explicado por uma redução significativa no valor do índice de refração na região mais próxima à superfície do guia, oriundo da migração dos íons de prata para fora do guia, consequentemente reduzindo o valor do índice de refração efetivo nesta região. Ao se aplicar a lei de Snell a estas condições, isto implicaria que os vetores de onda dos modos acoplados ao penetrarem no guia, iniciariam suas trajetórias de propagação num ângulo maior com respeito à normal. Com isso, o vetor de onda atingirá o ponto de inversão de trajetória numa camada mais superficial e com índice de refração efetivo mais elevado, confirmando os resultados observados e

novamente indo de acordo à hipótese desta migração dos íons de prata na região superficial do guia.

Tabela 3: Índice de refração efetivo (n_{eff}) nas polarizações TE e TM para as amostras Padrão e Envelhecida, 05, 30 e 120 minutos de troca iônica.

05				30				120			
Padrão		Envelhecida		Padrão		Envelhecida		Padrão		Envelhecida	
TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM	TE	TM
1,5606	1,5590	1,5607	1,5620	1,5767	1,5762	1,5777	1,5773	1,5842	1,5839	1,5857	1,5855
1,5285	1,5266	1,5295	1,5312	1,5597	1,5594	1,5615	1,5611	1,5724	1,5723	1,5741	1,5740
				1,5443	1,5438	1,5470	1,5465	1,5630	1,5630	1,5649	1,5651
				1,5296	1,5291	1,5332	1,5326	1,5544	1,5543	1,5567	1,5567
						1,5217	1,5214	1,5460	1,5458	1,5486	1,5487
								1,5376	1,5377	1,5409	1,5409
								1,5298	1,5297	1,5333	1,5332
								1,5230	1,5230	1,5263	1,5262
										1,5211	1,5211

Finalmente, no caso da amostra de 5 minutos, similarmente às outras amostras ocorreu um aumento nos valores dos índices efetivos para cada modo após o envelhecimento. Entretanto, esta amostra não apresentou um modo adicional como as outras apresentaram. Isto é compreensível, já que na produção desta amostra foi utilizando um tempo muito baixo de troca iônica, ou seja, a amostra possui uma quantidade bem menor de prata. Consequentemente, ela é a amostra que tem o guia de onda menos profundo, comportando apenas 2 modos, cujos respectivos ângulos de acoplamento são bem espaçados como podem ser vistos na Figura 29 (a). Sendo assim, é compreensível que mesmo com a redução do índice de refração efetivo na região próxima à superfície do guia, o desvio da luz para um terceiro modo não seria suficientemente grande para conseguir que este modo ficasse confinado no guia.

4.9 Análise ToF-SIMS

A caracterização por *ToF-SIMS* foi realizada na amostra Padrão de 120min de troca e numa amostra similar Envelhecida por 6 meses, onde foram caracterizadas as concentrações em profundidade dos elementos *Na* e *Ag* dentro dos guias de onda, como mostrado na Figura 30. A primeira informação relevante é a espessura total do guia que se apresenta em torno dos 9 μm . O espectro da amostra Padrão apresenta a forma de distribuição a qual está exatamente de acordo com os resultados previamente reportados na literatura para esse tipo de guia de onda [3], [16], [21],[22]

[104]. Além disso, os espectros também mostram que a quantidade de Na^+ presente no vidro após o processo de troca iônica é muito baixo na região superficial do guia, concordando com os resultados obtidos por elipsometria.

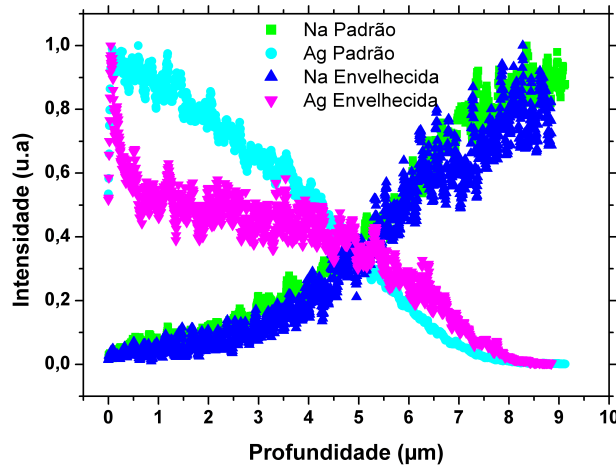


Figura 30: Perfil da distribuição de prata obtido com o ToF-SIMS.

Após o período de 6 meses em que a amostra permaneceu em ar ambiente, vê-se que o perfil de prata é alterado significativamente, evidenciando a migração de prata de dentro do vidro em direção à superfície, em temperatura ambiente. A grande aglomeração de prata é visível na região que corresponde à camada formada sobre o guia. No entanto, o perfil de distribuição de sódio para a amostra gêmea a qual foi protegida durante o mesmo período de tempo não apresenta modificação aparente. Isso mostra que apenas a prata está se movimentando no vidro.

Conforme a análise avança em profundidade, a concentração reduz rapidamente se mantendo estável numa faixa entre 0,5 e 4 μm . Deve-se salientar que o resultado apresentado acima diz respeito a uma amostra com longo tempo de envelhecimento (6 meses), portanto os efeitos estão extremados. Caso fosse uma amostra com menor tempo de envelhecimento, como as amostras medidas nas técnicas ópticas, é razoável se supor uma menor variação no perfil de concentração do guia, como o observado pelos valores obtidos para os índices de refração efetivos em Linhas-M. Para investigar mais especificamente a camada formada sobre o guia de ondas, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, como é mostrado à seguir.

4.10 Análises de TEM

Todas as caracterizações ópticas mostram a migração de prata para a superfície do guia, sendo corroborada pela caracterização feita por ToF-SIMS, a qual mostrou uma mudança no perfil de distribuição de prata em função da profundidade. Adicionalmente, as medidas ópticas indicam que

essa camada é formada por óxido de prata. Entretanto a imagem de *AFM* e a grande largura da banda de absorbância, também indicam a presença de nanopartículas de prata.

Para observar mais detalhadamente a estrutura na camada formada sobre os guias de onda após o envelhecimento dos mesmos, como também na tentativa de confirmar a presença de nanopartículas de prata, foram feitas imagens através de *TEM*, como mostrado na Figura 31. A amostra escolhida foi a de 120min de troca com nove meses de envelhecimento. Este tempo foi escolhido para evidenciar mais claramente a migração de prata em direção à superfície.

Analisando as imagens, em todas elas são visualizadas estruturas na forma aparente de esferas sobre a superfície do guia de onda. Esses aglomerados são densos se comparados com a superfície do guia, região bem mais clara nas imagens, indicando que se trata de nanopartículas de prata. Particularmente nas Figuras 31 (a), destaque 1, e 31 (c) são vistos aglomerados similares, mas afastadas da superfície do guia, estas são resultados do *ion-milling* usado para desbastar a amostra durante o processo de preparação da mesma.

Além disso, na Figura 31 (b) também mostra o efeito da redução de concentração de prata no guia devido à migração de prata para a superfície. A região com menor quantidade de prata (região de depleção) é visualizada na imagem por uma diferença de contraste, como pode ser observado no destaque 2. Com o auxílio de um programa de tratamento de imagens, o *ImageJ*, foi feita a medida dessa região de depleção, sendo esta de aproximadamente 50 nm. Uma visualização mais clara desta região de depleção pode ser vista nas ampliações mostradas nas Figuras 31 (c) e (d). No destaque 3 da Figura 31 (b) também é possível visualizar os defeitos oriundos do processo de troca iônica, os quais são da ordem de 30 nm de diâmetro.

Também foram feitas estimativas do tamanho das nanopartículas na superfície da amostra, sendo estas na faixa de 11 a 20 nm, as quais são menores que as observadas nas medidas prévias de *AFM* (30 a 40 nm). Porém, deve-se considerar que o *AFM* faz uma medida da topografia da superfície da amostra, ao invés da visualização das nanopartículas, como é feita por *TEM*. Segundo as medidas de absorbância, há a presença de óxido na forma Ag_2O nessa camada sobre o guia, algo que se poderia esperar, em vista que a prata tem facilidade em reagir com oxigênio, o que pode ser um fator que esteja levando a essa discrepância entre os valores obtidos para o diâmetro médio das nanopartículas.

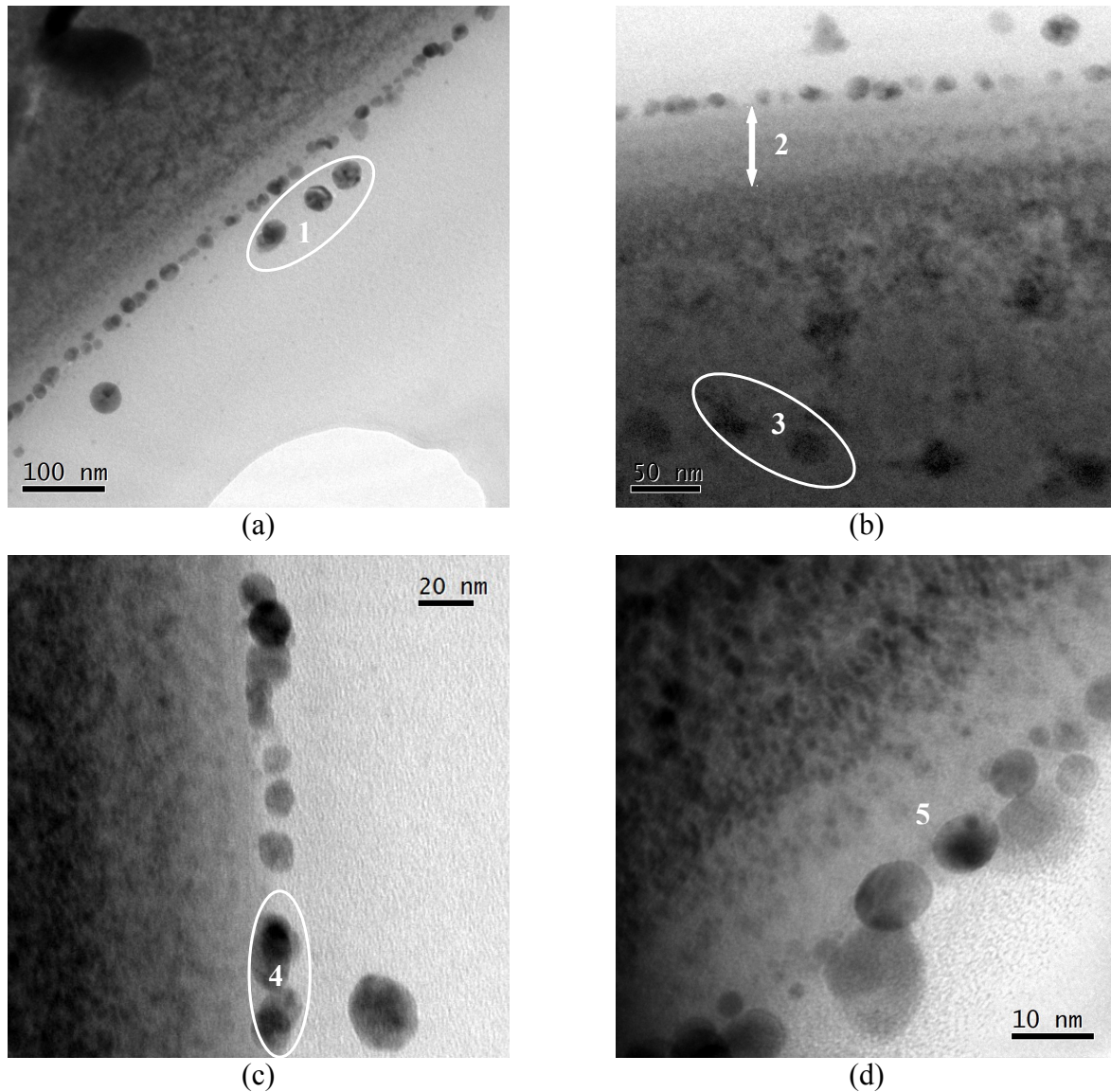


Figura 31: Imagens de TEM da amostra de 120 minutos de troca envelhecida por um período de 9 meses nas escalas de (a), 100 nm (b) 50 nm, (c) 20 nm e (d) 10 nm.

Finalmente, medidas de *EDS* (Figura 32) foram realizadas nas regiões **4** e **5**, apontadas nas Figuras 31 (c) e (d). As medidas foram feitas para confirmar dois pontos: a presença de prata nos aglomerados e a ausência de prata na região de depleção junto à interface do vidro. O espectro da região **4** mostra um pico bem significativo em 3 keV, indicando a presença de prata no aglomerado, já o pico do elemento Cobre na região **4** aparece devido ao processo de preparação da amostra, no qual o *ion milling* acaba arrancando Cobre do porta amostras e assim depositando na amostra. Em comparação, os resultados encontrados para a região **5** mostram uma significativa redução deste pico da prata, confirmando a hipótese sobre migração e conseqüente redução na concentração de prata nesta região superficial do guia.

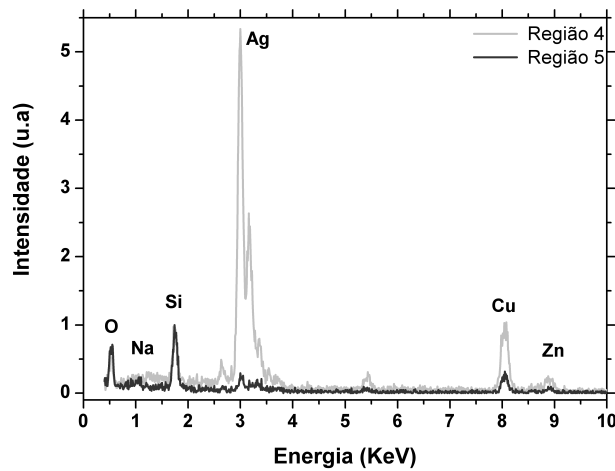


Figura 32: EDS das regiões 4 e 5 para as amostras analisadas por TEM.

4.11 Análises de RBS

Primeiramente, foram feitas medidas de RBS no vidro puro soda-lime, sendo a energia inicial usada para a aquisição do espectro de 2,5 MeV, como é mostrado na Figura 32 (a). Como se obteve um bom ajuste dos elementos presentes no vidro usando o programa *SIMNRA*, se optou por mantê-lo, uma vez que este não afetaria qualquer outro resultado.

Por outro lado, para obter informações mais detalhadas das modificações na região superficial do guia de ondas, causadas pelo processo de envelhecimento, as medidas foram feitas com energias de 1,2 MeV, conforme explicado em detalhes no capítulo de metodologia. Os espectros obtidos nessa energia, para as amostras de 120min de troca, Padrão, Envelhecida (mesma amostra medida no TEM) e Limpa são apresentados na Figura 33 (b).

Com o auxílio do programa SRIM foi calculada a perda de energia da prata para 1,2 MeV em um vidro soda-lime comercial, e então a escala em profundidade foi calculada com base nas equações (3.34), (3.35) e (3.36), e foi encontrado o valor do fator $[S] = 18,876 \text{ eV/nm}$. Esta escala é mostrada junto aos espectros na Figura 33 (b).

Verifica-se, primeiramente, que a amostra Envelhecida apresenta uma maior contagem de prata na superfície, quando comparada à Padrão, como indicado pela amplitude do sinal na Figura 33 (b). Além disso, a forma do espectro da amostra Envelhecida muda drasticamente, indicando que há uma região de depleção onde o sinal de prata diminui, mostrando que houve uma migração de íons

de prata para a superfície do guia.

Quando é feita a remoção da camada superficial (amostra Limpa) a amplitude do sinal de prata diminui drasticamente, porém mantém seu perfil similar ao da amostra Envelhecida. No entanto, há um deslocamento do pico da prata para maiores energias, incluindo a borda do silício, elemento que se apresenta em maior abundância na amostra. Esse deslocamento pode ser explicado por dois motivos: não homogeneidade do filme de carbono depositado ou por mudanças no processo de perda de energia do feixe de íons com a amostra. Pois esta agora, apresenta uma região com menor quantidade de prata logo abaixo da superfície da amostra. Com isso, essa região tem sua densidade local modificada, a qual vai interferir no processo de perda de energia do íons incidentes, causando um deslocamento do espectro.

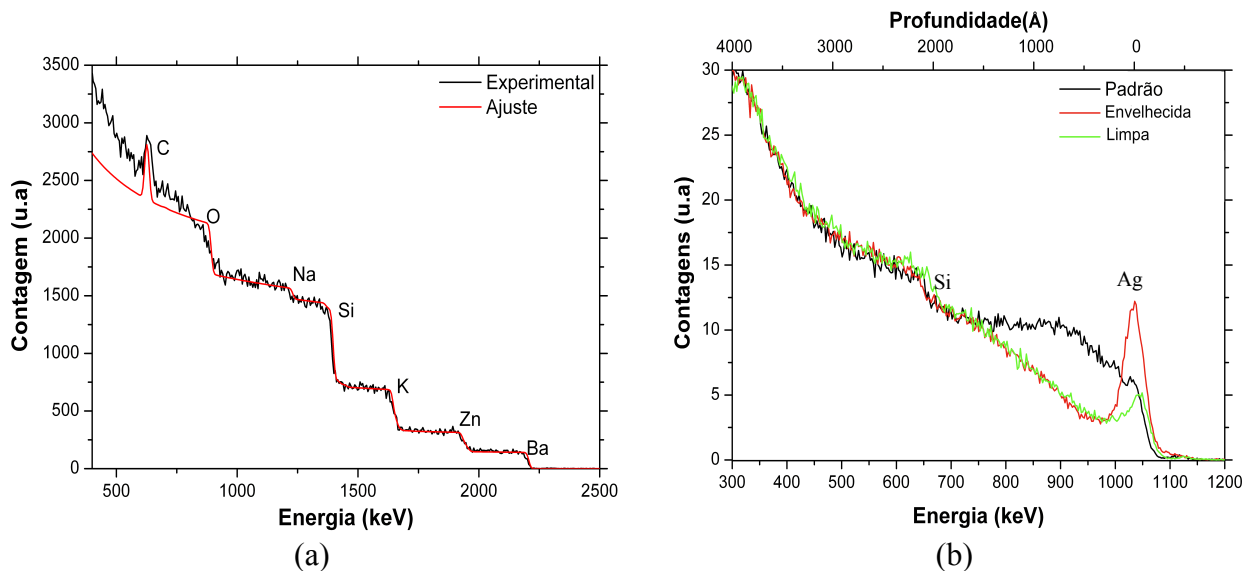


Figura 33: Espectros de RBS, (a) Vidro, (b) Padrão, Envelhecida, Limpa.

Através do cálculo da razão entre as áreas das curvas das amostras Padrão e Envelhecida, pode-se estimar a quantidade de prata que migrou de dentro do vidro para sua superfície. Fazendo isso, estimou-se uma quantidade de 75% de prata que se deslocou dentro do vidro, sendo que 25% desta corresponde à migração para a superfície, como é visto pelo pico apresentado pela amostra Envelhecida. Similarmente, no cálculo das razões entre as amostras Limpa e Envelhecida, encontra-se uma quantidade de 88% de prata para a amostra Envelhecida, sendo que desta quantidade, através da limpeza superficial, se estimou que 12% de prata foi retirada da superfície.

4.12 Análise de XPS

A análise de XPS foi utilizada para investigar a composição química da superfície das amostras,

no intuito de verificar a formação de óxido de prata na superfície das amostras Envelhecidas. Para efeitos de comparação foram realizadas medidas no vidro puro, amostras Padrão e Envelhecida (120min de troca com 35 dias de envelhecimento), e finalmente na mesma amostra Envelhecida após um tratamento térmico de 80 °C por 20 min, o que é suficiente para reduzir qualquer óxido de prata em prata metálica [63]. Todos os espectros de XPS apresentados foram calibrados em relação ao pico do carbono (C = 284,5 eV).

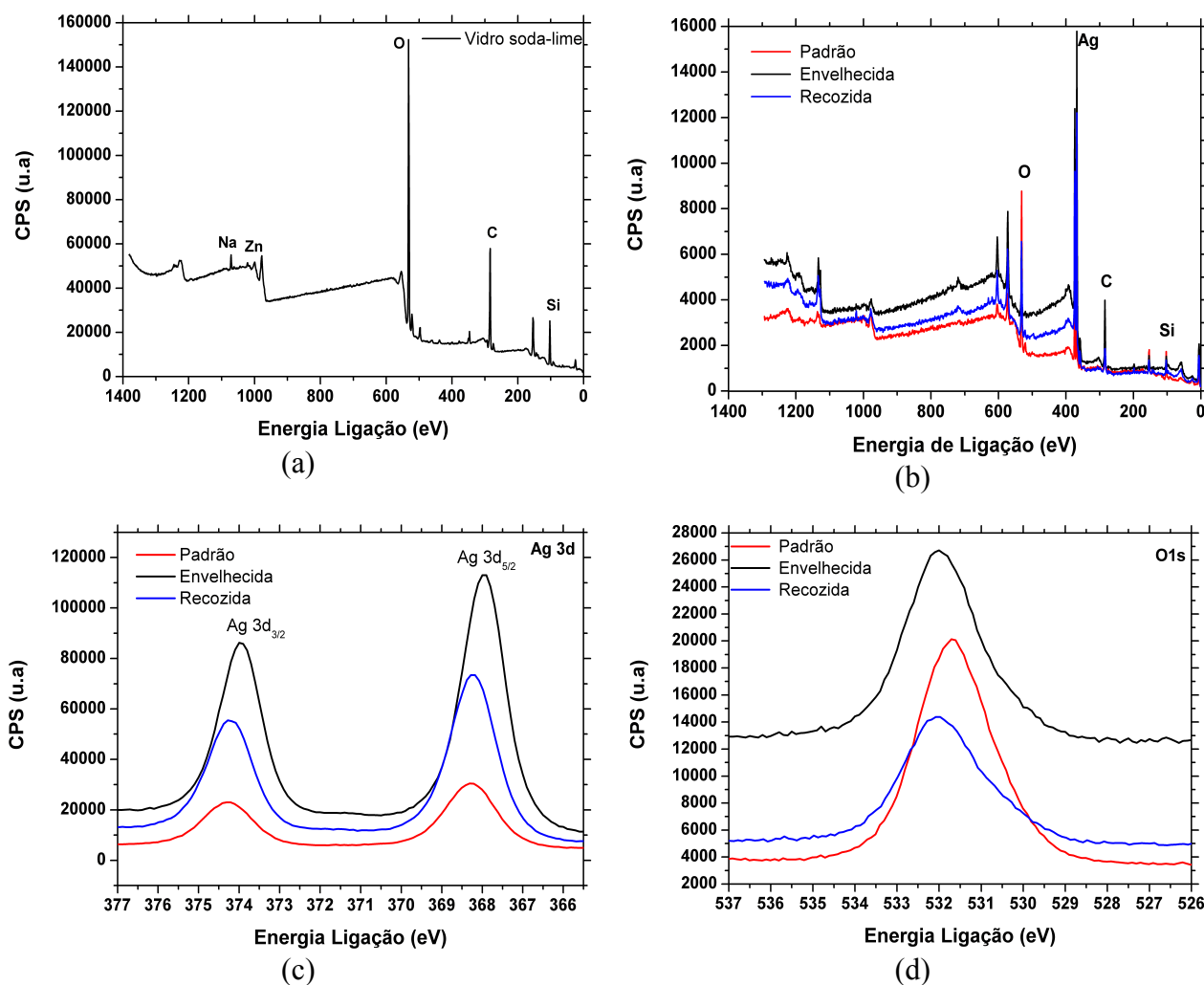


Figura 34: Espectros de XPS para a amostra de vidro puro (a), survey (b), espectros de máxima resolução para Ag 3d (c) e oxigênio O1s (d).

Na Figura 34 (a) é apresentado o espectro do vidro puro, o qual mostra a composição do vidro em sua superfície. Ao se comparar este espectro com o da amostra Padrão, Figura 34 (b), já não é mais possível se identificar o pico correspondente ao sódio, comprovando, como esperado, que todo o sódio nessa região superficial do vidro foi substituído por prata. Além disso, há diferentes deslocamentos de energia de ligação para o pico da prata entre as amostras.

A amostra Padrão na Figura 34 (b) tem seu pico de prata centrado em 368,5 eV que corresponde a prata metálica (prata metálica é encontrada na literatura com valores como, 368 eV [138] [141], [142], [143] e 369,2 eV [144]). Já na amostra Envelhecida, esse pico aparece na energia de 367,7 eV, que indica o estado de oxidação da prata em sua forma mais estável Ag_2O [138]. Além disso, a amplitude de contagens para a prata na superfície da amostra envelhecida é maior que a encontrada na amostra Padrão, o que novamente reafirma a migração da prata para a superfície. Após o tratamento térmico, o pico da prata se desloca novamente apresentado agora seu pico em 368,08 eV, que mostra a característica de prata metálica [138].

O aumento da intensidade da prata 3d também foi verificada por Wang et al. [54] no tratamento térmico de amostras de troca iônica com prata. Eles mostraram que a quantidade de prata aumenta gradualmente na superfície durante o recozimento (450 °C). Em outras palavras, as ligações de Ag-O quebram e mais prata neutra é formada na superfície da amostra durante o aquecimento.

De modo a obter informações mais acuradas sobre a presença do óxido de prata foram feitas medidas de máxima resolução da prata ($\text{Ag } 3d_{5/2}$; $\text{Ag } 3d_{3/2}$) e do oxigênio (O_{1s}), como podem ser vistos nas Figuras 34 (c) e (d), respectivamente. A amostra Padrão, apresenta picos em 368,3 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$) e 374,2 eV ($\text{Ag } 3d_{3/2}$), correspondendo ao comportamento de prata metálica no estado Ag^0 .

No entanto, a amostra Envelhecida apresentou um pequeno deslocamento para menores energias de ligação, apresentando picos em 367,9 eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$) e 374,3 ($\text{Ag } 3d_{3/2}$), indicando dessa forma que essa amostra está com sua superfície oxidada. Embora seja um pequeno deslocamento, este se apresenta de acordo com o encontrado por Gao et al. [138] para amostras que apresentam óxido de prata na forma Ag_2O , , indicando que essa amostra está com sua superfície oxidada. Porém, quando se submete a amostra Envelhecida ao tratamento térmico, verifica-se que o espectro se desloca novamente para energias maiores, indicando que uma parcela de Ag_2O provavelmente foi decomposta através da perda de oxigênio, e desta forma transformando o óxido na superfície da amostra novamente em prata metálica [138].

Finalmente, o espectro de máxima resolução para o oxigênio O_{1s} é apresentado na Figura 34 (d), sendo o valor do pico da energia de ligação para as amostras Padrão, Envelhecida e Recozida de 531,6 eV; 531,9 eV e 532,0 eV, respectivamente. Estes picos, segundo a literatura [138], [141], [144] , são referentes ao oxigênio superficial. Neste caso, o espectro de máxima resolução do oxigênio não mostra nenhuma evidência do óxido de prata superficial, provavelmente porque a espessura do óxido deve ser fina o bastante de modo que a medida somente conseguiu evidenciar o oxigênio espúrio.

Com os resultados obtidos nas caracterizações, mostrando a ocorrência de migração, aglomeração de NP's e oxidação de prata na superfície de guias de onda produzidos por troca iônica, este material, com tais características peculiares, pode ser utilizado como um novo *template* para aplicações em plasmônica. Para ilustrar a capacidade deste material, duas aplicações são mostradas: na primeira, demonstrando a capacidade do material em amplificar sinais de Raman e na segunda a facilidade de processamento, permitindo a fabricação de redes de difração holográficas

4.13 Atividade SERS

Como reportado na metodologia, a molécula de prova Rodamina 6G (*Rh6G*) foi escolhida para as medidas de Raman e comprovação de que este material apresenta *SERS*. Todos os espectros de Raman obtidos são mostrados na Figura 35, onde os espectros são apresentados na mesma escala, porém estão deslocados para melhores comparações.

A primeira medida foi realizada com uma amostra de vidro soda-lime, onde é possível observar que não há a presença de picos de Raman visíveis. Quando a amostra é envelhecida por 35 dias, ocorre a amplificação do sinal de Raman, já que é formada uma camada metal/dielétrico acima da superfície do guia de onda. Esta atividade *SERS* na amostra envelhecida confirma a presença de estruturas plasmônicas na superfície da amostra. No entanto, quando esta é tratada termicamente (80 °C por 20 min), transformando assim o óxido em prata metálica, verifica-se uma amplificação mais significativa de *SERS*. A magnitude da amplificação não pode ser determinada neste presente caso, pois como se vê, nem todas as bandas presentes são comuns à todas as amostras.

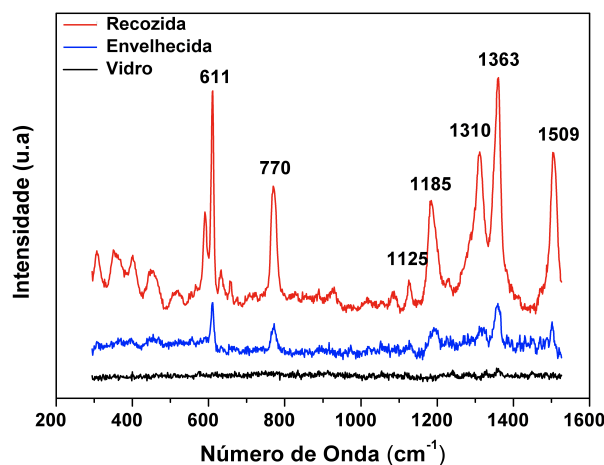


Figura 35: SERS da rodamina 6G sobre as nanopartículas de prata para a amostra 120 min envelhecida durante 35 dias.

Os resultados apresentados para as bandas estão de acordo com trabalhos que utilizam um

sistema semelhante de traca iônica com prata [61],[62]. Além disso, também é possível fazer algumas atribuições às bandas visualizadas. Para tanto, primeiramente é mostrado na Figura 36 a fórmula estrutural da molécula de Rodamina, facilitando assim o entendimento sobre a molécula e suas bandas de Raman.

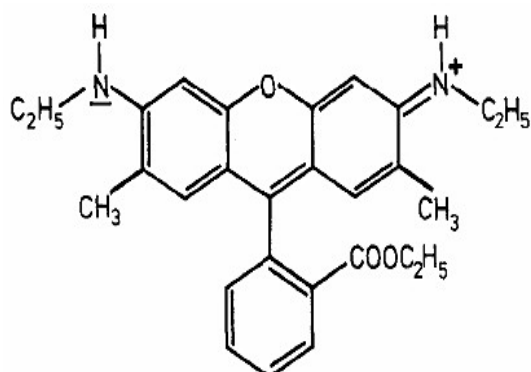


Figura 36: Fórmula estrutural da rodamina 6G.

As rodaminas pertencem às famílias dos xantenos, os quais são caracterizados por um anel tricíclico com uma ponte de oxigênio conhecido como anel xanteno. Segundo a literatura, picos relacionados ao número de onda em 614 cm^{-1} estão relacionados ao anel C-C-C no plano, o qual para o caso desse trabalho corresponde ao pico de 611 cm^{-1} [145] [146]. A banda em 774 cm^{-1} relaciona as ligações C-H no plano [145], que corresponde ao pico de 670 cm^{-1} . Os picos em 1125 e 1185 cm^{-1} correspondem também às ligações C-H [145]. Os picos em 1310 e 1363 cm^{-1} correspondem ao estiramento do aromático C-C [146] e estiramentos C-N [145] e o pico em 1509 cm^{-1} corresponde ao estiramento C-C do anel aromático [145].

4.14 Resultados da Produção de uma Rede Holográfica

Uma rede de difração holográfica foi construída na superfície da amostra Envelhecida de 120min por um período de 35 dias. O padrão de interferência criado com um laser atravessando um biprisma de Fresnel causou o aquecimento seletivo da superfície da amostra na forma de linhas paralelas. Nas áreas iluminadas houve um aquecimento e redução do óxido de prata em prata metálica, em contraste com regiões não iluminadas que permaneceram na forma de óxido, formando a rede, como é mostrada na Figura 37.

Através do monitoramento na formação da rede confirmou-se um período de $57\text{ }\mu\text{m}$ e uma eficiência máxima de difração na reflexão em torno de 0,5%. Além disso, a monitoração também

permitiu determinar que a máxima intensidade de difração foi atingida quando apenas três pulsos do laser com energia de 2,2 mJ. Para energias menores, foi observado que não há uma formação da rede, mesmo com um número maior de pulsos. Por outro lado, se a energia for superior, mesmo com um pulso, já se observa que na superfície da amostra ocorre ablação.

A habilidade de produzir uma rede de difração neste material é uma comprovação que outras formas de dispositivos também podem ser construídos utilizando o mesmo princípio como, por exemplo, desenhar uma rede para acoplar luz para dentro do guia planar localizado abaixo desta camada modificada.

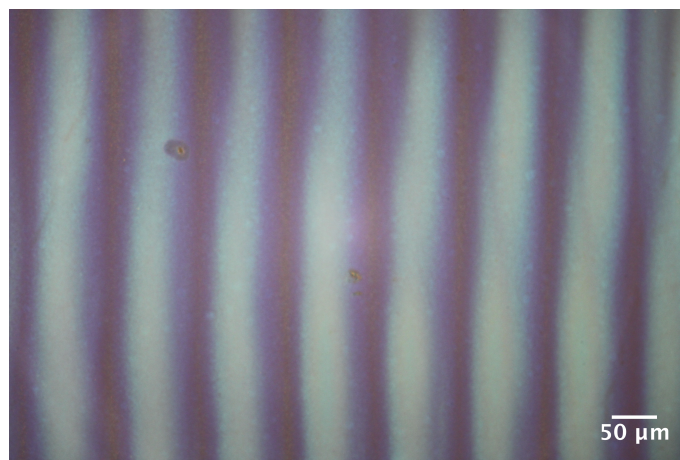


Figura 37: Rede de difração holográfica construída na amostra de 120min envelhecida por 35 dias. Foto obtida através de um microscópio óptico com magnificação de 50x.

Finalmente, deve-se ressaltar que este novo *template* plasmônico é muito simples de se fabricar, se comparado a sistemas similares na literatura utilizados para SERS [61], onde são requeridos muitos passos de processamento, com um grau de complexidade muito maior. Além disso, no caso de fabricação de estruturas em sua superfície, estas podem ser apagadas facilmente através de um novo processo de oxidação, para depois serem reconstruídas. A estrutura finalizada, como a rede acima, pode ser estabilizada, por exemplo, com uma deposição de uma camada protetora sobre sua superfície.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou e caracterizou modificações estruturais de guias de onda de prata produzidas por troca iônica em vidros soda-lime. Essas modificações são ocasionadas pela interação dos guias com uma atmosfera de ar em temperatura ambiente, e acabam criando uma camada sobre o guia de ondas, a qual pode ser empregada como um novo *template* para aplicações na área de plasmônica.

Para isso, foram fabricados guias de ondas de prata em vidros soda-lime pelo processo de troca iônica (5, 30 e 120min de troca) permitido, respectivamente, o acoplamento de 2, 7 e 8 como mostrado pelos testes de acoplamento utilizando prisma (Tabela 1). Porém com a exposição ao ar em temperatura ambiente os mesmos sofrem um processo de “envelhecimento”, como evidenciado na foto da Figura 22, formando uma camada sobre a superfície do guia, a qual pode ser removida facilmente com uma limpeza suave.

As técnicas de análise e caracterização empregadas permitiram obter um quadro dos processos envolvidos na formação desta camada.

Em primeiro lugar, fica evidente que há um processo de migração em temperatura ambiente dos íons Ag^+ no interior do vidro, quando o guia é exposto ao ar ambiente, como evidenciado por várias técnicas utilizadas. Nos espectros de absorbância das amostras Limpas, houve um deslocamento para menores valores do pico em 315 nm, quando comparado aos das amostras Padrão, indicando uma redução na quantidade de prata na superfície dos guias. Similarmente, a Elipsometria Espectral obteve valores menores para os índices de refração nas amostras Limpas, quando comparados aos valores do vidro soda-lime puro, assim como foram obtidos valores maiores na parte imaginária do índice, indicando um aumento no espalhamento de luz. Tais alterações novamente podem ser atribuídas à remoção completa dos íons de prata na interface do guia com o ar, deixando em seu lugar volumes vazios, o que aumenta o espalhamento de luz. Outros resultados, como o aumento do número de modos acoplados nos guias envelhecidos de 30 e 120min, observados por Linhas-M, assim como o aumento dos índices de refração efetivos, são também fortes indicativos desta mudança estrutural dentro do guia.

Entretanto, essa migração foi visualizada mais claramente através dos resultados obtidos por *ToF-SIMS*, *RBS* e imagens de *TEM*. No espectro de *ToF-SIMS* houve um claro deslocamento em profundidade da prata, se aglomerando na superfície do guia, similarmente ao que é visto nos espectros de *RBS*. Particularmente, nas imagens de *TEM*, é possível observar uma aglomeração da

prata acima da superfície do guia, na forma de aglomerados aproximadamente esféricos. Além disso, pelo contraste na imagem, é possível observar uma região de depleção de 50 nm logo abaixo da superfície do guia, onde a concentração de prata foi drasticamente reduzida.

O segundo aspecto diz respeito à estrutura em si da camada formada sobre o guia. A migração de prata para a superfície do guia é seguida de um processo de aglomeração em forma de nanopartículas de prata, como mostram a imagem de *AFM* (Figura 24) e principalmente nas imagens de *TEM* (Figura 31). Devido à afinidade da prata em reagir com oxigênio, é plausível assumir que há paralelamente um processo de oxidação, ou seja, presença de óxido de prata nesses aglomerados. Essa hipótese é corroborada pela banda de absorbância muito larga obtida nas medidas de espectrofotometria (Figura 25), na qual pode ser atribuída a uma superposição da banda de óxido de prata (Ag_2O) com uma banda de plásmons (NP's de Ag). Da mesma forma, as curvas de dispersão obtidas por Elipsometria também são similares às obtidas na literatura para filmes de Ag_2O . O mesmo pode ser observado nos resultados de fotoluminescência, onde são vistas bandas centradas em torno de 550 e 565 nm. E finalmente, dos resultados dos espectros de máxima resolução da prata Ag 3d (*XPS*), principalmente da comparação nos deslocamentos dos picos da prata nas amostras Envelhecida e Recozida, indicam a presença de óxido de prata, o qual se transforma novamente em prata metálica após o tratamento térmico usado.

Finalmente, o envelhecimento, ao contrário de ser visto como um aspecto negativo, por alterar drasticamente a estrutura do guia de ondas, foi empregado como um processo simples para a criação de um novo *template* para aplicações em plasmônica, como demonstrado em duas aplicações.

A primeira foi utilizar a camada metal/dielétrica, formada pelo envelhecimento do guia, para amplificar o sinal de Raman de moléculas adsorvidas por esta superfície, a chamada espectroscopia SERS. Como pode ser visto na Figura 35, o sinal de Raman de uma molécula de Rodamina 6G é amplificado pela superfície de uma amostra envelhecida, quando comparado a um vidro puro. Entretanto, quando a superfície da amostra envelhecida é tratada termicamente (80 °C por 20 min), se reduz em prata metálica, causando maior amplificação do sinal Raman.

A segunda aplicação foi a fabricação de redes de difração holográficas as quais apresentaram regiões periódicas de óxido e prata metálica, com um período de 57 μm de período e máxima eficiência de 0,5%. Além disso, através de sua monitoração foi possível determinar que apenas 3 pulsos do laser era suficientes para construí-la.

Contudo, este trabalho apresentou e caracterizou um efeito de migração de prata em guias de ondas planares ocorrido em temperatura ambiente, gerando a formação de uma camada composta de

nanopartículas e óxido de prata. Este “envelhecimento” até então nunca explorado na literatura, permitiu transformar o guia de ondas fabricado em um novo template para aplicações em plasmônica e com possíveis aplicações também em dispositivos destinados à óptica integrada. O *template*, comparativamente a outros reportados na literatura, apresenta passos de fabricação e processamento de menor complexidade e de baixo custo.

5.1 Trabalhos Futuros

Visto que o efeito de migração de prata em temperatura ambiente é pouco explorado na literatura, sem citações a esse processo, acredita-se que investigações dessa migração em outros vidros como BK7, borosilicatos, alumino-silicatos ou até mesmo em vidros soda-lime dopados com outros elementos como, por exemplo, terras raras, podem ser testados quanto ao envelhecimento após a troca iônica com prata.

Sabe-se que a prata é sensível a modificações causadas principalmente por oxigênio atômico, logo, uma atmosfera como o ozônio pode ser utilizada para acelerar o processo de envelhecimento. Além disso, também poderiam ser feitos estudos sobre o envelhecimento dos guias circundados por meios líquidos contendo oxigênio, como água, álcool, entre outros, avaliando a dinâmica do do processo de envelhecimento nessas condições.

Quanto às aplicações em óptica integrada, ainda podem ser feitos melhoramentos no que diz respeito à construção das redes de difração holográficas na superfície da camada formada. Estudando *designs* apropriados, estas poderiam ser utilizadas para acoplar luz no guia de onda dentro do vidro. Assim, o conjunto guia de ondas e rede de difração poderia ser usado como um dispositivo de sensoriamento para espectroscopia de modos guiados, por exemplo.

Finalmente, o teste da atividade SERS com outras moléculas também pode ser feito visando a aplicação do dispositivo como sensor químico e biológico.

Bibliografia

- [1] KAO, C. K., HOCKHAM, G. A., "Dielectric-Fibre Surface Waveguides for Optical Frequencies", **Proceedings of the Institute of Electrical and Electronic Engineers**, p. 1151-1158, vol. 113, 1966.
- [2] MILLER, S. E and TILLOTSON, L. C., "Optical Transmission Research", **Applied Optics**, p. 1538-1549, vol. 5, 1966.
- [3] NAJAFI, S. I., "Introduction to Glass Integrated Optics", **Artech House**, 1992.
- [4] CONZONE, S. D., HAYDEN, J. S., FUNK, D. S., ROSHKIN, A. and VEASEY, D. L., "Hybrid Glass Substrates for Waveguide Devices Manufacture", **Optics Letters**, p. 509-511, vol. 26, 2001.
- [5] HONKANEN, S., WEST, B. R., YLINIEMI, S., MADASAMY, P., MORELL, M., SCHÜLZGEN, A., PEYGHAMBARIAN, N., CARRIERE, J., FRANTZ, J., KOSTUK, R., CASTRO, J., GERAGHTY, D., "Recent Advances in Ion Exchanged Glass Waveguides and Devices", **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, p. 110-120, vol. 47, 2006.
- [6] HEDSTRÖM, A., "Ion Exchange of Ammonium in Zeolites: A literature Review", **Journal of Environmental Engineering**, p. 673–681, vol. 127, 2001.
- [7] STREAT, M., "The Waters were made Sweet". Advances in Ion Exchange Technology", **Industrial & Engennering Chemistry Research**, p. 2841–2848, vol. 34, 1995.
- [8] HANDWERK, R. L., COLEMAN, R. L., "Approaches to the Citrus Browning Problem. A Review", **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, p. 231–236, vol. 36, 1988.
- [9] YAMAMOTO, S., NAKANISHI, K. and MATSUNO, R., "Ion-Exchange Chro-matography of Proteins", **Marcel DekkerInc., New York, USA**, 1988.
- [10] KORKISHKO, YU. N, FEDOROV, V. A., "Ion Exchange in Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics", **Cambridge International Science Publishing**, 1999.
- [11] KISTLER, S. S., "Stresses in Glass Produced by Nonuniform Exchange of Monovalent Ions", **Journal of American Ceramic Society**, p. 59-68, vol. 45, 1962.
- [12] ZIJILSTRRA, A. L. and BURGGRAAF, A. J., "Fracture Phenomena and Strength Properties of Chemically and Physically Strengthened Glass", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 49-68, vol. 1, 1968.

- [13] SCHULZE, G., "Versuche Über die Diffusion von Silber in Glas ", **Annalen der Physik**, p. 335-367, vol. 345, 1913.
- [14] RIGHINI, G. C. and PELLI, S., "Ion Exchange in Glass: a Mature Technology for Photonic Devices", **Materials and Devices for Photonic Circuits II, Proceedings of SPIE** , p. 93-99, vol. 4453, .
- [15] CHARLES, R. J., "Polarization and Diffusion in a Silicate Glass", **Journal of Applied Physics**, p. 1115-1126, vol. 32, 1961.
- [16] DOREMUS, R. H., "Exchange and Diffusion of Ions in Glass", **The Journal of Physical Chemistry**, p. 2212-2218, vol. 68, 1964.
- [17] GARFINKEL, H. M., "Ion-exchange Equilibria between Glass and Molten Salts", **Journal of Physical Chemistry**, p. 4175-4181, vol. 72, 1968.
- [18] IZAWA, T., NAKAGOME, H., "Optical Waveguide Formed by Electrically Induced Migration of Ions in Glass Plates", **Applied Physics Letters**, p. 584-586, vol. 21, 1972.
- [19] GIALLORENZI, T. G., WEST, E. J., KIRK, R., GINTER, R. and ANDREWS, R. A., "Optical Waves Formed by Thermal Migration of Ions in Glass", **Applied Optics**, p. 1240-1245, vol. 12, 1973.
- [20] FINDAKLY, T., "Glass Waveguides by Ion Exchange: A Review", **Optical Engineering**, p. 244-250, vol. 24, 1985.
- [21] STEWART, G., MILLAR, A., LAYBOURN, P. J. R., WILKINSON, C. D. W. and DeLAURE, R. M., "Planar Optical Waveguides Formed by Silver-Ion Migration in Glass", **Journal of Quantum Electronics**, p. 192-200, vol. QE-13, 1977.
- [22] STEWART, G. and LAYBOURN, P. J. R., "Fabrication of Ion-Exchange Optical Waveguides from Dilute Silver Nitrate Melts", **Journal of Quantum Electronics**, p. 930-934, vol. QE-14, 1978.
- [23] CHARTIER, G. H., JAUSSAUD, P., OLIVEIRA, A. D. de; PARRIAUX, O., "Optical Waveguides Fabricated by Electronic Field Controlled Ion Exchange in Glass", **Electronics Letters**, p. 132-134, vol. 14, 1978.
- [24] PELLI, S., BETTINELLI, M., BRENCI, M., CALZOLAI, R., CHIASERA, A., FERRARI, M., CONTI, G. N., SPEGHINI, A., ZAMPEDRI, L., ZHENG, J. and RIGHINI, G. C., "Erbium Doped Silicate Glasses for Integrated Optical Amplifiers and Lasers", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 372-376, vol. 345&346, 2004.

- [25] DE BERNARDI, C. MORASCA, S. SCARANO, D., "Low Loss High Performance Integrated Optic Wavelength Demultiplexers Fabricated by Na-K ion Exchange on Glass", **Proceedings of SPIE**, p. 155-161, vol. 1177, 1989.
- [26] NAJAFI, S. I, WU, C., "Single-Mode Ion-Exchanged Glass Waveguide Power Dividers", **Conference on Opticas Fiber Communication (Optical Society of America, Washington, DC)**, p. 3-5, vol. OFC89, 1989.
- [27] JANET, L. J., VOGEL, E. M., AITCHISON, J. S., "Ion-Exchange Optical Waveguides for All-Optical Switching", **Applied Optics**, p. 3126-3129, vol. 29, 1990.
- [28] LAVERS, C. R., ITOH, K., WU, S. C., MURABAYASHI, M., MAUCLINE, I., STEWART, G., STOUT, T., "Planar Optical Waveguides for Sensing Applications", **Sensors and Actuators B**, p. 85-95, vol. 69, 2000.
- [29] SAINT-ANFRÉ, F., BENECH, P. and KEVORKIAN, A. P., "Modellisation of a Semi-Leaky Waveguide: Application to a Polariser", **Proceedings SPIE**, p. 278-280, vol. , 1991.
- [30] BERGER, J. P., BENECH, P. SCHANEN, I., MAURY, G., MALBER, F. REYNAUD, F., "Combinig up to Eight Telescope Beams ina a Single Chip", **Proceedings of SPIE**, p. 968-995, vol. 40006, 2000.
- [31] SALGUEIRO, J. R., ROMAN, J. F., MORENO, V., "System for Laser Writing to Litograph Masks for Integrated Optics", **Optics Engeneering**, p. 1115-1123, vol. 37, 1998.
- [32] ALBERT, J. and YIP, G. L., "Stress-Induced Index Change for K⁺-Na⁺ Ion Exchange in Glass", **Electronics Letters**, p. 737-738, vol. 23, 1987.
- [33] ROSS, L., LILLIENHO, H., HOLSCHER, U., SCHLAAK, H. F. and BRANDENBURG, A., "Improved Substrate Glass for Planar Waveguides by Cs⁻ Ion Exchange", **Technical Digest, Topical Meeting on Integrated and Guided-Wave Optics**, p. 25-25, vol. 25, 1986.
- [34] BEGUIN, A., DUMAS,T., HACKERT, M. J., JASEN, R. and NISSIMI, C., "Fabrication and Performance of Low Loss Optical Components made by Ion Exchange in Glass", **Journal of Lightwave Technology**, p. 1483–1487, vol. 6, 1988.
- [35] TERVONEN, A. WEST, B. R., HONKANEN, S., "Ion-Exchanged Glass Waveguide Technology: A Review", **Optical Engineering**, p. 1-15, vol. 50, 2011.
- [36] ALI, S., GONELLA, F., MAZZOLDI, P., "Transport Mechanism of Multivalent Ions of Transition Metals into Silicate Glasses by Solid-State Field-Assisted Ion Exchange", **Journal od the Pakistan Materials Society**, p. 10-19, vol. 4, 2010.

- [37] HONKANEN, S., PÖYHÖNEN, P. TERVONEN, A. and NAJAFI, S. I., "Waveguide Coupler for Potassium- and Silver-Ion-Exchanged Waveguides in Glass", **Applied Optics**, p. 2109–2111, vol. 32, 1993.
- [38] WANG, W. J., HONKANEN, S., NAJAFI, S. I. and TERVONEN, A., "Four-port Guided-Wave Nonsymmetric Mach-Zehnder Interferometer", **Applied Physics Letters**, p. 150-152, vol. 61, 1992.
- [39] CARRIERE, J. T. A., "Ion-Exchanged Ring Resonator Integrated Optic Devices.", The University of Arizona, 2004.
- [40] CASTRO, J. M., GERAGHTY, D. F., WEST, B. R. and HONKANEN, S., "Fabrication and Comprehensive Modelling of Ion-Exchanged Bragg Optical Add/Drop Multiplexers", **Applied Optics**, p. 6166-6173, vol. 43, 2004.
- [41] ROMAN, J. E. and WINICK, K. A., "Photowritten Gratings in Ion-Exchange Waveguides", **Optics Letters**, p. 808-810, vol. 18, 1993.
- [42] ROYON, A., BOURHIS, K., BELLEC, M., PAPON, G., BOUSQUET, B., DESHAYES, Y., CARDINAL, T., CANIONI, L., "Silver Clusters Embedded in Glass as a Perennial High Capacity Optical Recording Medium", **Advanced Materials**, p. 1-5, vol. XX, 2010.
- [43] AUXIER, J. M., MORRELI, M. M., WEST, B. R., HONKANEN, S., SCHULZGEN, A., PEYGHAMBARIAN, N., SEN, S. & BORRELLI, N. F., "Ion-Exchanged Waveguides in Glass Doped with PbS Quantum Dots", **Applied Physics Letters**, p. 6098-7000, vol. 85, 2004.
- [44] TI, Y., FENG, Q., CAO, Y., JIA, L., QIN, W., ZHENG, J., FARRELL, G., "Photoluminescence of Copper Ion Exchange BK7 Glass Planar Waveguides", **Journal of Materials Science**, p. 7073-7078, vol. 43, 2008.
- [45] GARCÍA, M. A., GARCÍA-HERAS, M., CANO, E., BASTIDAS, J. M., VILLEGAS, M. A., MONTERO, E., LLOPIS, J., SADA, C., De MARCHI, G., BATTAGLIN, G. and MAZZOLDI, P., "Photoluminescence of Silver in Glassy Matrices", **Journal of Applied Physics**, p. 3737-3741, vol. 96, 2004.
- [46] BORSELLA, E., CATTARUZZA, E., DE MARCHI, G., GONELLA, F. MATTEI, G., MAZZOLDI, P. QUARANTA, A., BATTAGLIN, G., POLLONI, R., "Synthesis of Silver Clusters in Silica-Based Glasses for Optoelectronics Applications", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 122-128, vol. 245, 1999.

- [47] BORSELLA, E. BATTAGLIN, GARCIA, M. A., GONELLA, F., MAZZOLDI, POLLONI, R. QUARANTA, A., "Structural Incorporation of Silver in Soda-Lime Glass by the Ion-Exchange Process: A Photoluminescence Spectroscopy Study", **Applied Physics A**, p. 125-132, vol. 71, 2000.
- [48] HU, J., CAI, W., ZENG, H., LI, C., SUN, F., "Substrate Dependent Surface Plasmon Resonance Evolution of Ag Nanoparticles Treated in Atmospheres", **Journal of Physics: Condensed Matter**, p. 5415-5423, vol. 18, 2006.
- [49] LINK, S., EL-SAYED, M. A., "Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nano Crystals", **Annual Review Physics Chemistry**, p. 331-366, vol. 54, 2003.
- [50] KARTHIKEYAN, B., "Fluorescent Glass Embedded Silver Nanoclusters: An Optical Study", **Journal of Applied Physics**, p. 1-13, vol. 103, 2008.
- [51] VÉRON, O., BLONDEAU, J. P., ABDELKRIM, N., NTSOENZOK, E., "Luminescence Study of Silver Nanoparticles Obtained by Annealed Ionic Exchange Silicate Glasses", **Plasmonics**, p. 213-219, vol. 5, 2010.
- [52] BORSELLA, E., DE MARCHI, G., CACCAVALE, F., GONELLA, F., MATTEI, G., MAZZOLDI, P., BATTAGLIN, G., QUARANTA, A., MIOTELLO, A., "Silver Cluster Formation in Ion-Exchanged Waveguides: Processing Technique and Phenomenological Mode ", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 261-267, vol. 253, 1999.
- [53] GANGOPADHYAY, P., KESAVAMOORTHY, R., BERA, S., MAGUDAPATHY, P., NAIR, K. G. M., PANIGRAHI, B. K., NARASIMHAN, S. V., "Optical Absorption and Photoluminescence Spectroscopy of the Growth of Silver Nanoparticles", **Physical Review Letters**, p. 1-4, vol. 94, 2005.
- [54] WANG, P. and ZHANG, L., "Thermal Behavior of Silver in Ion-Exchanged Soda-lime Glasses", **Journal of American Ceramic Society** , p. 2285-2293, vol. 80, 1997.
- [55] WANG, P. and ZHANG, L. P., "Structural Role of Lead in Lead Silicate Glasses Derived from XPS Spectra", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 129-134, vol. 194, 1996.
- [56] BLONDEAU, J. P. H., VÉRON, O., CATAN, F., KAITASOV, O., SBAI, N., ANDREAZZA-VIGNOLLE, C., "Clustering of Silver Nanoclusters Embedded in Soda Lime Glasses Using Ionic Exchange and Helium Ion Bombardment", **Plasmonics**, p. 245-252, vol. 4, 2009.
- [57] SHENG, J., ZHENG, J., ZHANG, J., ZHOU, C., JIANG, L., "UV-Laser-Induced Nanoclusters in Silver Ion-Exchanged Soda-Lime Silicate Glass", **Physica B**, p. 32-35, vol. 387, 2007.

- [58] CHEN, Z. Y., LIANG, D., MA, G., FRANKEL, G. S., ALLEN, H. C. AND KELLY, R. G., "Influence of UV Irradiation and Ozone on Atmospheric Corrosion of Bare Silver", **Corrosion Engineering, Science and Technology**, p. 169-180, vol. 45, 2010.
- [59] WEAVER, F. X. and HOFLUND, G. B., "Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of AgO", **Journal of Physics Chemistry**, p. 8519-8524, vol. 98, 1994.
- [60] BIELMANN, M., SCHWALLER, P., RUFFIEUX, P. GRONING, O., SCHLAPBACH, L., GRONING, P., "AgO Investigated by Photoelectron Spectroscopy: Evidence for Mixed Valence", **Physics Review B**, p. 235431-23536, vol. 65, 2002.
- [61] CHEN, Y., KARVONEN, L., SÄYNÄTJOKI, A., TERVONEN, A., HONKANEN, S., "Ag Nanoparticles Embedded in Glass by Two-step Ion Exchange and Their SERS Application", **Optical Material Express**, p. 164-172, vol. 1, 2011.
- [62] SIMO, A, JOSEPH, V. FENGER, R., KNEIPP, J. and RADEMANN, K., "Long-Term Stable Silver Subsurface Ion-Exchanged Glasses for SERS Applications", **Chemical Physical Chemistry**, p. 1683-1688, vol. 12, 2011.
- [63] LIBARDI, H., GRIENEISEN, H. P., "Guided-Mode Resonance Absorption in Partly oxidized Thin Films", **Thin Solids Films**, p. 82-87, vol. 333, 1998.
- [64] LEE, G. J., LEE, Y. P., JUNG, S. J., HWANGBO, C. K, KIM, S. S., CHEONG, H., YOON, C. S., "Photo-Structuring of Silver-Oxide Films by Using Femtosecond Laser Pulses", **Journal of Korean Physical Society**, p. 1414-1418, vol. 53, 2008.
- [65] ZARZYCKI, J., "Glasses and the Vitreous State", (Cambridge University Press, 1991).
- [66] ZACHARIASEN, W. H., "The Atomic Arrangement in Glass", **Journal of the American Chemical Society**, p. 3841-3851, vol. 54, 1932.
- [67] CIDRA PRECISION SERVICES, "Fused silica glass", <http://www.cidraprecisionservices.com/pm/materials/fusedsilica.html>,
- [68] RAMASWAMY, R. V and SRIVATA, R., "Ion-exchange glass waveguides: A Review", **Journal of Lightwave Technology**, p. 984-1002, vol. 6, 1988.
- [69] JACKEL, J. L., "Glass Waveguides Made Using Low Melting Point Nitrate Mixtures", **Applied Optics**, p. 472-475, vol. 27, 1988.
- [70] DOREMUS, R. H., "Modern Aspects of the Vitreous State", **Butterworths, London**, 1962.

- [71] ANGIOLLETO, E., "Desenvolvimento de Processo para a Fabricação de Cerâmicas com Propriedades Antimicrobianas", Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [72] CHLUDZINSKI, P., RAMASWAMY, R. V. and ANDERSON, T. J., "Silver- Sodium Ion-Exchange in Soda-Lime Silicate Glass", **Physical Chemistry Glasses**, p. 169-175, vol. 28, 1987.
- [73] LUPASCU, A., KERVORKIAN, A., BOUDET, T., SAINT-ANDRE, F., PERSEGOL, D., LEVY, M., "Modeling Ion Exchange in Glass with Concentration-Dependent Diffusion Coefficients and Mobilities", **Optical Engineering**, p. 1603-1610, vol. 35, 1996.
- [74] LAITY, R. W., "Activity Coefficients in the Silver Nitrate-Sodium Nitrate System", **Journal of American Chemistry Society**, p. 1849-1851, vol. 79, 1957.
- [75] ROTHMUND, V. and KOMFELD, G., "Enaustaus Chim Permutit", **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, p. 129-163, vol. 103, 1918.
- [76] TERAJ, R., HAYAMI, R., "Ionic diffusion in glasses", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 217-264, vol. 18, 1975.
- [77] ALBERT, J. and LIT, J. W. Y., "Full Modeling of Field-Assisted Ion Exchange for Graded Index Buried Channel Optical Waveguides", **Applied Optics**, p. 2798-2804, vol. 29, 1990.
- [78] PIERTO, X., "Electro-Diffusion Equations of Monovalent Cations in Glass under Charge Neutrality Approximation for Optical Waveguide Fabrication", **Optical Materials**, p. 418-428, vol. 31, 2007.
- [79] PRIETO, X., SRIVASTAVA, R., LINÃRES, J., MONTERO, C., "Prediction of Space-Charge Density and Space-Charge Field in Thermally Ion-Exchanged Planar Surface Waveguides", **Optical Materials**, p. 145-151, vol. 5, 1996.
- [80] LILIENHOF, H. J., VOGES, E., RITTER, D. and PANTSCHER, B., "Field Induced Index Profiles of Multimode Ion-Exchanged Strip Waveguides", **Journal of Quantum Electronics**, p. 1877-1883, vol. 18, 1982.
- [81] ABOU-EL-LEIL, M. and COOPER, A. R., "Analysis of Field-Assisted Binary Ion-Exchange", **Journal of American Ceramic Society**, p. 390-395, vol. 62, 1979.
- [82] RAMASWAMY, R. V. and NAJAFI, S. I., "Planar, Buried, Ion-Exchanged Glass Waveguides: Diffusion Characteristics", , p. 883-891, vol. QE-22, 1986.

- [83] HIGGINS, M. L., SUN, K. H., "Calculation of Density and Optical Constants of a Glass from its Composition in Weight Percentage", **Journal of American Ceramic Society**, p. 4-11, vol. 26, 1943.
- [84] FANTONE, S. D., "Refractive Index and Spectral Models for Gradient- Index Materials", **Journal of Applied Optics**, p. 432-440, vol. 22, 1983.
- [85] SALEH, E. A., TEICH, M. C., "Fundamentals of Photonics", **John Wiley & Sons**, 1991.
- [86] TIEN, P. K, ULRICH, R., "Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides", **Journal of the Optical Society of America**, p. 1325-1337, vol. 60, 1970.
- [87] MAIER, S. A., "Plasmonics: Fundamentals and Applications", **Springer: New York**, 2007.
- [88] VOLMER, M., KREIBIG, U., "Optical Properties of Metal Clusters", **Springer-Verlag, Berlin**, 1995.
- [89] HOMOLA, J., YEE, S. S., GAUGLITZ, G., "Surface Plasmon Resonance Sensors: Review", **Sensors and Actuators B**, p. 3-15, vol. 54, 1999.
- [90] RAETHER, H., "Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces", **Springer-Verlag, Berlin**, 1998.
- [91] SHARMA, B., FORNTIERA, R. R., HENRY, A. I., RINGE, E. and VAN DUYN, R. P., "SERS: Materials, Applications and the Future ", **Materials Today**, p. 16-24, vol. 15, 2012.
- [92] STEVENSON, C.L.; DINH, V.T., "Signal Expressions in Raman Spectroscopy", **John Wiley and Sons Publishers, West Sussex, England**, 1996.
- [93] FLEISCHMANN, M.; HENDRA, P. J.; MCQUILLAN, A. J., "Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode", **Journal of the Chemical Society**, p. 163-166, vol. 26, 1974.
- [94] KNEIPP, K., "Surface-Enhanced Raman Scattering", **Physics Today**, p. 40-46, vol. 6, 2007.
- [95] JEANMAIRE, D. L., VAN DUYN, R. P., "Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode", **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, p. 1-20, vol. 84, 1977.
- [96] KNEIPP, K., WANG, Y., KNEIPP, H., PERELMAN, L. T., ITZKAN, I., DARSARI, R. R., and FELD, M. S., "Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)", **Physical Review Letters**, p. 1667-1670, vol. 78, 1997.

- [97] NIE, S. and EMORY, S. R., "Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering", **Science**, p. 1102–1106, vol. , 1997.
- [98] NIKOOBAKHT, B. and EL-SAYED, M. A., "Surface-Enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Gold Nanorods", **Journal of Physical Chemistry A**, p. 3372-3378, vol. 107, 2003.
- [99] ZOU, X. Q. and DONG, S. J., "Surface-enhanced Raman Scattering Studies on Aggregated Silver Nanoplates in Aqueous solution", **Journal of Physical Chemistry B**, p. 21545-21550, vol. 110, 2006.
- [100] PALMER, C., "Diffraction Gratings Handbook", **Thermo RGL; Rochester, New York**, 2002.
- [101] HUTLEY, M. C., "Diffraction Gratings", **Academic Press**, 1982.
- [102] CHIANG, K. S., "Effective-Index Function Method for the Analysis and Design of Inhomogeneous Planar Waveguides Based on the WKB Equation", **Optics Communication**, p. 1-6, vol. 84, 1991.
- [103] PANTCHEV, B., NICOLOV, Z., "Characterization of Refractive Index Profiles in Silver-Sodium Ion-Exchanged Glass Waveguides for Homogeneous Refracting Waveguide Structures", **Quantum Electronics**, p. 2459-2465, vol. 29, 1993.
- [104] BROQUIN, J. E., "Ion Exchanged Integrated Devices", **Proceedings SPIE**, p. 105-117, vol. 4277, 2001.
- [105] BORN, W., WOLF, E., "Principle of Optics", **Pergamon Press, Oxford**, 1965.
- [106] GONÇALVES, D., IRENE, E. A., "Fundamentals and Applications Of Spectroscopic Ellipsometry", **Química Nova**, p. 794-800, vol. 25, 2002.
- [107] HECHT, E., "Optics", **Addison Wesley**, 2002.
- [108] FOWLES, G. R., "Introduction to Modern Optics", **Dover: New York**, 1975.
- [109] PEDROTTI, F. L., PEDROTTI, L. S., "Introduction to Optics", **Prentice Hall: New Jersey**, 1993.
- [110] BRIGGS, D., "Surface and Interface analysis", **Proceedings of European conference on Applications of surface and interface analysis**, p. 1-2, vol. 16, 1990.
- [111] TOMPKINS, H. G., IRENE, E. A., "Handbook of Ellipsometry", **William Andrew, Springer**, 2005.

- [112] HADAMARD, M. Courdille, M., Steers, J. B., "Dispositif Électronique pour L'analyse et le Calcul des Coefficients de Fourier d'une Fonction Périodique et Ellipsometre Comportant un tel Dispositif", **Patente**, p. , vol. , 1980.
- [113] BLASSE. G., "Fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$): A luminescent compound with a long decay time", **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, p. 639-641, vol. 41, 1979.
- [114] CANHAM, L. T., "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers" , **Applied Physics Letters**, p. 1046-1048, vol. 57, 1990.
- [115] WEYL, W. A., "Fluorescence of Glass", **Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1035-1041, vol. 34, 1942.
- [116] PINHEIRO, C. D., PONTES, F. M., MAGNANI, R., PIZANI, P. S., BOSHI, T. M., VARELA, J. A., LEITE, E. R., LONGO, E., "The Role of Defect States in the Creation of Photo Luminescence in $SrTiO_3$ ", **Applied Physics A**, p. 81-85, vol. 5, 2002.
- [117] BORSELLA, E., CATTARUZZA, E., DE MARCHI, G., GONELLA, F., MATTEI, G., MAZZOLDI, P., QUARANTA, A., BATTAGLIN, G., POLLONI, R., "Synthesis of Silver Clusters in Silica-Based Glasses for Optoelectronics Applications", **Journal of Non-Crystalline Solids**, p. 122-128, vol. 245, 1999.
- [118] GANGOPADHYAY, P., KESAVAMOORTHY, R., BERA, S., MAGUDAPATHY, P., NAIR, K. G. M., PANIGRAHI, B. K., NARASIMHAN, S. V., "Optical Absorption and Photoluminescence Spectroscopy of Growth of Silver Nanoparticles", **Physical Review Letters**, p. 1-4, vol. 94, 2005.
- [119] GARCIA, M. A., GARCÍA-HERAS, M., CANO, E., BASTIDAS, J. M., VILLEGAS, M. A., MONTERO, E., LLOPIS, J., SADA, C., DE MARCHI, G., BATTAGLIN, G., MAZZOLDI, P., "Photoluminescence of Silver in Glassy Matrices", **Journal of Applied Physics**, p. 3737-3741, vol. 96, 2004.
- [120] MANIKANDAN, D., MOHAN, S., NAIR, K. G. M., "Absorption and Luminescence of Silver Nanocomposite Soda-Lime Glass Formed by Ag^+ - Na^+ Ion-Exchange", **Material Research Bulletin**, p. 1545-1550, vol. 38, 2003.
- [121] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. E., ECHLIN, P., JOY, D. C., ROMIG JR, A. D., LYMAN, C. E., FIORI, C., LIFSHIN, E., "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists", **New York: Plenum Press**, 1992.
- [122] MALINSKA, A. M., "Microscopia Eletrônica de Varredura", UFSC, 2005.

- [123] BINNING, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. H., "Atomic Force Microscopy", **Physics Review Letter**, p. 930-933, vol. 56, 1986.
- [124] FELDMAN, L. C., MAYER, J. W., "Fundamental of Surface and Thin Film Analysis", **Amsterdam: North-Holland**, 1986.
- [125] MILLBROOK INSTRUMENTS , "An Introduction to Secondary Ion Mass Spectrometry", **MILLBROOK INSTRUMENTS LIMITED**, p. , vol. , 2004.
- [126] HOFFMANN, E.; STROOBANT V., "Mass Spectrometry: Principles and Applications", **John Wiley & Sons, Chichester, UK**, 2007.
- [127] VICKERMAN, J. C., BRIGGS, D., "ToF-SIMS Analysis by Mass Spectroscopy", **Surface Spectra and IM Publications, Chichester, UK**, 2003.
- [128] VICKERMAN, J. C. AND GILMORE, I. S., "Surface Analysis- The Principal Techniques", **John Wiley & Sons**, 2009.
- [129] WILLIAMS, D. B. AND CARTER, C. B., "Transmission Electron Microscopy", **Springer**, 2009.
- [130] CHU, W. K., MAYER, J. W., NICOLET, M.A., "Backscattering Spectrometry", **Academic Press**, 1978.
- [131] VERMA, H. R., "Atomic and Nuclear Analytical Methods", **Springer**, 2007.
- [132] PERKIN-ELMER, "XPS Technical Instruction Workshop -Physical Electronics Division", **PERKIN-ELMER**, 1990.
- [133] LAWLESS, D., KAPOOR, S., MEISEL, D., SERPONE, N., "Reduction and Aggregation of Silver ions at the Surface of Colloidal Silica", **Journal of Physical Chemistry**, p. 9619 - 9625, vol. 98, 1994.
- [134] AL-KUHAILI, M, F, "Characterization of Thin Films Produced by the Thermal Evaporation of Silver Oxide", **Journal of Physics D: Applied Physics**, p. 2847-2853, vol. 40, 2007.
- [135] VARKEY, A. J. and FORT, A. F., "Some Optical Properties of Silver Peroxide (AgO) and Silver Oxide (Ag₂O) Films Produced by Chemical-Bath Deposition", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, p. 253-259, vol. 29, 1993.
- [136] MULLER, R. H., "Definitions and Conventions in Ellipsometry", **Surface Science**, p. 14-33, vol. 16, 1969.

- [137] HOROWITZ, F., PEREIRA, M. B., PELLI, S., RIGHINI, G. C., "Towards a more Accurate Refractive Index Profile of Ion Exchanged Waveguides", **Thin Solids Films**, p. 206-210, vol. 460, 2004.
- [138] GAO, X. Y., WANG, S. Y., LI, J., ZHENG, Y. X., ZHANG, R. J., ZHOU, P., YANG, Y. M., CHEN, L. Y., "Study of Structure and Optical Properties of Silver Oxide Films by Ellipsometry, XRD and XPS Method", **Thin Solids Films**, p. 438-439, vol. 455-456, 2004.
- [139] PAJE, S. E., LOPIS, J., VILLEGAS, M. A., NAVARRO, J. M. F. , "Photoluminescence of a Silver-Doped Glass", **Applied Physics A**, p. 431-434, vol. 63, 1996.
- [140] BORSELA, E., GONELLA, F., MAZZOLDI, P., QUANRANTA, A., BATTAGLIN, G., POLLONI, R., "Spectroscopy Investigation of Silver in Soda-Lime Glass", **Chemical Physics Letters**, p. 429-434, vol. 284, 1998.
- [141] WEAVER, J. F. and HOF LUND, G. B., "Surface Characterization Study of the Thermal Decomposition of AgO", **Journal of Physical Chemistry**, p. 8519–8524, vol. 98, 1994.
- [142] BIELMANN, M., SCHWALLER, P., RUFFLEUX, P., GRÖNING, O., SCHLAPBACH, L., GRÖNING, P., "AgO Investigated by Photoelectron Spectroscopy: Evidence for Mixed Valence", **PHYSICAL REVIEW B**, p. 235431-235435, vol. 65, 2002.
- [143] TJENG, L. H., MEINDERS, M. B. J., ELP, J VAN., GHIJSEN, J. and SAWATZKY, G. A., "Electronic Structure of Ag₂O", **Physical Review B**, p. 3190–3199, vol. , 1990.
- [144] ABE, Y., HASEGAWA, T., KAWAMURA, M., SASAKI, K., "Characterization of Ag Oxide Thin Films Prepared by Reactive RF Sputtering", **Vacuum**, p. 1-6, vol. 76, 2004.
- [145] HILDEBRANDT, P. and STOCKBURGER, M., "Surface-Enhanced Resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Colloidal Silver", **Journal of Physical Chemistry**, p. 5935-5944, vol. 88, 1984.
- [146] WATANABE, H., HAYAZAWA, N., INOUE, Y., KAWATA, S., "DFT Vibrational Calculations of Rhodamine 6G Adsorbed on Silver: Analysis of Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", **Journal of Physical Chemistry**, p. 5012-5020, vol. 109, 2005.