

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

JONATÃ CLEMENTE DOS SANTOS NICOLETTI GARCIA

Produção e caracterização de guias de ondas com escrita de laser de fs a partir de matrizes vítreas de telureto e germanato

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

JONATÃ CLEMENTE DOS SANTOS NICOLETTI GARCIA

Produção e caracterização de guias de ondas com escrita de laser de fs a partir de matrizes vítreas de telureto e germanato

Trabalho submetido com exigência parcial para obtenção do Grau de Tecnólogo em Materiais Processos e Componentes Eletrônicos.

Orientador: Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a família e amigos que me ajudaram durante toda esta fase acadêmica. Eles me deram inspiração para inovar e acreditar que sou capaz, além de que, aturaram e instruíram em todos os momentos de stress;

Agradecemos aos professores da Fatec SP, eles nos ensinaram grande parte do que nós conhecemos atualmente e, mostraram os meios para obter os conhecimentos e o modo de como aplicá-los. Em especial a minha orientadora, Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, por não me deixar perder o foco e me auxiliar todas as vezes que necessitei;

Agradecemos ao auxiliar, José Augusto Martins Garcia do Laboratório de Tecnologia de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec-SP, pelo tempo cedido e pelas atenções em retirar dúvidas durante a produção deste trabalho; E agradecer ao Prof^o Dr. Nicklaus e, a todos do IPEN pela atenção, auxílio e colaboração em todo período de elaboração deste documento.

Com um carinho mais que especial, quero a agradecer a Deus, onde Ele me acompanhou em todas as etapas da minha vida, principalmente neste curso. E sem Ele, nada teria sido possível;

Também gostaria de agradecer a todos que direta e indiretamente participaram na elaboração deste projeto.

Ao CNPq pelo apoio através da bolsa bem como ao INCT de Fotônica pela compra de materiais de consumo e permanentes.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de amostras vítreas de telureto e germanato para fabricação de guias de onda escritas com laser de Ti: safira com pulso de 100 femtosegundos (fs), para serem usadas em circuitos microfluídicos. Os circuitos microfluídicos são usados em análises de cor em testes ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay), medidas de fluxo, contagem de células e partículas, medidas de espectro de produtos de reação, obtenção de reações fotoinduzidas e em muitas outras aplicações. As matrizes vítreas à base de telureto e germanato possuem um alto índice de refração (~ 2), baixa energia de fônon (500 à 700 cm^{-1}), alta densidade (5g/cm^3) e ampla janela de transmissão (400 até $\sim 5000\text{nm}$). Estas características são muito importantes para que as referidas matrizes sejam usadas como guias de onda. Estudos anteriores do nosso grupo mostraram a possibilidade de uso da matriz $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, e da matriz $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ dopada com íons de Er^{3+} para amplificação da luz em 1532 nm, o que motiva a presente pesquisa. Resultados preliminares obtidos demonstram que as matrizes em questão são candidatas potenciais para aplicações como guias passivos em circuitos microfluídicos. Os resultados obtidos com os guias $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ de 6,3dB/cm em profundidade de 500um indicam que o material é promissor para uso em guias passivos produzidos com escrita de laser de fs; para o caso dos guias de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ foi também possível observar que a escrita com laser de fs com guias duplas representa também uma boa alternativa para produção dos guias passivos a ser dada continuidade em trabalhos futuros. Os menores valores para as perdas foram obtidos para guia duplo na amostra $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ escrita com energia de 30uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,24dB/cm); para o germanato em termos de qualidade de modo guiado o melhor resultado ocorreu para o guia duplo na amostra $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ escrita com energia de 30 uJ, velocidade de 1mm/min (este caso a perda foi de 1,75 dB/cm)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Circuito microfluídico com guias de onda integrados para análise de produto de reação no interior do reator	9
Figura 2 Diagrama de volume por temperatura para formação de vidro a partir do líquido [1].....	10
Figura 3 Representação estrutural do cristal (a) e amorfa (b) [1].....	11
Figura 4 Telúrio [9]	13
Figura 5 Germânio[11]	14
Figura 6 Circuito microfluídico usinado com laser de femtossegundos (à esquerda) e imagem de três canais de entrada (100µm de largura) com água colorida, vermelha, azul e amarela e um canal de saída. Observa-se que as três cores não se misturam na saída, evidenciando um fluxo laminar. [13].....	14
Figura 7 Escala de tempo para os fenômenos físicos associados à interação de pulsos de laser de fs com materiais transparentes. As barras representam as escalas de tempo típicas para os processos relevantes. Nota-se que embora a absorção de luz ocorra em um intervalo de tempo da ordem de femtossegundos, mudanças no material ainda ocorrem por alguns microssegundos após a irradiação [14]......	18
Figura 8 Guias de onda produzidas por escrita direta com laser de fs. (a) imagem de microscopia óptica de guias de onda escritas em um vidro. (b) Imagem de um guia de onda laser fabricado com escrita direta de fs. (c) Estrutura de uma rede de Bragg em um guia de onda. As linhas horizontais indicam os limites do guia de onda [14].	19
Figura 9 Confinamento óptico (esquerda) e ilustração dos diferentes índices na amostra	20
Figura 10 Etapas usadas na produção das amostras vítreas (T _g e T _a representam as temperaturas de transição vítrea e ambiente, respectivamente).....	25
Figura 11 Politriz APL-2	26
Figura 12 Solução de alumina.....	26
Figura 13 Flanela	27
Figura 14 Paquímetro.....	27
Figura 15 Amostra fixada com cera de abelha no disco metálico	27
Figura 16 JIG com a amostra fixada no interior.....	28
Figura 17 JIG na lapidadora.....	28
Figura 18 Lapidadora para polimento secundário	29
Figura 19 Amostra no microscópio.....	29
Figura 20 JIG.....	30
Figura 21 Lapidadora primária	30
Figura 22 Polidora	30
Figura 23 Microscópio óptico.....	31
Figura 24 Alo 3000.....	31
Figura 25 Alumina 1µm	31
Figura 26 Representação esquemática da escrita	32
Figura 27 diagrama esquemático do arranjo de medidas de perda por propagação e perfil de modo guiado.	33
Figura 28 Fotografia do arranjo para análise e caracterização de perdas.	33

Figura 29 Arranjo experimental para determinação das franjas de difração [Autoria própria].....	34
Figura 30 Vidro de TeO ₂ ZnO [Autoria própria].....	34
Figura 31 Vidro de GeO ₂ - PbO- Ga ₂ O ₃ [Autoria própria].....	38
Figura 32 Vidro de GeO ₂ -PbO [Autoria própria].....	39
Figura 33 Franjas formadas pela difração dos guias.....	40
Figura 34 Processo de escrita no interior da amostra vítrea.	41
Figura 35 Guia de onda gravado por laser de femtosegundos no sistema T3U do CLA – IPEN/SP	41
Figura 36 Guia de onda gravado pelas escritas do segundo processo em um mesmo local, observado por microscópio óptico.....	42
Figura 37 Perfis de campo próximo dos guias	42
Figura 38 Medida da potência na saída do guia com a amostra inteira	43
Figura 39 Medida da potência na saída do guia com a amostra cortada	43
Figura 40 Tratamento térmico	44
Figura 41 Potência na saída do guia em função do tempo de tratamento térmico à 100°C.....	44
Figura 42 Guia duplo na amostra GeO ₂ -PbO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 6mm/min	45
Figura 43 Guia duplo na amostra GeO ₂ -PbO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 6,24 dB/cm)	46
Figura 44 Guia duplo na amostra GeO ₂ -PbO escrita com Energia de 30 uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,75 dB/cm)	46
Figura 45 Foto da saída do guia incidindo em anteparo.	47
Figura 46 Guia duplo na amostra TeO ₂ -ZnO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 9,95 dB/cm)	48
Figura 47 Guia duplo na amostra TeO ₂ -ZnO escrita com Energia de 30uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,24 dB/cm)	48

Sumário

1. INTRODUÇÃO	8
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
2.1 Estado vítreo	10
2.2 Vidro Telureto.....	11
1.2.1 Telúrio	12
2.3 Vidro Germanato.....	13
1.3.1 Germânio	13
2.4 Sistema microfluídico	14
2.5 Escrita de laser de femtossegundos.....	15
2.6 Guias de ondas	19
2.6.1 Guia de Onda Vítreo Passiva e Ativa.....	20
2.6.2 Perdas em Guias de Onda.....	21
2.7 Estado da arte	23
2.7.1 Guias de ondas escrito com laser de fs em vidros de telureto e germanatos	23
3. METODOLOGIA.....	23
3.1 Produção dos vidros.....	23
3.2 Polimento dos vidros	25
3.3 Escrita com o laser de femtossegundos	32
3.4 Arranjo experimental para análise dos guias	33
3.5 Arranjo experimental usado para determinação das franjas de difração da escrita feita na amostra.....	34
4. RESULTADOS	34
4.1 Resultados da escrita única em amostra TeO ₂ -ZnO.....	40
4.2 Resultados da escrita única e dupla em amostras GeO ₂ -PbO.....	45
5. CONCLUSÕES.....	49
6. REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

As aplicações com vidros tiveram um crescimento intenso ao longo dos anos. A utilização desses materiais não se limitou somente ao uso doméstico, mas também permitiu a criação de equipamentos e dispositivos que contribuíram para o avanço tecnológico.

O estudo com materiais vítreos dopados com íons de terras-raras tem sido amplamente reportado na literatura e o uso de nanopartículas é bem recente e os resultados que vêm sendo obtidos pela comunidade científica são atraentes para o desenvolvimento de dispositivos na área de fotônica.

As nanopartículas metálicas ou semicondutoras tem grande influência na transmissão ou absorção de certos comprimentos de onda, além de alterarem várias propriedades do material (ópticas, elétricas, térmicas e mecânicas) permitindo amplas aplicações nas grandes áreas do conhecimento

Matrizes vítreas à base de teluretos e germanatos têm grande importância em estudos na área de fotônica, pois apresentam características interessantes, como alto índice de refração, larga janela de transmissão e baixa energia de fônon.

O presente trabalho tem como objetivo a produção e caracterização de amostras vítreas de telureto e germanato para fabricação de guias de onda escritas com laser de Ti: safira com pulso de 100 femtosegundos (fs).

As referidas guias serão usadas em circuitos microfluídicos cuja execução faz parte do projeto temático FAPESP n 2013-26113-6, coordenado pelo Prof Dr Wagner Rossi do CLA/IPEN-SP no qual o guia terá o papel de monitorar e analisar processos químicos e/ou bioquímicos, conforme mostra a figura 1. O trabalho será então realizado em colaboração com a referida Instituição que possui o arranjo experimental para a escrita dos guias de onda. As demais etapas, produção e caracterização óptica, serão realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP.

O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo de muitas composições de materiais vítreos à base de óxido de metal pesado, germanatos e teluretos, nas formas de bulk e de filmes finos, dopados com íons de terras-raras com e sem nanopartículas metálicas.

Matrizes vítreas à base de óxidos de metais pesados constituem materiais de relevância para diversas aplicações devido aos seus altos índices de refração (maior ou igual 2 com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos), baixa energia de fônon (500 até 700 cm^{-1}), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio (400 nm até aproximadamente 7000 nm). Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos.

Os resultados obtidos com estes materiais vítreos nanoestruturados marcaram o pioneirismo do grupo nesta área e motivam o desenvolvimento da pesquisa com este enfoque. Estudos anteriores do nosso grupo mostraram a possibilidade de uso da matriz $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$, e da matriz $\text{GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ dopada com íons de Er^{3+} para amplificação da luz em 1532 nm, o que motiva a presente pesquisa.

O trabalho está estruturado na seguinte forma: no capítulo 2, são apresentados os conceitos básicos de vidros, o capítulo 3 aborda a metodologia envolvida nesse trabalho, mostrando como foram preparadas as amostras vítreas e as técnicas de caracterização óptica envolvidas. No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados.

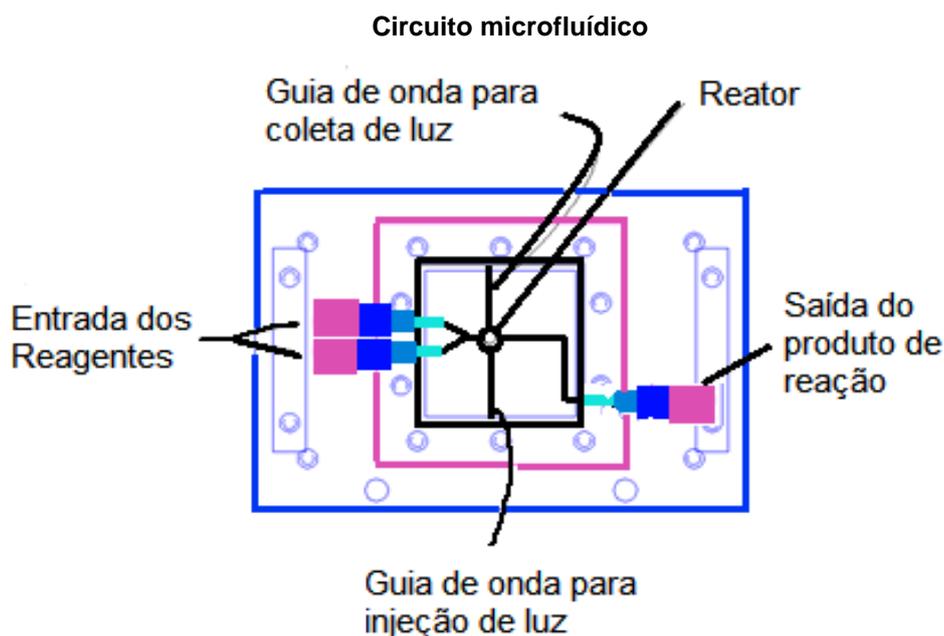


Figura 1 Circuito microfluídico com guias de onda integrados para análise de produto de reação no interior do reator

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Estado vítreo

O vidro é um sólido, com formato definido no molde em que foi vertido ou do modo que foi manejado.

Para entendermos o processo de obtenção do vidro, vamos compará-lo com um cristal. Para formar um cristal ou um vidro, precisamos de reagentes que serão fundidos e depois resfriados (Figura 2).

Fundamentals of the Glassy State

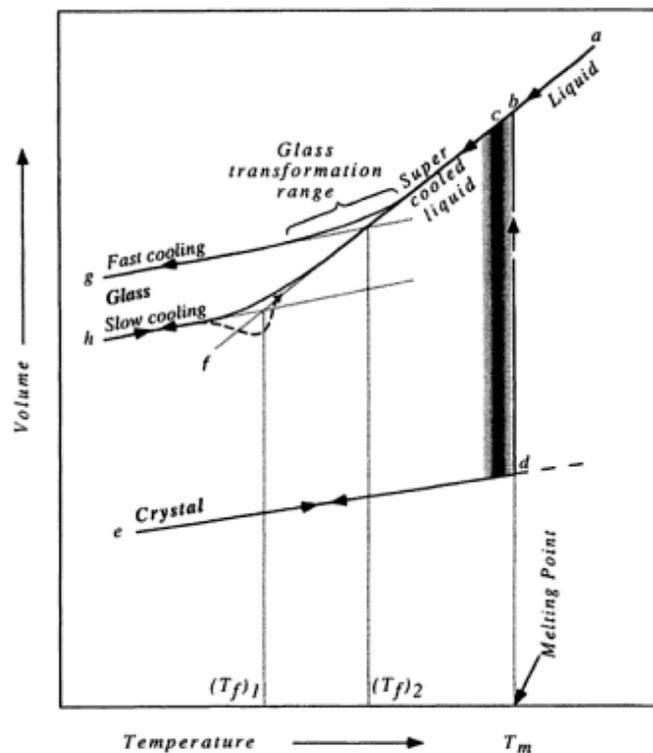


Figura 2 Diagrama de volume por temperatura para formação de vidro a partir do líquido [1]

A partir de um conjunto de reagentes fundidos (estado líquido), quando resfriados rapidamente, este conjunto passa da fase de cristalização por perder energia rapidamente, não dando tempo assim dos átomos se rearranjarem e formar o cristal. Devido ao rápido resfriamento, tem-se uma estrutura amorfa (vidro). A condição de estado vítreo ocorre para composições cuja viscosidade é sensível à temperatura e uma alta viscosidade é determinante para que o estado vítreo aconteça.

A temperatura de estado vítreo ou transição vítrea é chamada de T_g , e está localizada no intervalo compreendido T_{f1} e T_{f2} na Figura 1. O intervalo

desta temperatura T_g está relacionado diretamente com a velocidade de resfriamento.

Após o resfriamento, o vidro tem uma estrutura atômica não periódica, sem simetria, com quebra ou falta de periodicidade típica das estruturas amorfas (Figura 3).

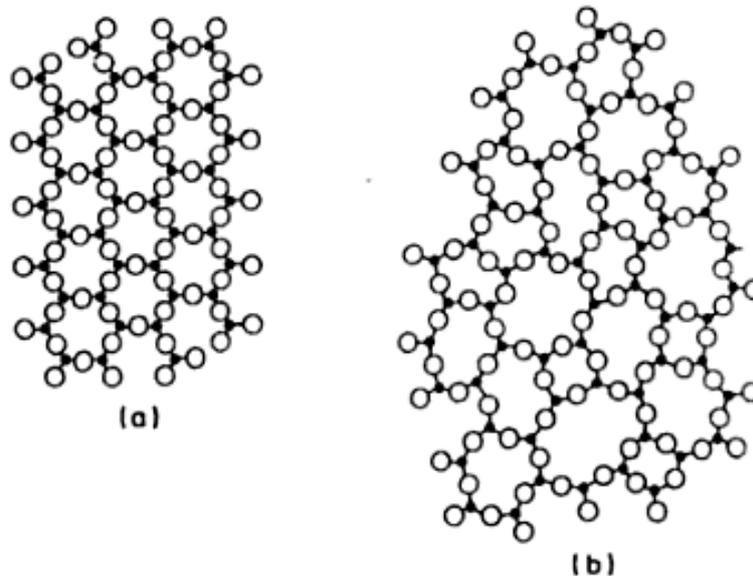


Figura 3 Representação estrutural do cristal (a) e amorfa (b) [1]

O vidro possui características semelhantes ao cristal, como o índice de refração, capacidade calorífica, condutividade térmica, propriedades mecânicas e elétricas. Essas propriedades no vidro apresentam comportamento isotrópico e o material não possui plano de clivagem. O vidro está em um estado metaestável e por isso pode cristalizar, sofrendo devitrificação. [1,2,3]

2.2 Vidro Telureto

Os vidros de óxido de telúrio apresentam diversas características muito utilizadas em dispositivos ópticos como; alto índice de refração (1,8 - 2,3) com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos [4,5], baixa energia de fônon (cerca de 600 cm^{-1}), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio (400 até aproximadamente 7000 nm). Essas características tornam esses materiais promissores para diversas aplicações com dispositivos fotônicos.

Em uma composição vítrea de fórmula geral $AnOm$, onde são necessárias características ópticas, é necessário que os formadores de rede, os cátions (A) possuam massa atômica maior que 50 e por consequência baixa energia de ligação com os oxigênios (ânions). Estas são características de óxidos de metais pesados, por exemplo, óxido de telúrio e germânio. Devido às baixas energias de ligação, obtém-se a baixa energia de fônon, a larga janela de transmissão, densidades superiores a 6g/cm^3 e altos índices de refração (normalmente 1,8). A equação 1, expressa a influência da ligação cátion-oxigênio (ânion) no limiar de transmissão do infravermelho. [6,7]

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

Onde:

ν - é a frequência de vibração;

k - é a força elástica de restauração;

μ - é massa reduzida dos íons, que pode ser obtido a equação 2.

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2)$$

Onde:

m_c - é a massa do cátion;

m_o - é a massa atômica de oxigênio.

1.2.1 Telúrio

O nome Telúrio (Figura 3) é derivado do latim Tellus que significa Terra. Este elemento foi descoberto em 1782 por Franz Muller von Reichenstein, o Telúrio foi encontrado no minério de ouro. O minério foi obtido por Klaploth, que o isolou com água régia, precipitando a solução com KOH em excesso, filtrando, e na solução resultante adicionando HCl. O produto obtido era misturado com óleo e aquecido para redução. Atualmente o telúrio é recuperado por meio da lama anódica proveniente do refino de cobre. O Telúrio é um semi-metal prateado, que ao ser queimado com ar formando o TeO_2

branco. Este minério não reage com HCl, porém é atacado pelo HNO₃ e H₂SO₄. Ele pode ser encontrado na forma de pó amorfo cinza escuro. [8]

O Telúrio é um material semicondutor de corrente elétrica, não magnético, possui estrutura cristalina hexagonal, além de ter temperatura de fusão de 450°C e de ebulição a 990°C.[9]

Telúrio



Figura 4 Telúrio [9]

2.3 Vidro Germanato

Os vidros de Germanatos possuem características similares aos vidros de telúrio como alto índice de refração (1,8 - 2,3) com propriedades de óptica não linear importantes para aplicações com laser de pulsos ultracurtos, baixa energia de fônon (cerca de 600 cm⁻¹), quando comparados com os silicatos e boratos, alta densidade e ampla janela de transmissão desde a região do visível até a do infravermelho médio (400-5000nm).

Alguns germanatos também possuem comportamentos importantes para óptica não linear, quando comparados aos silicatos. [10]

1.3.1 Germânio

O nome Germânio (Figura 4) vem do nome latino da Alemanha (Germania). O minério foi descoberto por Clemens A. Winkler em 1886 na Frieberg, Alemanha. O elemento foi encontrado no mineral Argirodita (4Ag₂S.GeS₂), por meio da redução do seu sulfeto com hidrogênio. O Germânio foi o terceiro elemento previsto por Mendeleev que o chamou de Ekasilício. Ele é obtido hoje em dia por meio do subproduto do processamento de minérios de zinco e a partir da redução do GeO₂ com hidrogênio. Este elemento é cinza-claro brilhante, além de ser estável ao ar em temperatura ambiente e que se dissolve em ácido nítrico. Seu óxido (GeO₂) se dissolve em meio básico formando Germanatos (GeO₃²⁻). [11]

O Germânio é um semi-metal que possui propriedades semi-condutoras como o silício, além de possuir estrutura cristalina cúbica, e possui temperaturas de fusão de 938°C e de ebulição a 2832°C.[12]

Germânio



Figura 5 Germânio[11]

2.4 Sistema microfluídico

Apresentaremos a seguir considerações sobre sistemas microfluídicos mostrado na Figura 6; eles diferem de um sistema fluídico convencional, pois o fluxo de operação se dá no regime laminar ao contrário do turbulento (convencional). Este regime de trabalho deve-se aos canais de escoamento do fluido que possuem uma escala muito reduzida, fazendo com que a interação entre as moléculas seja mínima. Logo, a difusão entre as mesmas é praticamente nula, podendo assim denominá-la de regime linear. [13]

Circuito microfluídico usinado com laser de fs

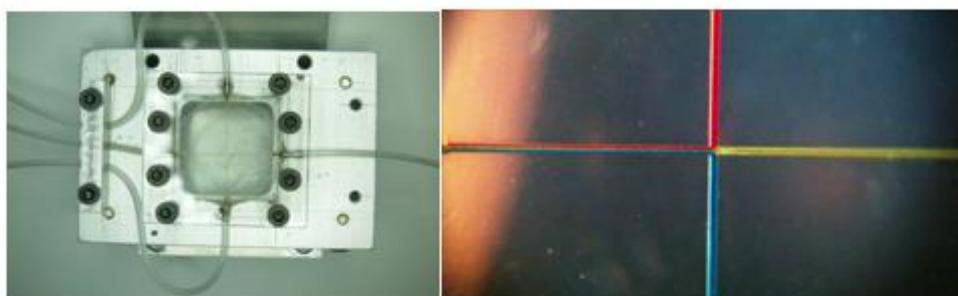


Figura 6 Circuito microfluídico usinado com laser de femtossegundos (à esquerda) e imagem de três canais de entrada (100µm de largura) com água colorida, vermelha, azul e amarela e um canal de saída. Observa-se que as três cores não se misturam na saída, evidenciando um fluxo laminar. [13]

Conforme apresentado na figura 6, no regime linear não há mistura entre as diferentes cores dos fluidos.

A figura 1 mostra a posição em que serão colocados os guias produzidos no presente trabalho.

2.5 Escrita de laser de femtossegundos

A escrita com laser de fs baseia-se no uso de laser pulsado de alta potência para fabricar guias com diâmetro de poucas dezenas de micra. O referido procedimento altera a estrutura do material e suas propriedades ópticas e conseqüentemente o índice de refração; baseia-se então na modificação localizada do índice de refração no material, induzido por meio de absorção não-linear dos pulsos ultracurtos fortemente focalizados dentro de um meio transparente. Cabe lembrar que guias de onda tem como papel confinar um feixe de luz de forma controlada. O conceito básico de confinamento óptico consiste na presença de um núcleo envolvido por material com índice de refração menor, o que torna possível o confinamento da luz por reflexão interna, no referido núcleo. As geometrias do guia, bem como o material empregado na sua fabricação, determinam como as ondas eletromagnéticas serão conduzidas ao longo do guia. Durante a propagação da luz podem ocorrer perdas relacionadas ao material e ao processo de fabricação do guia. Por este motivo o presente trabalho tem como objetivo determinar as melhores composições vítreas e condições de escrita (parâmetros como velocidade da escrita e intensidade do laser de fs) para a fabricação de guias com pequenas perdas na região do visível. Passemos a discorrer sobre algumas questões pertinentes á escrita com laser de fs.

A escrita do guia por meio do laser de fs ocorre de maneira direta, o que implica que não é necessária a utilização de máscaras.

A microfabricação com laser de fs (femtosegundos) foi demonstrada em 1994, por meio da ablação das estruturas micrométricas em superfícies de sílica e prata foi possível formar canais, que podem remover o material ou apenas mudar seu índice de refração[14]. Devido às melhorias na resolução deste tipo de laser, foi possível a precisão na escala dos nanômetros [14].

A microfabricação do laser possui diversas vantagens como:

- O confinamento espacial do feixe junto com o movimento das mesas (varredura da amostra) permite a obtenção de estruturas tridimensionais;
- O processo de fabricação é baseado na absorção não linear da energia no meio destinado;
- A possível criação de uma “placa mãe” óptica, onde um substrato poderia servir como integração entre sistemas elétrico e ópticos (sistemas fotônicos). A fabricação destes dispositivos poderia ocorrer antes ou depois no substrato transparente;

Durante a microfabricação com o laser de fs ocorre uma mudança estrutural, que gera mudança permanente do índice de refração na região do feixe. A formação de trincas e “buracos” também é possível quando a potência do laser for muito intensa. Logo a aplicação de pulsos de laser de fs pode ser usada para modificar localmente a estrutura do vidro e o índice de refração de vidros ópticos, objeto de estudo desde a última década[15–17]. Em 1996 foi demonstrado que pulsos de laser de femtosegundos, operando na região do infravermelho, podem causar uma modificação do índice de refração dentro de alguns materiais[18–19].

O laser de femtosegundo é uma ferramenta poderosa para realizar modificações microscópicas na estrutura do vidro. Comparado com sistema de onda contínua (CW) e lasers pulsados, o laser de femtosegundo tem duas características que se destacam: (1) a diminuição do efeito térmico devido ao tempo muito curto em que a energia é depositada no material e (2) a criação de processos não-lineares ativados pela incidência altamente localizada dos fótons e pela sua alta intensidade. Devido ao tempo ultracurto da interação matéria-luz e a alta potência de pico, a transformação de materiais com o laser de femtosegundo é geralmente caracterizado pela ausência de uma difusão térmica considerável, o aquecimento local vai ser acumulado durante toda a passagem do pulso [20].

A principal razão para utilizar este laser é a intensidade do seu campo elétrico no ponto focal do feixe que pode atingir até 10^{12} W/cm², o suficiente para induzir diversas reações físico-químicas não-lineares no material usando uma lente de focalização. Em geral, a largura de pulso é 100fs e a energia 1μJ.

Espera-se que as reações fotoinduzidas ocorram somente perto do foco do feixe devido a processos multifotônicos. Nos últimos anos, esforços consideráveis vêm sendo feitos no campo de modificações microscópicas tridimensionais de materiais transparentes usando laser de femtosegundo. Aplicações promissoras vêm sendo demonstradas para a formação de memória óptica tridimensional, fabricação de guias de onda ópticos, acopladores e cristais fotônicos

Davis et al. [15] descobriram que as mudanças no índice de refração da ordem de 10^{-2} a 10^{-3} podem ser induzidas em vários tipos de vidro por irradiação com pulsos de laser de femtosegundos focalizados. Usando um laser de femtosegundos com uma alta taxa de repetição, guias de onda ópticos permanentes podem ser escritos em vários vidros, onde as mudanças de índice de refração são continuamente induzidas ao longo de um caminho percorrido pelo ponto focal do feixe de laser. Guias de onda podem ser escritos dentro de vários vidros, tais como sílica fundida e sintética, sílica dopada com Ge, vidros de borosilicato, borato, fosfato, fluorofosfato, fluoretos e calcogenetos.

Guias de onda têm sido escritos focalizando os pulsos de laser através de uma objetiva de microscópio e movendo a amostra vítrea paralela ou perpendicularmente ao eixo do feixe de laser. As mudanças no índice de refração são induzidas ao longo do caminho percorrido pelo ponto focal e os guias são escritos dentro de diversos vidros. No processo de produção dos guias de onda, os danos induzidos pelo laser diferem para cada vidro. Nota-se que o coeficiente de absorção multifotônica, o “gap” da banda, a energia de dissociação de ligação e propriedades térmicas, tais como a condutividade térmica, o coeficiente de expansão térmica e temperatura de fusão são essencialmente diferentes para cada vidro. Portanto, podemos explicar a diferença nos limiares de dano, assumindo que o dano induzido pelo laser é resultante da ionização multifotônica, do aquecimento por efeito Joule e/ou do aquecimento convencional pela transição multifotônica e/ou da formação de plasma.

Nos materiais transparentes, a absorção da luz é não-linear, pois a energia dos fótons incidentes não é suficiente para que ocorram as transições eletrônicas permitidas. Nesta absorção não-linear, a intensidade do campo

elétrico do pulso tem que ser praticamente igual ao campo elétrico responsável pela ligação dos elétrons de valência ao átomo (na ordem de 10^9V/m) [14]. A fim de se obter este campo elétrico, é necessário que o laser tenha alta intensidade e focalização.

Na irradiação, o pulso do laser transfere energia através da ionização não-linear. Quando o pulso dura mais que 10fs há contribuição da absorção linear mediada por fônons, até que os elétrons adquiram energia cinética suficiente para excitar outros elétrons ligados (chamado de ionização avalanche) [14,21]. Quando a densidade de elétrons excitados atinge 10^{29} m^{-3} o material se encontra em estado plasmático, onde os elétrons oscilam com a frequência natural que é ressonante com a frequência do laser de excitação, o que leva a reflexão e absorção da energia de pulso remanescente [14].

Parte da energia absorvida pelos elétrons é transferida à rede na escala de picossegundos. Na escala de microssegundos, a energia térmica se difunde para fora da região focal. Com uma energia suficientemente alta, estes processos podem causar fusão e movimentação iônica, induzindo uma modificação estrutural permanente no material. A Figura 6, mostra um diagrama com os eventos e suas escalas de tempo correspondentes [14].

Interação dos pulsos com material transparente

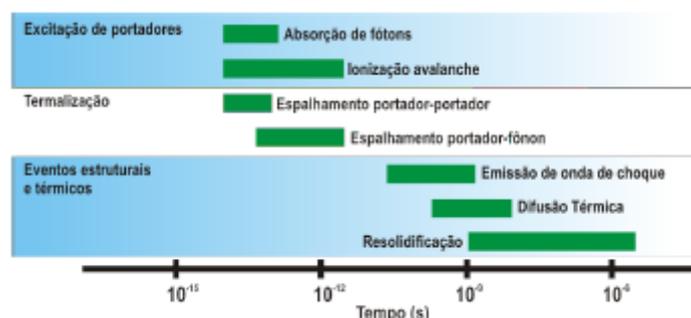


Figura 7 Escala de tempo para os fenômenos físicos associados à interação de pulsos de laser de fs com materiais transparentes. As barras representam as escalas de tempo típicas para os processos relevantes. Nota-se que embora a absorção de luz ocorra em um intervalo de tempo da ordem de femtossegundos, mudanças no material ainda ocorrem por alguns microssegundos após a irradiação [14].

As diferentes escalas de tempo durante a microfabricação com o laser de fs, fornecem o entendimento da mudança estrutural. Para pulsos de duração inferiores a um picossegundo, a escala de tempo na qual os elétrons são excitados é menor do que o tempo de espalhamento elétrons-fônon (~1ps).

Portanto, pulsos de laser com duração de femtosegundos se extinguem antes que os elétrons excitarem qualquer íon termicamente. A difusão para fora da região focal é mínima, o que aumenta bastante a precisão da transferência de energia do método [14]. O confinamento e reprodutibilidade da excitação não-linear tornam possível o emprego da modificação induzida por laser de fs para usos práticos.

A fabricação de guias de onda foi uma das primeiras demonstrações do potencial da microfabricação com laser de fs para aplicações em fotônica [14,21].

A Figura 7 mostra alguns exemplos de guias de onda fabricadas por escrita direta com laser de fs, com diversas aplicações. [14]

Guias de ondas produzidos por fs

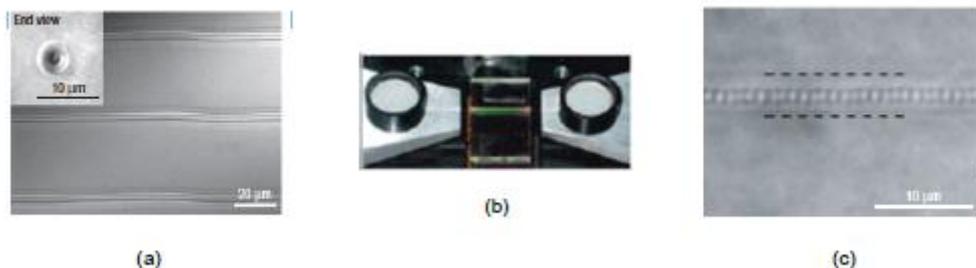


Figura 8 Guias de onda produzidas por escrita direta com laser de fs. (a) imagem de microscopia óptica de guias de onda escritas em um vidro. (b) Imagem de um guia de onda laser fabricado com escrita direta de fs. (c) Estrutura de uma rede de Bragg em um guia de onda. As linhas horizontais indicam os limites do guia de onda [14].

Estas vantagens desencadearam o desenvolvimento de diversos tipos de dispositivos, como guias de onda [22,23], guias de onda amplificadores[24], grades de difração[25] e sensores e sistemas biomédicos [25,26] entre outros.

2.6 Guias de ondas

O guiamento de onda consiste basicamente no confinamento óptico em um material, que possui diferentes índices de refração, conforme mostra a figura 8. O maior índice de refração está localizado no interior, ou núcleo (n_2) e o menor nas vizinhanças do mesmo (n_1), garantindo assim o confinamento por reflexão interna.

Guia de onda

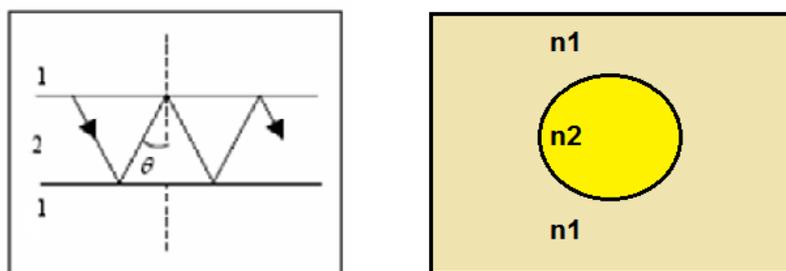


Figura 9 Confinamento óptico (esquerda) e ilustração dos diferentes índices na amostra

Para que os índices de refração sejam diferentes dentro da matriz vítrea, será feita a escrita com o laser de fs, por meio de pulsos de alta potência; isto formará os guias com diâmetro de poucas dezenas de micra. Este procedimento de escrita causa uma modificação localizada na estrutura do material, conforme explicado, formando assim diferentes índices de refração no material, devido a absorção não linear de pulsos ultracurtos fortemente localizados no interior da amostra.

Passamos a discorrer sobre as diferenças entre guias de onda passivos e ativos e sobre perdas em guias

2.6.1 Guia de Onda Vítrea Passiva e Ativa

Os guias de onda amorfos podem ser divididos em passivos e ativos. Um guia é denominado passivo quando sua função é acoplar, dividir e ramificar a onda. Os guias ativos são formados de materiais com características não lineares capazes de gerar ganhos ópticos, são formados por materiais dopados com íons de terras-raras e os ganhos ópticos acontecem devido à excitação dos íons de terras-raras seguida de emissão da luz amplificada.

Os guias possuem uma atenuação do sinal de entrada em comparação ao de saída, que recebe o nome de perda [27]. Estas perdas dependem de uma série de fatores.

O número de modos guiados em um guia de onda depende do contraste de índice de refração do guia de onda, bem como da sua geometria e do comprimento de onda da luz. Se houver apenas a propagação de um modo

guiado, diz-se que o guia de onda é monomodo. Se mais de um modo guiado estiver presente em um mesmo guia, o guia é chamado multimodo. Cada um dos modos guiados apresenta uma constante de propagação e uma distribuição de intensidade de campo distintas. Guias de onda com baixo contraste de índice de refração apresentam comportamento monomodo, entretanto o confinamento da luz no guia é pior que em guias de alto contraste de índice de refração.

2.6.2 Perdas em Guias de Onda

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

Perdas por Espalhamento – As perdas por espalhamento acontecem pelas imperfeições presentes no interior ou na superfície. A existência de defeitos na matriz, variações na sua composição, entre outros, são as causas para este tipo de perda. O espalhamento da luz ocorre quando alguns fótons do feixe de luz incidente encontram estas irregularidades e desviam o seu ângulo de propagação. Com isso, modos radiativos são gerados e ocorre a perda de intensidade óptica no interior do guia de onda. Efeitos como este interferem negativamente no confinamento da luz no guia. As perdas por espalhamento de superfície são geradas pela rugosidade, já que a obtenção de superfícies totalmente lisas é muito difícil. De um modo geral, a fonte predominante de espalhamento no guia óptico está localizada nas interfaces e está associada às irregularidades da matriz vertida. A atenuação por espalhamento também é diretamente proporcional à diferença entre os índices de refração entre a região do núcleo e da cobertura. Assim, guias de onda que apresentem alto índice de refração, geralmente apresentarão maiores perdas por propagação, em comparação aos guias de baixo índice de refração.

Perdas por Absorção – Ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação. Na maioria dos materiais dielétricos, a

absorção pode ser considerada nula, desde que a presença de contaminantes no interior do guia seja bem controlada.

Perdas por Reflexão – Ocorrem em materiais que refletem parte da radiação incidência em função da superfície de entrada da luz

Perdas por Radiação – Este tipo de perda envolve a diminuição da energia do modo guiado pela existência da probabilidade de alguns fótons escaparem da matriz do guia de onda na interface da matriz com o ar. Este tipo de perda se torna relevante em sistemas com baixa eficiência de confinamento da luz. O confinamento do feixe luminoso dentro do guia de onda (comprimento de onda da luz maior que a espessura do guia) faz com que parte dele se propague nas interfaces, originando ondas evanescentes. Guias com alto contraste de índice de refração apresentam vantagem neste contexto, já que o confinamento óptico da luz na região do núcleo é maior. Com isso, menores serão também as perdas em curvaturas, e dispositivos ópticos com alto nível de compactação podem ser obtidos [27,28].

Perdas por Acoplamento – Para acoplar luz em um guia de onda pode-se focalizá-la na extremidade do guia em um ângulo apropriado. O acoplamento depende fortemente das espessuras e dos índices de refração das camadas, e do ângulo de incidência do feixe.

Em outras palavras, ao se colocar um feixe eletromagnético em um guia de onda menor que o diâmetro do feixe de entrada, parte da potência de entrada é perdida e esta perda é chamada de perda de acoplamento.

A perda de acoplamento pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\text{perda}_{\text{acopl}} \approx 10 \log_{10} \frac{4a^2 W_H W_V}{(a^2 + W_H^2)(a^2 + W_V^2)}$$

Onde a é o diâmetro do feixe utilizado para acoplamento e W_H e W_V são as dimensões horizontal e vertical na intensidade $1/e^2$ do modo guiado. [27]

Assim a perda total em um guia é dada por:

$$\begin{aligned} \text{Perda total} = & \text{Perda por propagação} + \text{Perda por acoplamento} \\ & + \text{Perda por reflexão} \end{aligned}$$

A perda por propagação pode ser determinada experimentalmente pela equação:

$$\alpha = -\frac{10 \log \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}{Z}$$

Onde P2 representa a potência de saída, P1 a potência de entrada, Z o comprimento do guia.

No presente trabalho só será calculada a perda por propagação, que se refere a resposta do material; não serão calculadas assim as demais perdas

2.7 Estado da arte

2.7.1 Guias de ondas escrito com laser de fs em vidros de telureto e germanatos

Passamos a discorrer sobre resultados da literatura sobre escrita em guias de onda vítreos.

Guias canal usando a técnica de escrita com laser de fs foram reportados em vidro fosfotelureto dopados com érbio e fosfato codopados com érbio e itérbio, para amplificadores integrados e lasers que operam na banda C (1530- 1565 nm) [29,30]. Estudos sobre a escrita com laser de 130 fs em guias curtos com mudança positiva do índice de refração em vidros de nióbio telureto [16, 31] foram também realizados. Até o momento, a técnica de escrita de laser de fs também foi relatada para os vidros que seguem: fosfatos e silicatos dopados com Nd e Er [32], oxiflureto de silicato dopados com Er e Yb/Er; vidro fosfotelureto dopado com Er; bismutatos dopados com Er e cristais LiF e YAG [29,30,33,34,35-51]. Foi também mostrado ganho de 3,2dB/cm para 500 mW em 1535 nm, em guias de fosfato escritos com laser de fs [41]. Nosso grupo demonstrou, pela primeira vez, ganho de 2,7 dB/cm para 250 mW, em 1530 nm, em guias germanatos $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ dopados com Er^{3+} [15] também escritos com essa técnica.

3. METODOLOGIA

3.1 Produção dos vidros

As amostras de vidro foram confeccionadas em forno de atmosfera não controlada. Os reagentes que formam as várias matrizes a serem produzidas á

base de TeO₂, GeO₂, PbO e Ga₂O₃ e têm pureza de 99,99% (importados da Fluka e da Sigma-Aldrich) e foram pesados em balança com precisão de +0,01%, misturados mecanicamente e introduzidos no cadinho de platina pura (germanto) alumina, dependendo da composição, para serem levados ao forno, onde ocorreu a fusão.

Foram produzidos vidros com as composições (em % de peso) : 17.0GeO₂-72.8PbO-10.2Ga₂O₃ , 40GeO₂-60PbO e 85TeO₂-15ZnO.

A tabela a seguir mostra as temperaturas de fusão e de tratamento de cada caso bem como o cadinho usado.

Dados das amostras

Amostra	Temperatura de fusão	Temperatura de tratamento	Tempo de tratamento	Cadinho
40GeO ₂ -60PbO	1200°C	420°C	1h	Alumina
17.0GeO ₂ -72.8PbO-10.2Ga ₂ O ₃	1200°C	392°C	1h	Platina
85TeO ₂ -15ZnO	800°C	325°C	1h	Platina

Tabela 1 Amostras com temperatura de fusão , temperatura de tratamento e tempo de tratamento e tipo de cadinho

Após a fusão a mistura foi vertida em molde e latão pré-aquecido, para ser introduzida num outro forno para tratamento térmico, em temperatura próxima a de transição vítrea (T_g), onde permaneceu por aproximadamente 1 hora para evitar a formação de tensão internas no vidro.

Conforme mostra a tabela 1 para o vidro TeO₂-ZnO foi feito tratamento à 325°C por 1 h; para o germanato (PbO-GeO₂) foi feito tratamento à 420°C por 1 h e para GeO₂-PbO-Ga₂O₃ o tratamento se deu por 1h à 392°C

Após este procedimento o forno foi desligado e a amostra nele permaneceu por aproximadamente 12 horas até que seja atingida a temperatura ambiente.

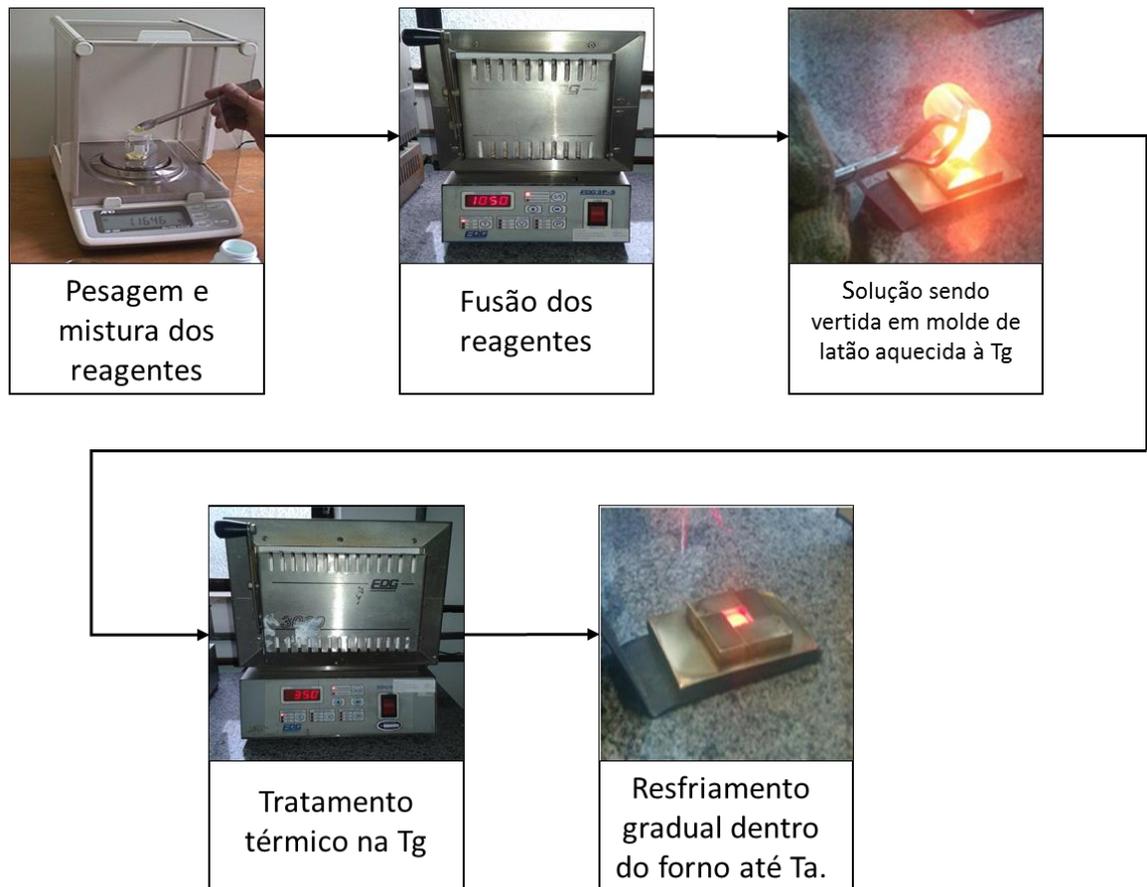


Figura 10 Etapas usadas na produção das amostras vítreas (T_g e T_a representam as temperaturas de transição vítrea e ambiente, respectivamente)

A conformação do vidro tem que ser realizada de maneira rápida, pois a variação de temperatura é muito brusca, podendo ocasionar trinca da amostra ou até mesmo na cristalização parcial, caso seja vertido de maneira muito lenta. Após o líquido fundente ser vertido no molde, o conjunto é levado ao forno com temperatura de T_g para que amostra receba tratamento térmico geralmente por 1h.

3.2 Polimento dos vidros

O polimento das faces laterais foi realizado no laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos Optoeletrônicos (LTMFO) da Fatec São Paulo. Foi utilizada a politriz de bancada APL-2 alimentada com água, utilizando uma lixa 2000 para desbastar as laterais. O desbaste é necessário para dar paralelismo às laterais com incertezas de décimo de milímetro.

Após o desbaste com a lixa é utilizada uma flanela irrigada com solução de alumina, fixada na politriz APL-2 para aumentar a velocidade do acabamento. Este polimento da flanela é utilizado para retirar os menores riscos possíveis visíveis a olho nu, pois qualquer tipo de risco altera a medida de guiamento óptico.

Além disso, cabe lembrar que todo o processo de polimento foi realizado de forma manual e que a verificação foi realizada com um paquímetro; logo a incerteza de paralelismo está na casa de décimo de milímetro.

As figuras a seguir mostram os equipamentos utilizados no polimento.

Politriz



Figura 11 Politriz APL-2

Solução de Alumina



Figura 12 Solução de alumina

Flanela



Figura 13 Flanela

Paquímetro



Figura 14 Paquímetro

A seguir serão mostradas as etapas dos polimentos primários e secundários

A amostra foi presa em um disco de metálico plano e paralelo por meio de cera de abelha. A cera de abelha teve que ser derretida por aquecimento e resfriada para dar fixação na amostra vítrea (figura 18)

Amostra fixa na cera



Figura 15 Amostra fixada com cera de abelha no disco metálico

Após prender a amostra, o disco metálico foi posicionado no JIG. O JIG serve para fazer com que todo desbaste seja realizado de maneira uniforme na face; a aferição da face referência é feita com o relógio comparador para que a planicidade e o paralelismo tenham incertezas na nona casa após a vírgula. A imagem a seguir mostra a amostra presa ao JIG pronta para iniciar o polimento da primeira face.

Amostra no JIG



Figura 16 JIG com a amostra fixada no interior

O polimento primário é feito na lapidadora, alimentada por alo 3000 (alumina) conforme mostra a Figura 20.

JIG na lapidadora



Figura 17 JIG na lapidadora

3.1.3.2.2 Polimento secundário

O polimento secundário é feito na lapidadora, alimentada por resitec (alumina 99,98%) para um polimento fino, que não possui nenhum tipo de risco e/ou ranhuras quando observado com um microscópio óptico conforme mostra a Figura 22.

Lapidadora



Figura 18 Lapidadora para polimento secundário

Amostra no microscópio

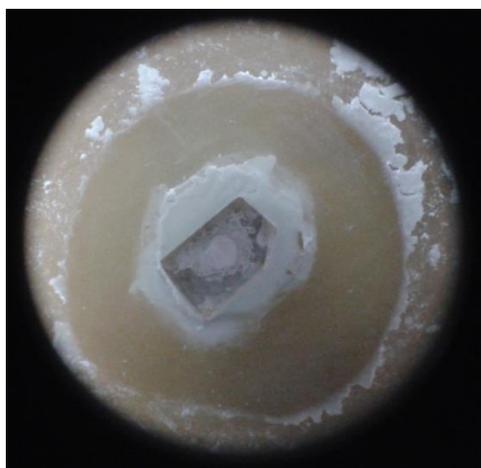


Figura 19 Amostra no microscópio

Cabe ressaltar que para realizar a outra face reinicia-se todos os passos descritos acima novamente.

3.1.3.2.3 Materiais utilizados
JIG



Figura 20 JIG

Lapidadora primária



Figura 21 Lapidadora primária

Polidora



Figura 22 Polidora

Microscópio



Figura 23 Microscópio óptico

Alumina



Figura 24 Alo 3000

Alumina 1 μ m



Figura 25 Alumina 1 μ m

3.3 Escrita com o laser de femtossegundos

Após a produção da amostra foi realizada a fabricação das guias com laser de fs; nesta etapa são determinados os parâmetros adequados para escrita, velocidade e potência do laser, para cada composição que será produzida.

Os guias a serem produzidos terão que ter boa definição e permitir o guiamento da luz com pequenas perdas. Para tanto terão que ser observados em microscópio óptico a qualidade do guia bem como a duração dos mesmos, que muitas vezes desaparecem com o tempo.

Para a fabricação dos guias de onda, foi utilizado sistema e infraestrutura adequados para a determinação dos parâmetros necessários, que é o laboratório do sistema de usinagem por laser de femtossegundos T3U[24] com controle de feixe e movimentação da amostra, desenvolvido e construído em nossos laboratórios. Este sistema de usinagem, que dista cerca de 30 m do laser descrito no item anterior, possui dois estágios de deslocamentos integrados, um com movimentação 2D com precisão micrométrica e movimento total de 300 mm, e outro, com cinco eixos e precisão de 300 nanômetros, e movimentação total de 12,5 mm. Ambos os estágios são controlados por sistema CadCam e programados em linguagem ISO através do software MasterCam.

A matriz vítrea foi posicionada em uma mesa de CNC (com movimento nos eixos X, Y e Z) e para realizar a escrita foi submetida a uma varredura na face principal. A velocidade de escrita e a potência do laser variaram, a fim de se obter o melhor processo de escrita do guia [10]. Uma representação esquemática é mostrada na figura a seguir:

Representação esquemática

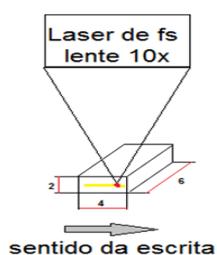


Figura 26 Representação esquemática da escrita

3.4 Arranjo experimental para análise dos guias

As perdas por propagação nos guias de onda e distribuição de modos através das imagens de campo próximo (caracterização passiva) foram realizadas através de um sistema que passamos a descrever.

Para o alinhamento e caracterização preliminar de modos transversais de condução e das perdas neste sistema de análise e caracterização de perdas, um laser de HeNe (632 nm) é acoplado aos guias de onda. No futuro este laser poderá ser substituído por diodos semicondutores para verificar ganho em guias dopadas. As perdas são obtidas medindo a potência de saída com auxílio de uma lente objetiva de 20x (amostra inteira e depois amostra cortada ao meio), uma íris e um medidor de potência. A distribuição de modos foi ampliada por uma lente objetiva de microscópio de 20x e direcionada a uma câmera CCD. O diagrama esquemático do arranjo de perda é mostrado na figura 27 e uma fotografia do arranjo é mostrada na figura 28.

Esquemático do arranjo de medidas

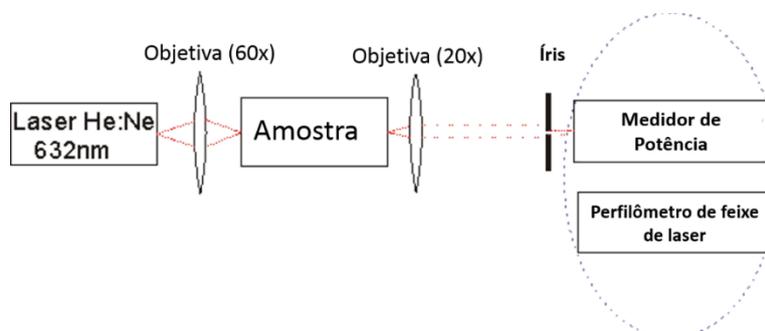


Figura 27 diagrama esquemático do arranjo de medidas de perda por propagação e perfil de modo guiado.

Arranjo de análise

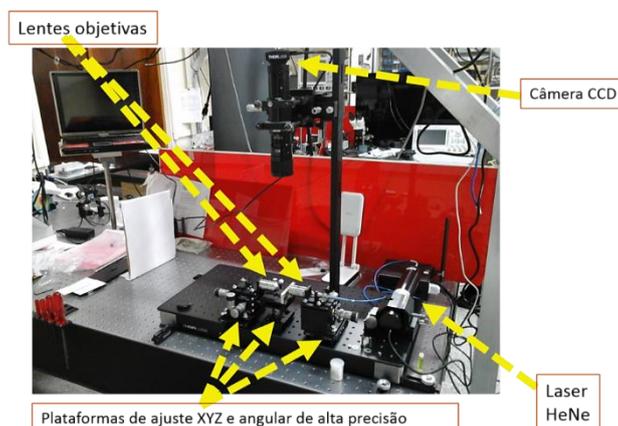


Figura 28 Fotografia do arranjo para análise e caracterização de perdas.

3.5 Arranjo experimental usado para determinação das franjas de difração da escrita feita na amostra.

Um laser de hélio-neônio (632,8nm) é utilizado para comprovar a existência de guias de ondas gravadas no interior da amostra, e ainda verificar que há mudança do índice de refração no guia.

Houve uma varredura com o laser em todo corpo da amostra e, quando detectamos a região gravada com o laser de fs, observamos a formação de padrões de difração conforme mostra a figura 32.

Arranjo para observar franjas de difração

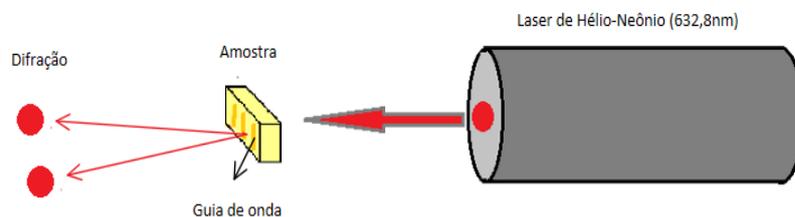


Figura 29 Arranjo experimental para determinação das franjas de difração [Autoria própria]

A formação de franjas de difração indica a região em que estão as guias de ondas com índices de refração superior ao restante da amostra.

4. RESULTADOS

São apresentados a seguir os vidros produzidos para escrita bem como as variáveis usadas no procedimento assim como os resultados de perda por propagação.

Vidro: TeO₂ ZnO;

Amostra J1 J2 e J5

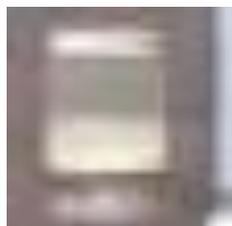


Figura 30 Vidro de TeO₂ ZnO [Autoria própria]

Temperatura de fusão: 800°C

Temperatura de tratamento térmico (Tg): 325°C

Cadinho: Platina.

Dimensão: 10 x10x3 [mm].

Paralelismo: As faces principais e as faces laterais maiores estão com incertezas na casa de milímetros.

Polimento: Foi realizado o polimento com alumina nas faces laterais maiores, nas faces superior e inferior.

Energia: $E = 2,7 \mu\text{J}$ à $40 \mu\text{J}$;

Lente: 20 x Mitutoyo;

Frequência: $F = 4 \text{ KHz}$

Polarização: Circular.

Duração do pulso: 30fs.

λ : 800nm.

Spot: 5 μm .

Dados das escritas: Espaçamento entre linhas de mesma energia: 100 μm . E espaçamento entre linhas de energias diferentes: 150 μm .

Traço #	E (μJ)	V (mm/min.)
1	5	45
2	5	90
3	10	45
4	10	90
5	20	45
6	20	90
7	40	45
8	40	90
9	2,7	45
10	2,7	90

Tabela 2 Parâmetros usados para a primeira escrita da amostra TeO₂-ZnO

Dados da segunda escrita: Foi realizada uma segunda escrita na amostra TeO₂-ZnO a fim de obter mais dados experimentais, porém com espaçamento entre todas as linhas de 150 μm .

Energia: 3 μJ à 20 μJ ;

Lente: 20 x Mitutoyo;

Frequência: $F = 4 \text{ KHz}$.

Polarização: Paralela.

Duração do pulso: 30fs.

λ : 800nm.

Spot: 5 μm .

Traço #	E (μJ)	V (mm/min.)
1	20	3
2	20	6
3	14	3
4	14	6
5	10	3
6	10	6
7	5	3
8	5	6
9	3	3
10	3	6

Tabela 3 Parâmetros usados para a segunda escrita da amostra TeO₂-ZnO

Vidro: TeO₂ ZnO;

Temperatura de fusão: 800°C

Temperatura de tratamento térmico (T_g): 325°C

Cadinho: Platina.

Dimensão: 10 x10x3 [mm].

Paralelismo: As faces principais estão paralelas, com incerteza de nanômetros. Já as faces laterais maiores estão com incertezas na casa de milímetros.

Polimento: Foi realizado o polimento com alumina nas faces laterais maiores, nas faces superior e inferior.

Dados das escritas: Espaçamento entre todas as linhas de 100 μm .

Energia: 0,5 μJ à 20 μJ ;

Lente: 20 x Mitutoyo;

Frequência: $F = 4 \text{ KHz}$.

Polarização: Paralela.

Duração do pulso: 30fs.

Lambda: 800nm.

Spot: 5 μm .

Traço #	E (μJ)	V (mm/min.)
1	20	3
2	1	6
3	0,75	6
4	0,5	6
5	2	6
6	3	6
7	4	6

Tabela 4 Parâmetros usados para a terceira escrita da amostra TeO₂-ZnO

Vidro: TeO₂ ZnO; com escrita dupla

Temperatura de fusão: 800°C

Temperatura de tratamento térmico (Tg): 325°C

Cadinho: Platina.

Dimensão: 10 x10x3 [mm].

Paralelismo: As faces principais estão paralelas, com incerteza de nanômetros. Já as faces laterais maiores estão com incertezas na casa de milímetros.

Polimento: Foi realizado o polimento com alumina nas faces laterais maiores, nas faces superior e inferior.

Dados das escritas: Espaçamento entre as linhas duplas são de 10 μm .

Energia: 3 μJ e 30 μJ ;

Lente: 20 x Mitutoyo;

Frequência: $F = 4 \text{ KHz}$.

Polarização: Paralela.

Duração do pulso: 30fs.

Lambda: 800nm.

Spot: 5 μm .

Traço #	E (μJ)	V (mm/min.)	Característica
1	3	6	Dupla (distantes de 10 μm)
2	3	1	Dupla (distantes de 10 μm)
3	30	1	Dupla (distantes de 10 μm)

Tabela 5 Parâmetros usados para a escrita dupla da amostra TeO₂-ZnO

Vidro: GeO₂ - PbO- Ga₂ O₃

Amostra J3



Figura 31 Vidro de GeO₂ - PbO- Ga₂O₃ [Autoria própria]

Temperatura de fusão: 1200°C

Temperatura de tratamento térmico (Tg): 392°C

Cadinho: Platina.

Dimensão: 11x11x2,5 [mm]

Paralelismo: As faces principais estão paralelas, com incerteza de nanômetros. Já as faces laterais maiores estão com incertezas na casa de milímetros.

Polimento: Foi realizado o polimento com alumina nas faces laterais maiores, nas faces superior e inferior.

Dados das escritas: Para a amostra de $\text{GeO}_2\text{-PbO -Ga}_2\text{O}_3$ não foi realizada ainda a escrita.

Vidro: $\text{GeO}_2\text{-PbO}$

Amostra J4



Figura 32 Vidro de $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ [Autoria própria]

Temperatura de fusão: 1200°C

Temperatura de tratamento térmico (T_g): 420°C

Cadinho: Alumina.

Dimensão: $11 \times 12 \times 2,5$ [mm]

Paralelismo: As faces principais estão paralelas, com incerteza de nanômetros. Já as faces laterais maiores estão com incertezas na casa de milímetros.

Polimento: Foi realizado o polimento com alumina nas faces laterais maiores, nas faces superior e inferior.

Escrita: Foi realizado a escrita com os dados na tabela abaixo na profundidade de $750\mu\text{m}$, desconsiderando o índice de refração.

Traço #	E (μJ)	V (mm/min.)	Característica
1	3	0,5	Única
2	3	1	Única
3	30	1	Única
4	3	6	Dupla (distantes de 10 μm)
5	3	1	Dupla (distantes de 10 μm)
6	30	1	Dupla (distantes de 10 μm)

Tabela 6 Parâmetros usados para a escrita única e dupla da amostra GeO₂-PbO

4.1 Resultados da escrita única em amostra TeO₂-ZnO

Os guias escritos formaram franjas luminosas (ordens de difração) quando atravessados perpendicularmente pelo laser de diodo (633nm), como a mostra a figura33. Essa difração indica a alteração do índice de refração e formação do guia necessário para o guiamento da luz.

Franjas de difração

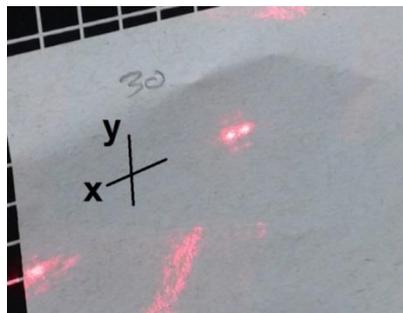


Figura 33 Franjas formadas pela difração dos guias

A gravação da amostra foi realizada após o controle do desbaste, polimento e o acabamento superficial de todas as faces das amostras, a fim de, obter um controle das dimensões da amostra e sua rugosidade.

Na sequência foram realizados os primeiros parâmetros de escrita do guia na amostra J1, com os parâmetros descritos anteriormente. Após a gravação a amostra resultou no aspecto da Figura 36.

Amostra após as escritas

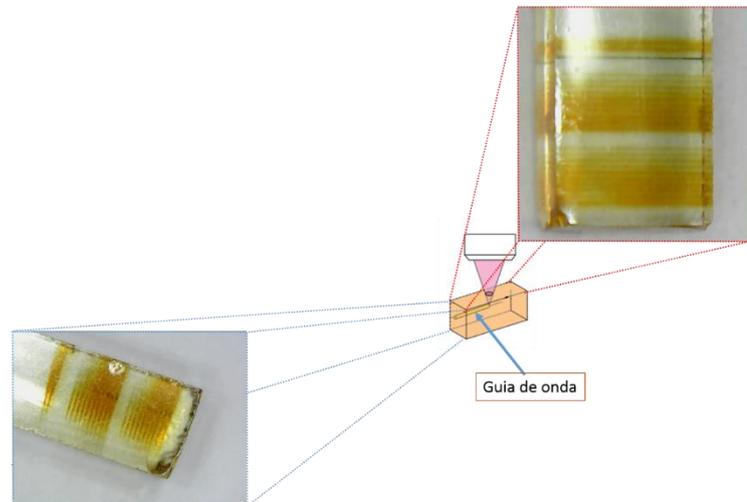


Figura 34 Processo de escrita no interior da amostra vítrea.

Nas escritas realizadas foi observado uma região mais escura na área exposta ao laser de femtosegundos, provavelmente isso ocorreu devido a formação de centros de cor no vidro durante a escrita [52]. Não foi observado guiamento significativo em tais guias de onda, apesar de eles apresentarem um perfil uniforme de gravação, conforme pode ser observado na imagem capturada por microscópio óptico de um dos guias exibida na figura 36.

Guia de Onda

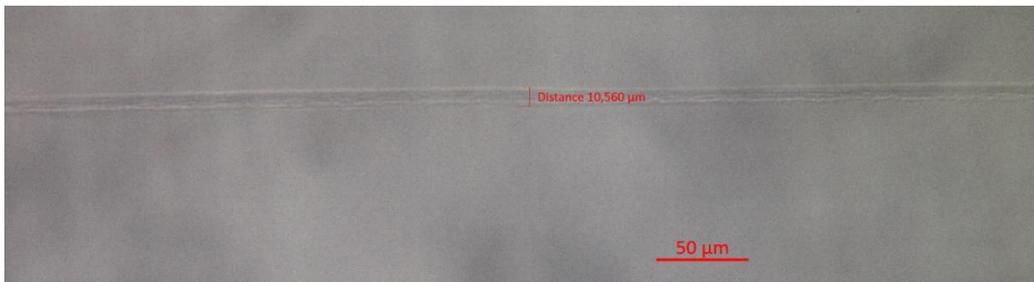


Figura 35 Guia de onda gravado por laser de femtosegundos no sistema T3U do CLA – IPEN/SP

Como tentativa de se observar efeitos de sobreposição do processo de escrita, foi feita uma última gravação utilizando-se todos os parâmetros do segundo processo de escrita, porém no mesmo local, o que resultou em um guia de onda com boas características. A Figura 37 exhibe uma imagem capturada por microscópio óptico do guia. Este guia de onda foi escrito usando os parâmetros da tabela 3 apresentou perda por propagação de até 6,3 dB/cm. Os perfis de campo próximo dos modos guiados são capturados com o LBP são exibidos na Figura 39.

Guia de Onda



Figura 36 Guia de onda gravado pelas escritas do segundo processo em um mesmo local, observado por microscópio óptico.

Imagens de Campo próximo

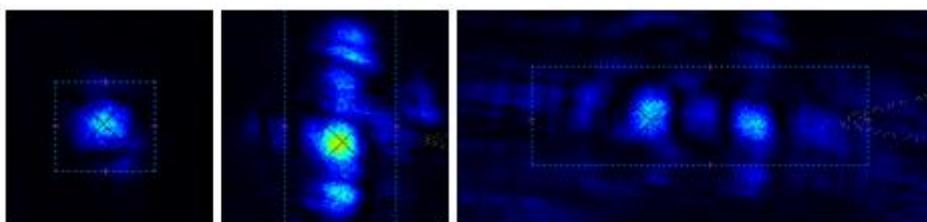


Figura 37 Perfis de campo próximo dos guias

Este guia de alguns micrômetros de diâmetro apresentou perda por propagação de até 6,3 dB/cm usando o procedimento descrito a seguir

As perdas foram obtidas medindo a potência de saída com auxílio de uma lente objetiva de 10x, uma Iris e um medidor de potência (Powermeter), conforme arranjo mostrado na figura 28 do capítulo 3.

Apresentamos a seguir o procedimento usado para medida da perda por propagação conforme figuras 39 e 40.

Inicialmente foi medida a potência de saída com o arranjo mostrado na figura 39. Em seguida a amostra foi cortada e medida a potência de saída novamente, de acordo com o apresentado na figura 40. A perda por propagação foi calculada pela equação:

$$Perda = 10 * \log\left(\frac{P_{in}}{P_{out}}\right)$$

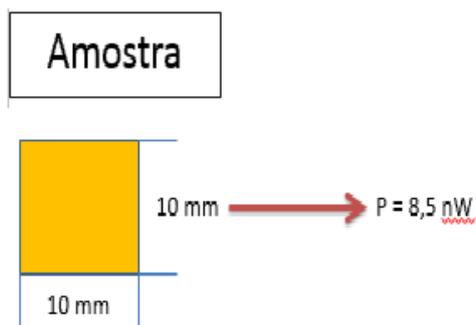


Figura 38 Medida da potência na saída do guia com a amostra inteira

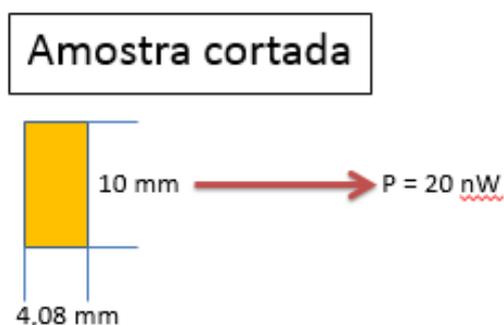


Figura 39 Medida da potência na saída do guia com a amostra cortada

Levando-se em consideração que $P_{in}=20\text{nW}$ é a potência de entrada (a um comprimento 4,08mm). E que $P_{out}=8,5\text{nW}$ é a potência de saída (a um comprimento de 10mm, ou seja, 6mm do ponto inicial em 4,08mm de comprimento), calculamos a perda a partir da equação a seguir:

$$\text{Perda} = 10 \cdot \log(20/8,5) = 3,72 \text{ dB}$$

Assim em 5,92mm de amostra existe uma perda de 3,72 dB. Passando para dB/cm temos:

$$\text{Perda} = \frac{3,72\text{dB}}{0,592\text{cm}} = 6,3 \text{ dB/cm}$$

Este valor está de acordo com a literatura, onde ela informa que o valor mínimo do valor de perda por propagação é de 4,8 dB/cm. [53]

Quando submetemos a amostra ao novo polimento para melhorarmos a interface de entrada e saída dos guias, observamos que ao realizamos o derretimento da cera com o hot-plate, a amostra mudava o tom do centro de cor, clareando cada vez mais mesmo com apenas 100°C mostrado na figura 41.

Tratamento, em intervalos de 5 minutos

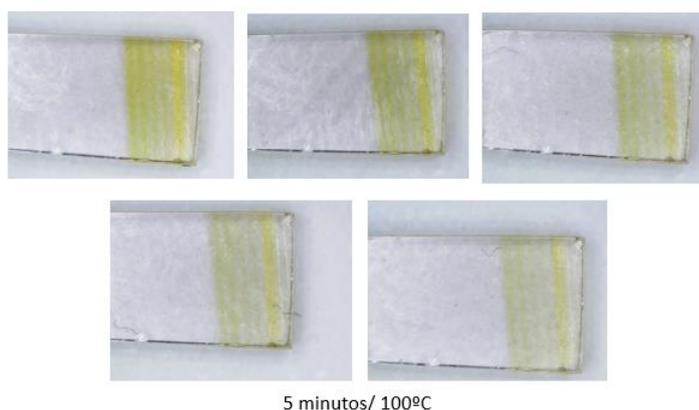


Figura 40 Tratamento térmico

Com este tratamento resolvemos realizar novamente a medida de potência, pois como o centro de cor representa indicio da formação do guia e o mesmo estava desaparecendo, concluímos que a potência do guia na saída estava sendo prejudicada. Assim realizamos a medida da potência de saída a cada tratamento térmico realizados, a fim de comprovar a tese de que de fato os guias sumiam com tratamento térmico. A figura 42 mostra os resultados da potência em função do tratamento.

Potência X Tempo de tratamento

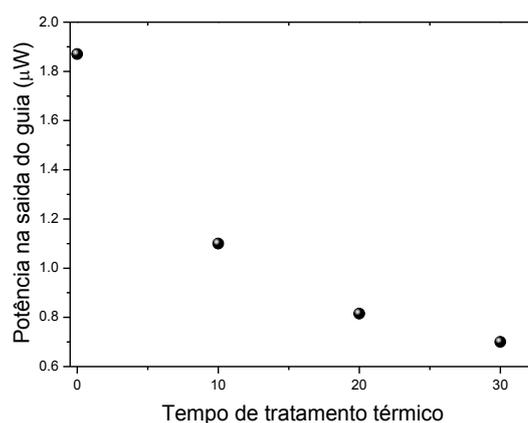


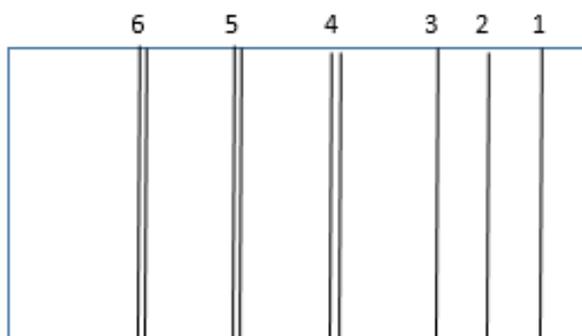
Figura 41 Potência na saída do guia em função do tempo de tratamento térmico à 100°C

Os resultados mostram que a potência de saída do guia é prejudicada pelo tratamento térmico, mesmo sendo inferior à T_g , indicando que não pode ser feito polimento após a escrita.

4.2 Resultados da escrita única e dupla em amostras GeO₂-PbO

Para a amostra GeO₂-PbO foram realizadas 6 escritas, onde foram variados os parâmetros como velocidade da escrita e guias únicos ou duplos, conforme explicado na tabela 6.

Foram feitos 3 guias individuais e 3 duplos de guias distantes em apenas 10 μ m, conforme esquema abaixo usando os parâmetros da tabela 6



Somente os guias duplos (4, 5 e 6) apresentaram guiamento em 632nm no meio das duas escritas

Os melhores resultados para a medida de campo próximo foram então dos guias duplos. Apresentamos a seguir as imagens dos perfis de campo próximo destes guias 4, 5 e 6 para o guiamento em 632nm; o guiamento nestes guias duplos ocorreu na região central dos guias. (Figuras 42, 43 e 44) e o melhor resultado obtido foi para a guia 6 cuja perda determinada, segundo procedimentos anteriores (figuras 38 e 39) foi de 1,75dB/cm

Escrita n°4

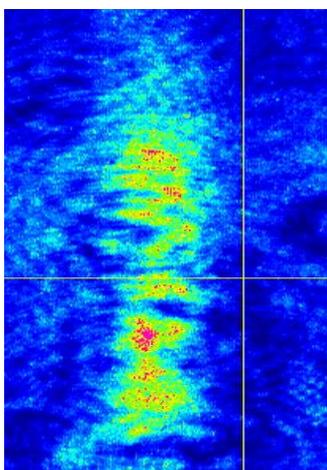


Figura 42 Guia duplo na amostra GeO₂-PbO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 6mm/min

Escrita n°5

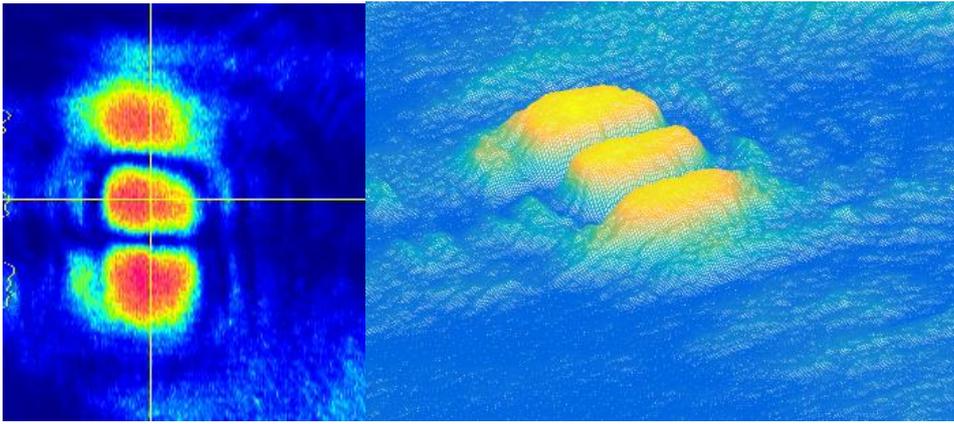


Figura 43 Guia duplo na amostra GeO₂-PbO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 6,24 dB/cm)

Escrita n°6

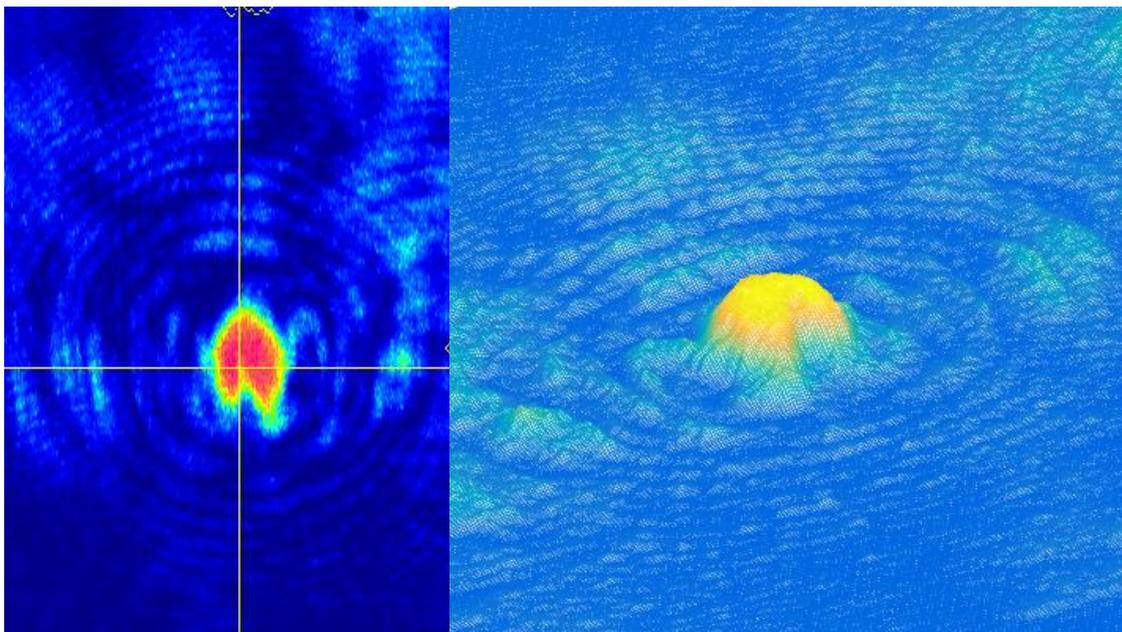


Figura 44 Guia duplo na amostra GeO₂-PbO escrita com Energia de 30 uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,75 dB/cm)

A foto a seguir refere-se a luz saindo do guia correspondente a escrita 6

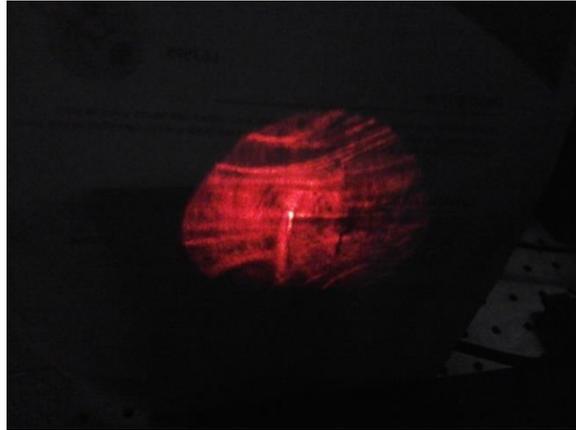
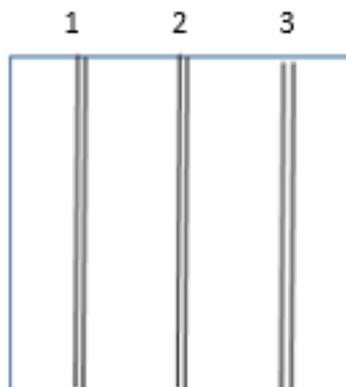


Figura 45 Foto da saída do guia incidindo em anteparo.

4.3 Resultados da escrita dupla em amostras TeO₂-ZnO

Foram feitos 3 guias duplas distantes em apenas 10 μ m em amostras TeO₂-ZnO, conforme esquema abaixo usando os parâmetros da tabela 5.



Apenas os guias duplas 2 e 3 apresentaram guiamento em 632 nm no meio das duas escritas.

Apresentamos a seguir as imagens dos perfis de campo próximo destes guias 2 e 3 para o guiamento em 632nm; o guiamento nestes guias duplos ocorreu na região central dos guias. (Figuras 46 e 47) e o melhor resultado ocorreu para o guia 3 cuja perda determinada, segundo procedimentos anteriores (figuras 38 e 39), foi de 1,24 dB/cm.

Escrita n°2

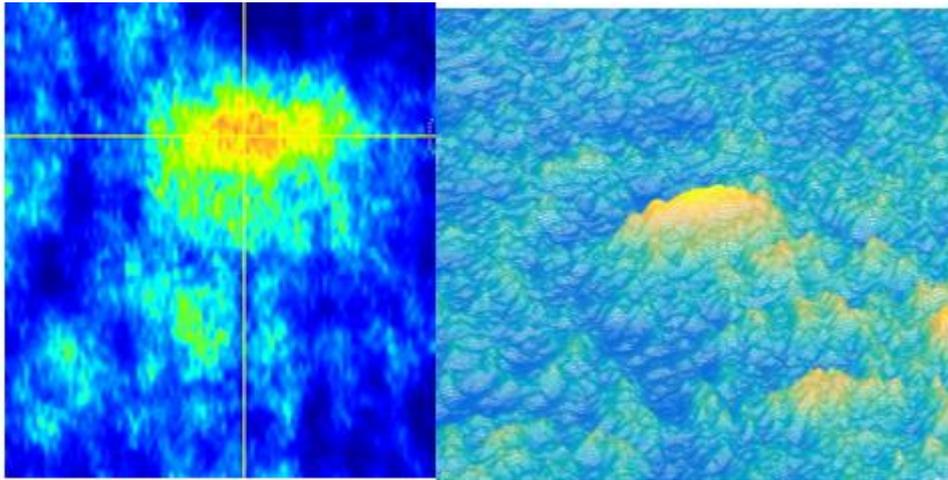


Figura 46 Guia duplo na amostra TeO₂-ZnO escrita com Energia de 3uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 9,95 dB/cm)

Escrita n°3

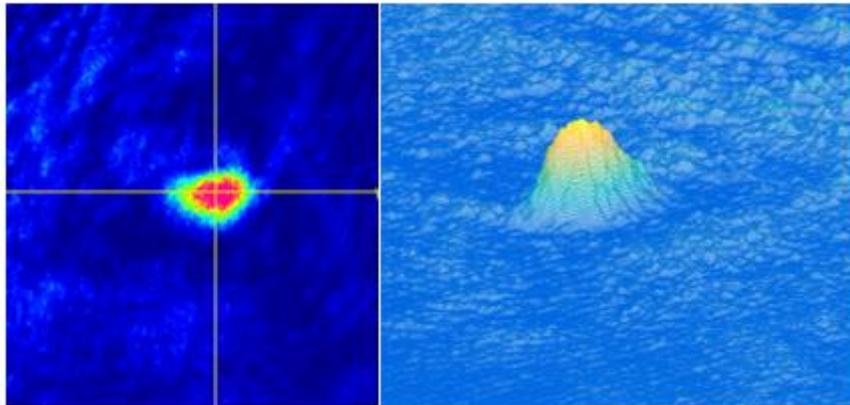


Figura 47 Guia duplo na amostra TeO₂-ZnO escrita com Energia de 30uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,24 dB/cm)

5. CONCLUSÕES

Neste projeto foi observado também que a escrita dos guias de onda com o laser de femtossegundos é possível de ser realizada na matriz de telureto; cabe ainda acrescentar que elas não desaparecem com o passar do tempo. Porém ao passarem por tratamento térmico não desejado, para fundir a cera usada no polimento os guias desaparecem totalmente; os guias que permanecem apresentam uma degradação (diminuição) da potência de saída à medida que aumenta o tratamento térmico. O dano no interior do material causado pelo laser modifica sua estrutura, alterando assim seu índice de refração no local de incidência do laser.

Foi observado que o polimento é essencial para a gravação do guia de onda, pois uma amostra mal polida difrata parte da luz, não permitindo gravação homogênea.

Os resultados obtidos indicam que o vidro de telureto da matriz ZnO-TeO₂ possui potencial para aplicações em circuitos ópticos que envolvam a fabricação de dispositivos, tais como os guias de onda, com a escrita por laser de pulsos ultracurtos. Todos os parâmetros envolvidos e os resultados obtidos indicam que o processo de escrita ainda pode ser otimizado; ressalta-se o resultado obtido de 6,3dB/cm. Todos os procedimentos desenvolvidos durante o projeto (a confecção do vidro, projeto e montagem de arranjo para caracterização, cálculo de índice de refração, etc), devem ser aproveitados na continuidade da pesquisa em questão.

Foi observado em amostras de GeO₂PbO, mais resistentes mecanicamente do que os teluretos, que os guias duplos apresentaram melhores resultados do que os únicos. Isto nos faz concluir que o guiamento pode ocorrer melhor entre os guias do que através eles. Isto nos permite entender melhor a utilização das escritas, a fim de se obter um resultado mais satisfatório para o confinamento do feixe luminoso.

Acrescenta-se que a amostra de TeO₂-ZnO também apresentou guiamento entre os guias duplos, o que nos permite dar continuidade a esta alternativa em guias futuros para continuidade do trabalho.

Os menores valores para as perdas foram obtidos para guia duplo na amostra TeO₂-ZnO escrita com energia de 30uJ, velocidade de 1mm/min (perda de 1,24dB/cm); para o germanato o melhor resultado ocorreu para o guia duplo na amostra GeO₂-PbO escrita com energia de 30 uJ, velocidade de 1mm/min (este caso a perda foi de 1,75 dB/cm).

6. REFERÊNCIAS

[1] Varshneya, Arun K. Fundamentals of inorganic glasses. 2.ed. Sheffield: Academic Press, 2006.

[2] Maia, Samuel Berg. O vidro e sua fabricação. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2003.

[3] Shelby, J.E. Introduction to Glass Science and Technology. 2.ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.

[4] Pinto, Ricardo de Almeida. "Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas". Acessado dia 27/07/2015. Disponível em: <file:///C:/Users/Fot%C3%B4nica/Downloads/Ricardo_dissertacao.pdf>.

[5] W. Koechner, "Solid State Engineering" (Springer-Verlag, Berlin, 1996) Chap.2 and 3.

[6] W.R Dumbaugh, "Lead bismuthate glasses", Physics and Chemistry of Glass, 19, 121 (1978).

[7] W.R Dumbaugh, "Heavy metal oxide glasses containing Bi_2O_3 ", Physics and Chemistry of Glass, 27 (1986) 119

[8] Quimlab soluções em química, Telúrio-Te. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/telurio.htm>. Acesso em: 09/09/2016.

[9] InfoEscola. Disponível em: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/telurio/>. Acesso em: 09/09/2016.

[10] Margaryan, A., Piliavin, M. A., Germanate Glasses Structure, Spectroscopy, and Properties. London, Boston. Artech House, 1993.

[11] Quimlab soluções em química, Germânio - Ge. Disponível em: <http://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/germanio.htm>. Acesso em: 09/09/2016.

[12] InfoEscola. Disponível em: <http://www.infoescola.com/elementosquimicos/germanio/>. Acesso em: 09/09/2016.

[13] Rossi, W., e Machado, L. M., et al. Usinagem de circuitos microfluídicos com laser de pulsos ultracurtos. 15 a 19 de abril de 2013 – Penedo, Itatiaia – RJ – Brasil, 8p. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2013/eventos/19064.pdf>. Acesso em 09/0/2016.

[14] R.R. Gattass, E. Mazur, Femtosecond laser micromachining in transparent materials, *Nat Photon*, 2 (2008) 219-225

[15] D. M. da Silva, L. R. P. Kassab, M. Olivero, T. B.N. Lemos, D. V. da Silva, A. S. L. Gomes, Er³⁺ doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses, *Optical Materials* 33 (2011) 1902–1906

[16] P. Nandi, G. Jose, C. Jayakrishnan, S. Debbarma, K. Chalapathi, K. Alti, A.K. Dharmadhikari, J.A. Dharmadhikari, D. Mathur, Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glass, *Opt. Express*, 14 (2006) 12145-12150.

[17] C.B. Schaffer, A.O. Jamison, E. Mazur, Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials, *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 1441-1443.

[18] M. Ams, G.D. Marshall, P. Dekker, J.A. Piper, M.J. Withford, Ultrafast laser written active devices, *Laser & Photonics Review*, 3 (2009) 535-544.

[19] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 1729-1731.

[20] Chichkov, B. N.; Momma, C.; Nolte, S.; Alvensleben, F.V.; Tunnermann, A.; Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl Phys A*, (63) (1996) 109-115

[21] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto, K. Hirao, Writing waveguides in glass with a femtosecond laser, *Opt. Lett.*, 21 (1996) 1729-1731.

[22] M. Ams, G.D. Marshall, P. Dekker, J.A. Piper, M.J. Withford, Ultrafast laser written active devices, *Laser & Photonics Review*, 3 (2009) 535-544.

[23] R. Osellame, G. Della Valle, N. Chiodo, S. Taccheo, P. Laporta, O. Svelto, G. Cerullo, Lasing in femtosecond laser written optical waveguides, *Applied Physics A*, 93 (2008) 17-26.

[24] C.R. Mendonca, L.R. Cerami, T. Shih, R.W. Tilghman, T. Baldacchini, E. Mazur, Femtosecond laser waveguide micromachining of PMMA films with azoaromatic chromophores, *Opt. Express*, 16 (2008) 200-206.

[25] C. Florea, K.A. Winick, Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses, *Lightwave Technology, Journal of*, 21 (2003) 246-253.

[26] M. Kamata, M. Obara, R.R. Gattass, L.R. Cerami, E. Mazur, Optical vibration sensor fabricated by femtosecond laser micromachining, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 051106-051103.

[27] Davinson M. da Silva , "Fabricação e caracterização de guias de onda ba-seados em Filmes Finos e Vidro de Óxido de Metal Pesado dopados com Er³⁺ e Yb³⁺ e contendo Nanopartículas Metálicas para aplicação em dispositivos Fotônicos".tese de doutorado EPUSP (2012).

[28] S. Taccheo, G. D. Valle, R. Osellame, G. Cerullo, N. Chiodo, P. Laporta, O. Svelto, A. Killi, U. M., M. Lederer, and D. Kopf, "Er:Yb -doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses," *Opt. Lett.* 29, 2626-2628 (2004).

[29] T.T. Fernandez, G. Della Valle, R. Osellame, G. Jose, N. Chiodo, A. Jha, P. Laporta, *Optics Express* 16 (2008) 15198.

[30] G. Della Valle, S. Taccheo, R. Osellame, A. Festa, G. Cerullo, P. Laporta, *OpticsExpress* 15 (2007) 3190.

[31] Y. Tokuda, *Journal of Non-Crystalline Solids* 326–327 (2003) 472.

[32] Lemos, T. B. N et al. Desenvolvimento de guias de onda canal escrita com laser de femtosegundos para aplicação em amplificação óptica. UFPE, p.90, 2009.

[33] R. Osellame, G. Della Valle, N. Chiodo, S. Taccheo, P. Laporta, O. Svelto, G. Cerullo, *Applied Physics A* 93 (2008) 17.

- [34] G. Della Valle, R. Osellame, N. Chiodo, S. Taccheo, G. Cerullo, P. Laporta, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, *Optics Express* 13 (2005) 5976.
- [35] Y. Sikorski, A.A. Said, P. Bado, R. Maynard, C. Florea, K.A. Winick, *Electronics Letters* 36 (2000) 226.
- [36] Y. Li, Z. He, H. Tang, L. Liu, X.W. Wang, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354(2008) 1216.
- [37] D. M. Graham, D. Peter, A. Martin, A. P. James, J. W. Michael, *Optical Society of America*, 2007, p. JWBPDP2.
- [38] G.D. Marshall, P. Dekker, M. Ams, J.A. Piper, M.J. Withford, *Optics Letters* 33 (2008) 956.
- [39] R. Osellame, S. Taccheo, G. Cerullo, M. Marangoni, D. Polli, R. Ramponi, P. Laporta, S. De Silvestri, *Electronics Letters* 38 (2002) 964.
- [40] R. Osellame, N. Chiodo, G. Valle, S. Taccheo, R. Ramponi, G. Cerullo, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, *Optics Letters* 29 (2004) 1900.
- [41] S. Taccheo, G. Della Valle, R. Osellame, G. Cerullo, N. Chiodo, P. Laporta, O. Svelto, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer, D. Kopf, *Optics Letters* 29 (2004) 2626.
- [42] R. Osellame, N. Chiodo, G. Della Valle, G. Cerullo, R. Ramponi, P. Laporta, A. Killi, U. Morgner, O. Svelto, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 12 (2006) 277.
- [43] M. Ams, G.D. Marshall, P. Dekker, M. Dubov, V.K. Mezentsev, I. Bennion, M.J. Withford, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 14 (2008) 1370.
- [44] R.R. Thomson, H.T. Bookey, N. Psaila, S. Campbell, D.T. Reid, S. Shao-xiong, A. Jha, A.K. Kar, *IEEE Photonics Technology Letters* 18 (2006) 1515.
- [45] R.R. Thomson, S. Campbell, I.J. Blewett, A.K. Kar, D.T. Reid, S. Shen, A. Jha, *Applied Physics Letters* 87 (2005) 121102.

[46] N.D. Psaila, R.R. Thomson, H.T. Bookey, A.K. Kar, N. Chiodo, R. Ose-llame, G. Cerullo, A. Jha, S. Shen, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 131102.

[47] R.R. Thomson, N.D. Psaila, S.J. Beecher, A.K. Kar, *Optics Express* 18 (2010) 13212.

[48] K. Kawamura, M. Hirano, T. Kurobori, D. Takamizu, T. Kamiya, H. Hosono, *Applied Physics Letters* 84 (2004) 311.

[49] A.G. Okhrimchuk, A.V. Shestakov, I. Khrushchev, J. Mitchell, *Optics Letters* 30 (2005) 2248.

[50] A. Benayas, W.F. Silva, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J.R. Vázquez de Aldana, G.A. Torchia, L. Roso, A.A. Kaminskii, D. Jaque, *Optics Letters* 35 (3) (2010) 330

[51] A. Benayas, W. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R. Thomson, N. Psaila, D. Reid, G. Torchia, A. Kar, D. Jaque, *Applied Physics A: Materials Science and Processing* (2010), doi:10.1007/s00339-010-6135-9 (Published Online First: 30 November 2010).

[52] Raouf A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, 2nd ed., CRC Press, New York, 2011.

[53] Massimo Olivero, Davinson Mariano da Silva, Luciana Reyes Pires Kassab, and Anderson S. L. Gomes, *Advances in Optical Technologies Volume 2013*, Article ID 621018, p. 1- 5 <http://dx.doi.org/10.1155/2013/621018>