

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA
E INFORMÁTICA INDUSTRIAL**

FERNANDA MANTUAN DALA ROSA DE OLIVEIRA

**ESTRUTURAS GRAVADAS EM CRISTAL DE NIOBATO DE LÍTIO
POR EXPOSIÇÃO A PULSOS LASER DE FEMTOSSEGUNDOS:
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

**CURITIBA
2018**

FERNANDA MANTUAN DALA ROSA DE OLIVEIRA

**ESTRUTURAS GRAVADAS EM CRISTAL DE NIOBATO DE LÍTIO
POR EXPOSIÇÃO A PULSOS LASER DE FEMTOSSEGUNDOS:
PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de “Doutor em Ciências” – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientadora: Prof. Dra. Marcia Muller
Coorientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

**Curitiba
2018**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

O48e Oliveira, Fernanda Mantuan Dala Rosa de
2018 Estruturas gravadas em cristal de niobato de lítio por exposição a pulsos laser de femtossegundos : produção e caracterização / Fernanda Mantuan Dala Rosa de Oliveira.-- 2018.
88 f.: il.; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.

Texto em português com resumo em inglês.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. Área de Concentração: Fotônica em Engenharia, Curitiba, 2018.

Bibliografia: f. 68-76.

1. Cristais - Propriedades ópticas. 2. Niobato de lítio - Propriedades ópticas. 3. Guias de ondas. 4. Lasers de femtossegundos. 5. Refração dupla. 6. Dispositivos optoeletrônicos. 7. Comunicações ópticas. 8. Fotônica. 9. Engenharia elétrica - Teses. I. Muller, Márcia, orient. II. Fabris, José Luís, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial. IV. Título.

CDD: Ed. 23 -- 621.3

Biblioteca Central do Câmpus Curitiba – UTFPR
Bibliotecária: Luiza Aquemi Matsumoto CRB-9/794

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE Nº 177

A Tese de Doutorado intitulada **“Estruturas Gravadas em Cristal de Niobato de Lítio por Exposição a Pulsos Laser de Femtossegundos: Produção e Caracterização”**, defendida em sessão pública pelo(a) candidato(a) **Fernanda Mantuan Dala Rosa de Oliveira**, no dia 11 de setembro de 2018, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração Engenharia Elétrica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial.

BANCA EXAMINADORA:

Prof(a). Dr(a). Marcia Muller - Presidente – (UTFPR)
Prof(a). Dr(a). Maria José Pontes – (UFES)
Prof(a). Dr(a). Aleksander Sade Paterno – (UDESC)
Prof(a). Dr(a). Alexandre de Almeida Prado Pohl – (UTFPR)
Prof(a). Dr(a). Ismael Chiamenti - (UTFPR)

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 11 de setembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha gratidão a todos os que colaboraram de alguma forma para este trabalho.

Aos professores Márcia Muller e José Luís Fabris pela orientação e incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Laser pelo companheirismo e auxílio. À Francelli Klemba Coradin por ceder a amostra de KCl. Aos colegas do Laboratório de Dispositivos Fotônicos por toda ajuda durante a realização dos experimentos, principalmente à Larissa Costa, Yajuan Wang e ao Prof. Ismael Chiamenti que me auxiliaram diretamente no uso do laser de femtossegundos e demais equipamentos. Aos técnicos e estagiários do Laboratório de Imagens e do Laboratório de Materiais da UTFPR.

A todos os Professores que contribuíram para minha formação.

À UTFPR e ao CPGEI pelas instalações e apoio financeiro para participação em eventos científicos.

A CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPq e à Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

E por fim, mas não menos importante, aos meus amigos, familiares e ao João Paulo por todo apoio e compreensão.

RESUMO

OLIVEIRA, Fernanda Mantuan Dala Rosa. Estruturas Gravadas em Cristal de Niobato de Lítio por Exposição a Pulsos Laser de Femtossegundos: Produção e Caracterização. 2018. 88 f. Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

O presente trabalho mostra o processo de gravação e caracterização de estruturas óticas em cristais de niobato de lítio dopados com érbio e magnésio. As gravações, pelo método de inscrição direta com pulsos laser de femtossegundos, foram realizadas em cristal de niobato de lítio codopado com érbio e magnésio em corte no eixo x. As estruturas produzidas apresentaram estabilidade ao longo do tempo e capacidade de guiamento ótico. Os parâmetros de gravação produziram guias do Tipo II, cuja característica principal é a diminuição dos índices de refração ordinário e extraordinário no ponto focal do laser de gravação, com aumento do índice de refração extraordinário e birrefringência induzida na região de estresse no entorno do foco. Cada passagem do laser gerou linhas duplas. Os guias de onda formados possuem regiões capazes de guiar luz com diferentes estados de polarização. Assim, é possível selecionar a região em que se deseja trabalhar, dependendo do estado de polarização do feixe de laser acoplado.

Palavras-chave: Guias de Onda em Cristais. Estruturas Óticas. Dispositivos Fotônicos. Birrefringência em Guias Óticos.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Fernanda Mantuan Dala Rosa. Structures Written in Lithium Niobate Crystal by Femtosecond Laser Pulse: Production and Characterization. 2018. 88 f. Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

The present work shows the method used to write structures in lithium niobate crystals doped with erbium and magnesium as well as the characterization of such structures. Structures were produced in a x-cut sample by the direct inscription with femtosecond laser pulses. The produced structures showed stability over time and optical guiding ability. The recording parameters produced waveguides of Type II, whose main characteristic is the decrease of the ordinary and extraordinary refractive indices at the focal point of the recording laser, with increase of the extraordinary refractive index in the region of stress around the focus. The structures are anisotropic with regions that guide light with different states of polarization. Consequently, for a specific application, the operation region can be chosen according to the polarization state of the coupled light.

Keywords: Waveguides in Crystals. Optical Structures. Photonics Devices. Birefringence in Optical Guides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Posições dos átomos de Lítio e Nióbio no cristal de LiNbO_3 ao longo do eixo cristalográfico c , na fase ferroelétrica. As esferas grandes claras são oxigênio, as esferas grandes hachuradas são nióbio e as esferas pretas são lítio. As linhas horizontais no esquema da direita representam os planos formados pelos átomos de oxigênio.....	25
Figura 2 –	Fotografias das amostras A, B e C cortadas conforme exemplos dos eixos apresentados na imagem da amostra A.....	35
Figura 3 –	Esquema de direcionamento e focalização do feixe de laser. Os componentes são: 1 – Laser Ti:Safira, 2, 5, 10, 11 e 12 – espelhos direcionadores, 3 – atenuador, 4 – íris, 6 – obturador de feixe ótico, 7 – filtro circular de densidade neutra linear variável, 8 – medidor de potência com a indicação das posições de utilização, 9 – filtros atenuadores adicionais, 13 – objetiva de microscópio, 14 – motores posicionadores.....	36
Figura 4 –	Desenho esquemático do procedimento utilizado para a gravação de linhas nas pastilhas de niobato de lítio.....	37
Figura 5 –	Esquema da montagem para as medidas de perfil de difração de campo próximo à esquerda indicando, a posição do cristal, das objetivas de microscópio (O1 e O2), dos polarizadores (P1 e P2), da lente GRIN (LG) e do medidor de perfil (MP). À direita estão indicadas as orientações assumidas pelos eixos de transmissão dos polarizadores.....	41
Figura 6 –	Imagem das sete estruturas gravadas na amostra A de $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^-:\text{Er}^{3+}$ a uma profundidade de 500 μm . Os retângulos tracejados evidenciam falhas na estrutura e as setas indicam defeitos no cristal.....	44
Figura 7 –	Fotografia tirada através do binóculo durante os experimentos de acoplamento na amostra A. Os pequenos pontos claros são os defeitos no interior do cristal.....	45
Figura 8 –	Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para as estruturas 2 e 3 produzidas na amostra A.....	46
Figura 9 –	Imagem com amplificação de 10X das estruturas 7 a 14 gravadas na amostra B. A velocidade de translação foi de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ e os valores de energia por pulso em μJ e de profundidade de focalização do feixe em μm utilizados estão indicados para cada estrutura.....	47
Figura 10 –	Imagem das estruturas 13 e 14 gravadas na amostra B com amplificação de 40X. Estão indicados os valores de energia por pulso em μJ e de profundidade de focalização do feixe em μm utilizados.....	48
Figura 11 –	Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para a estrutura 13 gravado na amostra B.....	49
Figura 12 –	Imagem das 14 estruturas gravadas na amostra C de $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^-:\text{Er}^{3+}$ com amplificação de 10X. As estruturas estão divididas pelos retângulos tracejados em: estruturas com avarias ao redor da marcação feita pelo laser (1, 2 e 3); geração apenas de marcações na superfície (9, 10 e 11) e repetições das estruturas 8, 7 e 6 respectivamente (12, 13 e 14). A velocidade de translação foi de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ e os valores de energia por pulso (μJ) e de profundidade de	

	focalização do feixe (μm) utilizados estão indicados para cada estrutura.....	51
Figura 13 –	Imagem das 14 estruturas gravadas na amostra C de com amplificação de 10X. Os círculos tracejados evidenciam trincas na estrutura (1 e 2) e as setas indicam o local de focalização do feixe de femtossegundos (9, 10 e 11). A escala de 20 μm é relativa a todas as imagens, assim como a identificação do eixo xz.....	52
Figura 14 –	Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para as estruturas 4, 5, 6, 7, 8 e 12.....	53
Figura 15 –	Perfil do feixe de laser de caracterização colimado pela lente GRIN.....	55
Figura 16 –	Perfil de campo próximo com feixe paralelo ao eixo y. A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a Tabela 4.....	56
Figura 17 –	Perfil de campo próximo paralelo ao eixo x. A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a Tabela 4.....	57
Figura 18 –	Perfil de campo próximo paralelo ao eixo z. A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a conforme Tabela 4.....	58
Figura 19 –	Imagens e representações gráficas do perfil de campo próximo da estrutura 7 gravado na amostra C. Os índices indicam a orientação dos filtros polarizadores durante a caracterização da estrutura, de acordo com a Tabela 5.....	59
Figura 20 –	Representações gráficas do perfil de campo próximo do feixe acoplado na estrutura 7 inscrita no LiNbO_3 para P1 na direção V e P2 ausente ou nas direções V, H e 45° no eixo (a) vertical e (b) horizontal.....	60
Figura 21 –	Comparação dos perfis de campo próximo para P1 na direção V e P2 ausente obtidos experimentalmente para $V\phi$ e reconstituição do mesmo perfil através da adição dos perfis obtidos para as configurações VV e VH no eixo (a) vertical e (b) horizontal.....	61
Figura 22 –	Imagens e representações gráficas do perfil de campo próximo da estrutura 7 gravado na amostra C. As configurações dos filtros polarizadores indicados sobre as imagens estão de acordo com a Tabela 5.....	62
Figura 23 –	Representações gráficas do perfil de campo próximo do feixe acoplado na estrutura 7 inscrita no LiNbO_3 para P1 na direção H e P2 ausente ou nas direções V, 45° e H no eixo (a) vertical e (b) horizontal.....	63
Figura 24 –	Comparação dos perfis de campo próximo para P1 na direção H e P2 ausente obtidos experimentalmente para $H\phi$ e reconstituição do mesmo perfil através da adição dos perfis obtidos para as configurações HH e HV no eixo (a) vertical e (b) horizontal.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índice de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) de cristais de LN dopado com MgO e não dopado. Também é apresentado o coeficiente de birrefringência δn	27
Tabela 2 – Dimensão final das amostras de niobato de lítio utilizadas.....	34
Tabela 3 – Valores de energia por pulso do laser (E), velocidade de translação da amostra (v) e profundidade de focalização do feixe (P) utilizados em cada inscrição (n) para as amostras A, B e C.....	38
Tabela 4 – Direção dos eixos de transmissão dos polarizadores lineares indicando as 4 (quatro) diferentes configurações da montagem experimental.....	41
Tabela 5 – Direção dos eixos de transmissão dos polarizadores lineares indicando as 8 (oito) diferentes configurações da montagem experimental.....	42

LISTA DE SIGLAS

DBR	<i>Distributed Bragg Reflector</i> (Reflexão Distribuída de Bragg)
CC	Centro de Cor
UV	Ultravioleta
BGW	<i>Bragg Grating Waveguide</i> (Guia de Onda de Bragg)
NA	<i>Numerical Aperture</i> (Abertura Numérica)
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i> (Rede de Bragg em fibra)
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo de emissão de luz)

LISTA DE SÍMBOLOS

LiNbO_3	Niobato de lítio
KCl	Cloreto de potássio
KCl:Li	Cloreto de potássio dopado com lítio
RbCl:Li	Cloreto de rubídio dopado com lítio
KF:Li	Fluoreto de potássio dopado com lítio
KF:Na	Fluoreto de potássio dopado com sódio
CN^-	Íon cianeto
Yb^{2+}	Íon Itérbio
GaAs	Arseneto de Gálio
InP	Fosfeto de Índio
LN	Forma simplificada de escrever niobato de lítio
MgLN	Forma simplificada de escrever niobato de lítio dopado com magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Mg:LiNbO ₃	niobato de lítio dopado com magnésio
Er^{3+}	Íon Érbio
Er_2O_3	Óxido de Érbio
λ	Comprimento de onda
3D	Tridimensional
KCl:Yb ²⁺ :CN ⁻	Cloreto de potássio dopado com Itérbio e cianeto
KCN	Cianeto de Potássio
YbCl ₃	Cloreto de Itérbio
Nd:YAG	Yttrium Aluminium Garnet dopado com íons de neodímio
LiNbO ₃ :Mg:Er ³⁺	Niobato de lítio dopado com magnésio e érbio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	12
1.2	ESTADO DA ARTE.....	14
1.2.1	Geração de estruturas em materiais dielétricos	14
1.2.2	O cristal de LiNbO_3 e sua aplicação em sistemas óticos.....	18
1.2.3	Produção de guias de onda em LiNbO_3	20
1.3	OBJETIVOS	23
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	PROPRIEDADES DO CRISTAL DE NIOBATO DE LÍTIO DOPADO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ÉRBITO	25
2.2	PRODUÇÃO DE GUIAS DE ONDAS EM CRISTAIS USANDO LASER	28
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS ÓTICAS EM CRISTAIS DE NIOBATO DE LÍTIO.....	34
3.2	CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ÓTICAS EM NIOBATO DE LÍTIO	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “A” DE NIOBATO DE LÍTIO	43
4.2	ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “B” DE NIOBATO DE LÍTIO	47
4.3	ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “C” DE NIOBATO DE LÍTIO.....	49
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA BIRREFRINGÊNCIA DAS ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “C”.....	54
5	CONCLUSÕES	65
5.1	CONCLUSÕES.....	65
5.2	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	66
5.3	TRABALHOS PUBLICADOS	67
	REFERÊNCIAS.....	68
	APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS EM CRISTAIS DE KCL.....	77

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em sistemas totalmente óticos, os dispositivos baseados em ótica integrada controlam as propriedades da luz. Guias de onda ativos e passivos, divisores de feixes, conectores e filtros são elementos chaves nesses sistemas e baseiam-se em modificações espaciais de índice de refração de um material (NOLTE et al., 2003). Existe, assim, uma crescente demanda pelo desenvolvimento de novos materiais e de novas técnicas de fabricação de dispositivos fotônicos integrados bem como pela melhoria daqueles já existentes (CHEN et al., 2013).

A fabricação de estruturas em materiais dielétricos pela exposição a feixes de laser com pulsos ultracurtos é conhecida na literatura (DAVIS et al., 1996; HIRAO; MIURA, 1998; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, 2004). O método possibilita o desenvolvimento da ótica integrada tridimensional, pois se baseia na alteração de índice de refração apenas na região de focalização do feixe de laser (NOLTE et al., 2003). Permitindo, por exemplo, a criação de redes de Bragg utilizando laser de femtossegundos sem a necessidade do uso convencional de máscara de fase (HORN et al., 2012).

Em relação aos materiais, diferentes tipos de dielétricos, como vidros, cristais ou polímeros, podem ser utilizados por se tratar de um método não químico (MIURA et al., 1997; AMS et al., 2009). No entanto, o material deve possuir algumas características vantajosas para as aplicações pretendidas, levando em conta a sua largura de banda de transparência e seus coeficientes eletro-ópticos (BURGHOFF et al., 2007).

Como um material dielétrico, sintetizado artificialmente, o niobato de lítio (LiNbO_3) é centralmente importante na ótica integrada com guias de onda (WEIS; GAYLORD, 1985). No entanto, o cristal de LiNbO_3 puro é susceptível a danos óticos, o que leva a variações no índice de refração induzidas por luz visível. Uma solução para este problema é a dopagem do material com óxido de magnésio (MgO) que, comprovadamente, diminui esses efeitos (BRYAN; GERSON; TOMASCHKE, 1984). Ainda, as excelentes características eletro-ópticas e propriedades de ótica não-linear

do cristal de LiNbO_3 podem ser aliadas com as propriedades de ganho ótico, por exemplo, do érbio. Assim, a codopagem do cristal de niobato de lítio permite a fabricação de dispositivos ativos livres de efeitos fotorrefrativos (LEE et al., 2003).

A birrefringência natural e as propriedades dos cristais de LiNbO_3 dopados levaram a escolha desse material para aplicação de técnicas de gravação por exposição direta a feixe de laser de femtossegundos. Neste caso, pulsos de laser de femtossegundos focalizados no interior do material geram absorção não-linear na região do foco para energias acima do limiar de danos óticos levando à formação de microplasma, de modo que uma estrutura interna com certa modificação do índice de refração possa ser induzida (GUI; XU; CHONG, 2004).

A forma das estruturas depende dos parâmetros de gravação. A aberração esférica, a absorção não-linear e a filamentação do pulso laser podem ocorrer dependendo do limite da energia utilizada durante o processo. No entanto, as características do estado de polarização da luz acoplada nas estruturas em relação à birrefringência intrínseca do cristal de LiNbO_3 e das estruturas gravadas ainda não foram estudadas.

Dependendo da intensidade do feixe de gravação, diferentes alterações nos índices de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) podem ocorrer, além da geração de estresse da região circundante a região de focalização do feixe de laser. Sob baixas fluências de laser, defeitos localizados criados na rede cristalina causam um aumento no índice de refração extraordinário que podem ser recozidos a temperaturas moderadas (BURGHOFF et al., 2006). Para as altas fluências de pulsos de laser focalizados no cristal ocorre uma destruição da rede cristalina e (parcial) amorfização com a diminuição do índice de refração no material (GORELIK et al., 2003). A alteração do volume local é responsável pelo estresse associado à birrefringência na região circundante. Este efeito pode ser utilizado para fabricar guias de onda simétricos confinados no cristal, escrevendo duas linhas paralelas próximas, de modo que seus campos guiados se sobreponham (NOLTE et al., 2003).

O objetivo, portanto, é produzir e estudar as características de guiamento de estruturas em cristais de LiNbO_3 , principalmente relacionadas à birrefringência das estruturas gravadas. Assim, esta análise pode contribuir com o desenvolvimento futuro de dispositivos fotônicos para as áreas de sensoriamento e comunicações óticas.

1.2 ESTADO DA ARTE

Uma revisão histórica em relação à geração de guias de onda em substratos dielétricos é realizada a fim de situar o tema central do trabalho. Inicialmente são exemplificados os principais métodos de gravação de guias de onda óticos até a gravação por exposição direta a feixes de laser de femtossegundos. Em seguida é apresentado o estado da arte da utilização do cristal de niobato de lítio como dispositivo fotônico inserido em sistemas óticos. E, por fim, são citados os principais métodos de geração de guias de onda em niobato de lítio, principalmente os gravados por pulsos de laser de femtossegundos, situando a caracterização das estruturas em relação à sua morfologia e as suas propriedades de guiamento.

1.2.1 Geração de estruturas em materiais dielétricos

O fenômeno de guiamento em estruturas dielétricas depende da diferença de índice de refração entre a região do núcleo do guia de onda e do meio ao redor dele. Cada método utilizado na produção dessas estruturas apresenta suas vantagens. A escolha da técnica utilizada depende da aplicação do próprio guia de onda e das facilidades disponíveis (HUNSPERGER, 1984).

A técnica de deposição de filmes finos foi a primeira utilizada para produção de guias de onda em materiais dielétricos. Goell e Standley (1969) produziram um guia de onda retangular planar pela pulverização de um filme fino sobre vidro com o objetivo de produzir circuitos integrados. Para tanto, moléculas evaporadas de uma matriz sólida foram depositadas sobre o substrato. Neste caso, os autores conseguiram produzir guias com baixa perda, em torno de 1 dB/cm e espessura de 0,3 μm . Em 1972, Ulrich e Weber estudaram a formação de filmes finos por deposição de soluções, no entanto, este método gerou filmes menos uniformes. Em materiais cristalinos, a deposição de filmes deve levar em conta a afinidade entre o material a ser depositado e o substrato. Schmidt e Kaminow (1974) produziram guias por deposição de Ti, V, e Ni em um cristal de niobato de lítio. A difusão de dopantes sobre ou dentro de cristais criou guias de onda sem danificar a estrutura cristalina.

A troca de íons foi outro método utilizado para a formação de guias de onda. A migração de íons na superfície de um substrato pode ser gerada por aplicação de campo elétrico (IZAWA; NAKAGOME, 1972) ou por íons acelerados sobre a superfície de um substrato causando a implantação de íons para formação da estrutura (LEONBERGER; DONNELLY; BOZLER, 1976).

Hall, Yariv e Garmire (1970) produziram pela primeira vez, um guia de onda ótico modulável em um semicondutor de camadas epitaxiais. Os autores causaram a redução da concentração de cargas em uma camada de GaAs e as propriedades ópticas dos guias de onda na camada de contato entre cada par de substratos foram controladas variando a dopagem e a espessura da camada e do substrato. Em trabalhos posteriores, o método de crescimento de um semicondutor em camadas foi feito de tal forma que a variação do índice de refração entre as camadas agiu como um guia de onda planar (EVTUHOV; YARIV, 1975) ou canal (SOMEKH et al., 1972).

Processos de difusão também foram utilizados para formar guias de onda óticos em materiais cristalinos (ARMENISE, 1988). Foi realizada a difusão de elementos para o interior do substrato, alterando assim o índice de refração da superfície para o interior do substrato formando guias de onda (MARTIN; HALL, 1972). Assim como, foi realizada a difusão de elementos da rede cristalina para o exterior, criando dispositivos como redes de difração em cristais para utilização em sistemas óticos (KAMINOW; CARRUTHERS, 1973 e WOOD et al., 1981).

A alteração de índice de refração, utilizando para isso um feixe de laser, foi realizada em 1997 por Svalgaard e Kristensen. Os autores produziram um guia de onda planar, utilizando um feixe de laser UV contínuo em 244 nm sobre um filme de vidro fotossensível sobre silício. A amostra formada por três camadas de sílica, com a camada central dopada com germânio sendo a região de focalização do feixe de laser, foi deslocada por um estágio tridimensional. Guias de onda foram produzidos com operação mono-modal e perda de propagação menor do que 0,2 dB/cm em 1,54 μm . A gravação de guias em vidros fotossensíveis, por exposição a laser UV contínuo, foi sumarizada por Ebendorff-Heidepriem em 2004. O autor elencou os tipos de vidros e as estruturas de guias de onda que poderiam ser formadas por exposição a um feixe em 244 nm, além de outras características que influenciavam a formação dos guias, como condições de exposição do feixe de laser e bandas de absorção do substrato. Outro tipo de método de produção de estruturas citada por Ebendorff-Heidepriem foi a técnica de auto inscrição de estruturas, que é baseada na

propagação de um feixe de inscrição através da amostra de vidro resultando em uma auto evolução do canal formado gradualmente ao longo do tempo de propagação. Este fenômeno foi possível com a exposição da amostra a um feixe de laser gaussiano que induz uma variação positiva do índice de refração. Assim, a mesma luz que induz a formação do guia de onda também é guiada. Neste caso, o laser deve operar no visível ou infravermelho próximo, regiões de absorção linear muito baixa. Além disso o vidro deve possuir um alto grau de homogeneidade.

A primeira demonstração de mudanças de índice de refração induzidas em um material dielétrico por um laser de femtossegundos foi reportada em 1996 por Davis et al. Os autores utilizaram o feixe de um laser de Ti: Safira em 810 nm, com frequência de 200 kHz e 120 fs de duração do pulso, focalizado por objetivas de microscópio de 5 a 20X sobre diferentes placas de vidro. As amostras foram movimentadas paralelamente e perpendicularmente ao feixe de laser com velocidades de 100 a 10.000 $\mu\text{m/s}$ e as energias testadas foram de 40 a 800 mW. As gravações realizadas com a movimentação da amostra paralelamente ao feixe de laser resultaram em estruturas com secção transversal cilíndrica, enquanto que, a movimentação perpendicular produziu estruturas com secção transversal elíptica causada pela profundidade do foco da lente. Ainda, com o feixe de laser focalizado sobre a superfície da amostra ocorreu a usinagem do vidro, com remoção de material e formação de um canal, devido ao choque térmico, nas potências mais altas testadas. A focalização no interior da amostra, não gerou rachaduras no vidro nas mesmas potências testadas. A variação do índice de refração na região do foco foi positiva e dependeram da amostra testada e da quantidade de passadas do feixe de laser em uma mesma região da amostra. Os danos causados no interior de todas as amostras ficaram estáveis à temperatura ambiente, não apresentaram mudanças de cor e foram vistos somente através de um microscópio ótico de transmissão. Portanto, os resultados mostraram que as mudanças de índice de refração e os danos acarretados pelo feixe de laser foram causados provavelmente por densificação e geração de estresse, tornando possível a criação de dispositivos óticos e guias de onda em vidros.

Miura et al. (1997) continuaram os estudos de formação de guias de onda induzidos por pulsos de femtossegundos em diferentes amostras vítreas. Os guias de onda foram inscritos com pulsos com duração de 120 fs de um laser Ti:Safira em 800 nm com potência de pico de 1 nW. As amostras foram deslocadas paralelamente ao feixe de laser. De acordo com a amostra, sílica sintética, sílica dopada com

germânio, vidros borossilicato, borato, fosfato, fluorofosfato, fluoreto e calcogenetos, o limiar de danos inicial induzido pelo laser produziu diferentes formações, pois os vidros possuíam diferentes coeficientes de absorção de multifótons, bandas proibidas, energia de dissociação de bandas, condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica e temperatura de fusão. Assim, as diferentes explicações para o limiar de danos podem ser resultado da ionização de multifótons, aquecimento Joule e/ou aquecimento convencional por transição de multifótons e/ou formação de plasma, dependendo da análise de todos os parâmetros envolvidos. As estruturas no interior das amostras foram observadas com um microscópio de força atômica e os autores sugeriram que a densificação na região do foco do laser pode estar acompanhada de outros fenômenos como formação de centros de cor, defeitos na estrutura ou fusão de uma pequena área. Em trabalhos posteriores, para concluir o estudo, os autores realizaram medidas de perfil de campo próximo e distante e observaram a distribuição de intensidade de luz guiada nas estruturas. Por fim, confirmaram a formação de guias de onda monomodo (MIURA et al., 1997; HIRAO; MIURA, 1998).

Em 1999, Miura, Davis e Hirao obtiveram a patente para o método de formação de um guia de onda ótico no interior de um vidro. O documento compreendeu os passos de: focalização de um feixe de laser com densidade de pico de potência no ponto focal de pelo menos 10^5 W/cm^2 , para induzir uma mudança de índice de refração no interior do vidro; deslocamento relativo do ponto focal do feixe dentro do vidro, de modo a formar uma região de alteração contínua de índice de refração; e deslocamento do vidro em relação ao ponto focal do feixe. Ainda, propuseram que o feixe de laser deveria ter taxa de repetição de pelo menos 10 kHz e o vidro deveria ser selecionado a partir do grupo que consiste em vidros de óxido, halogeneto e calcogeneto.

Em 1998, Hirao e Miura, no trabalho citado anteriormente previram que o método de inscrição com laser de femtossegundos poderia ser utilizado para criar estruturas com modulação periódica, como a rede de Bragg, em um substrato. Marshall, Ams e Withford (2006) produziram um guia de onda de Bragg com apenas uma passagem do laser de femtossegundos em sílica. O método de gravação foi o ponto a ponto e o resultado foi uma banda estreita de reflexão em 1550,63 nm. Brown et al. (2012) também criaram um guia de onda de Bragg em vidro, mas utilizaram a técnica de múltiplas passagens. O substrato de borossilicato foi montado sobre estágios tridimensionais de translação o que facilitou a translação suave e precisa da

amostra através do foco do laser. A polarização do feixe de laser foi ajustada para circular e a rede foi formada por 20 planos gravados individualmente. Como resultado, os autores conseguiram uma rede de Bragg com comprimento de onda de ressonância em 1563 nm.

1.2.2 O cristal de LiNbO_3 e sua aplicação em sistemas óticos

O cristal de niobato de lítio (LiNbO_3) não existe na natureza e foi sintetizado pela primeira vez por Zachariasen em 1928. A estrutura e as propriedades do cristal unitário foram estudadas no Bell Telephone Laboratories durante o ano de 1966, gerando uma série de cinco artigos sobre crescimento, estrutura dominante, deslocamento da estrutura e desgaste (NASSAU; LEVINSTEIN; LOIACONO, 1966, p. 983-988), preparação de cristais de domínio único (NASSAU; LEVINSTEIN; LOIACONO, 1966, p. 989-996), estudo de difração de raio X do cristal isolado a 24°C (ABRAHAMS; REDDY; BERNSTEIN, 1966, p. 997-1012), estudo de difração de nêutrons do cristal isolado a 24°C (ABRAHAMS; REDDY; BERNSTEIN, 1966, p. 1013-1018) e estudo de difração de raio X de policristais entre 24 e 1200 °C (ABRAHAMS; REDDY; BERNSTEIN, 1966, p. 1019-1026).

As características do LiNbO_3 permitiram a sua utilização em aplicações como transdutor de onda acústica, em linhas de atraso acústico, modulador de amplitudes e fase ótica, gerador de segundo harmônico, chaves óticas, defletor de feixe, conjugador de fases, guia de onda dielétrico, elemento de memória, dispositivo de processamento de dados holográficos, entre outros (WEIS; GAYLORD, 1985).

Visando o desenvolvimento de lasers na região do visível, Webjorn, Laurell e Arvidsson (1989) discutiram os métodos de fabricação de guias de onda para conversão de comprimento de onda em niobato de lítio. Luz azul foi gerada dobrando a frequência de radiação de um laser de diodo com a interação de ondas guiadas. Em 2005, Sohler reuniu os trabalhos até então desenvolvidos sobre lasers e amplificadores em niobato de lítio dopado com érbio com foco principal em aplicações em comunicações em fibra ótica. Os autores enfatizaram que este material permitiria que uma ótica integrada monolítica complexa fosse desenvolvida, formando uma

combinação de lasers, amplificadores, dispositivos passivos e ativos no mesmo circuito ótico de alta funcionalidade.

Para a geração de laser com emissão em 1531 nm a 2 mW, Söchtig et al. (1995) utilizaram uma rede de Bragg em LiNbO_3 para gerar um laser por reflexão distribuída de Bragg (DBR - *Distributed Bragg Reflector*). Em 1998, Ross et al. geraram laser na região de 450 nm, utilizando também, uma estrutura periódica de placas de LiNbO_3 . O material foi submetido a temperaturas de 140°C para que o efeito fotorrefrativo a comprimentos de onda menores fosse diminuído.

No ano 2000, Wooten et al. selecionaram um apanhado de trabalhos para descrever o estado da tecnologia de moduladores externos de LiNbO_3 com ênfase no design, fabricação, requisitos de sistema, desempenho e confiabilidade. Os autores evidenciaram que os avanços na tecnologia de moduladores de LiNbO_3 foram acompanhados por investimentos significativos nos processos de fabricação dos guias de onda. Os dispositivos produzidos forneceram tanto a largura de banda necessária, quanto os meios para minimizar os efeitos de dispersão e ruído.

No campo das aplicações em sensoriamento, Yim e Shim (1998) fabricaram um sensor de tensão baseado em um interferômetro de Mach-Zehnder formado por guias de onda sobre uma placa de LiNbO_3 . O cristal em corte no eixo x foi utilizado pela facilidade em se obter um guia de onda alinhado por difusão de Ti. O sensor fabricado cobriu um intervalo de detecção de 7 mV a 400 V. Utilizando-se apenas do efeito eletro-ótico do cristal de niobato de lítio, Cecelja, Bordovsky e Balachandran (2001) construíram um sensor de campo elétrico contínuo totalmente dielétrico, evitando assim a perturbação causada por partes metálicas dos sensores de prova usuais. Chauvet et al. (2012) demonstraram uma técnica simplificada de medir o índice de refração de um fluido utilizando um chip monolítico de LiNbO_3 . Para isso, o feixe de um laser de diodo foi acoplado no cristal de niobato de lítio perpendicularmente a um micro canal contendo a amostra líquida. A precisão do sensor foi de 5×10^{-3} . Esta técnica de sensoriamento utilizando uma plataforma ótica micro fluídica também foi utilizada por Bettella et al. (2015) e Zaltron et al. (2015) mais recentemente. Ainda em 2012, Rao et al. demonstraram a síntese de nanoestruturas de niobato de lítio depositadas sobre uma fibra SMF (fibra mono-modo padrão de telecomunicações) para sensoriamento de temperatura e campo magnético. A resposta ao campo magnético foi atribuída as propriedades não estequiométricas e assimétricas do

material gerando efeito ferromagnético. O cristal de niobato de lítio também foi utilizado, por Zaitsev et al. (2012), como substrato de um ressonador acústico. Este dispositivo detectou parâmetros de interação entre bacteriófagos e células bacterianas e entre células e partículas virais.

1.2.3 Produção de guias de onda em LiNbO_3

Algumas técnicas podem ser utilizadas para fabricar guias de onda no cristal de niobato de lítio, como troca iônica e troca de prótons (ARMENISE, 1988) ou ainda mudança local de estrutura por meio de pulsos de laser ultracurtos focalizados (GUI; XU; CHONG, 2004).

A troca iônica, amplamente utilizada para produzir guias de onda óticos nos vidros, foi utilizada para fabricar guias de onda em niobato de lítio pela primeira vez por Shah (1975). Ele constatou que após a imersão de um cristal de LiNbO_3 , em corte no eixo x, em Nitrato de Prata a 360°C por mais de 3 horas, ocorre uma troca entre íons de prata e lítio. Esta troca de íons produziu um aumento do índice de refração extraordinário de até 0,12 e criou um perfil de índice em degrau no cristal. No entanto a atenuação ótica dos guias ficou em torno de 6 dB/cm. A troca de íons também foi realizada com outros materiais, como Ti, Cu, Mn e Cr (IVANOV; GANSHIN; KORKISHKO, 1992).

Segundo Wooten et al. (2000) a produção de guias por troca de prótons em LiNbO_3 foi utilizada pela primeira vez para fabricar guias de onda óticos por Jackel e Rice em 1981. Neste caso a técnica consistiu na substituição de Li por H, quando o cristal foi submergido por um determinado tempo em ácido ou hidrato. Por consequência do processo de fabricação, os guias foram considerados polarizados e o cristal foi aquecido em altas temperaturas para garantir a estabilidade dos guias e diminuir a deterioração do efeito eletro-óptico.

Com um sistema laser de femtossegundos (Ti:Safira, 150 fs, 1 KHz) em 775 nm, focalizado por uma lente objetiva de microscópio de 20X, Gui, Xu e Chong (2004) produziram pela primeira vez estruturas tridimensionais em LiNbO_3 . Uma energia média por pulso de 10 μJ , foi utilizada, focalizando o feixe a 500 μm de

profundidade e deslocando a amostra em relação ao feixe com uma velocidade de 50 $\mu\text{m/s}$. Os autores formaram guias de onda e divisores de feixe tipo Y no interior do cristal com uma mudança de índice de refração de aproximadamente 6×10^{-4} para o espectro do visível.

Para produzir guias em niobato de lítio com alto confinamento em 1550 nm, Thomson et al. (2006) fizeram testes variando a intensidade do feixe de laser e a velocidade de translação da amostra em relação a ele. O sistema contou com um laser Ti:Safira em 800 nm, com taxa de repetição de 5 kHz e duração do pulso de 520 fs, focalizado por uma lente objetiva de microscópio de 20X. No entanto, o modo guiado em 1550 nm foi perdido após um mês de gravação das estruturas. Com isso, os autores concluíram que o aumento do índice de refração para formação do guia foi devido a um campo de estresse induzido pela expansão do material no foco do laser. O fato do confinamento ter se deteriorado com o tempo seria pela relaxação desse estresse gerado. Por fim, testes de acoplamento em 650 nm mostraram que uma mudança estrutural do cristal na região do guia pode ter acontecido gerando uma amorfização do cristal.

No mesmo ano, Nejadmalayeri e Herman produziram guias de onda em LiNbO_3 com confinamento em 1300 e 1500 nm utilizando para isso um sistema com laser de femtossegundos. Um laser de Ti:Safira em 800 nm capaz de produzir pulsos com 35 fs de duração com taxa de repetição de 1 kHz e potência média de 2,5 W foi utilizado. O feixe foi focalizado ao longo do eixo z do cristal e a polarização linear do feixe, assim como a circular, foram testadas paralelamente e perpendicularmente a direção de movimentação do cristal. Neste caso, os autores perceberam que de todos os parâmetros envolvidos na produção dos guias, os mais determinantes para proporcionar guiamento estável na região do espectro de telecomunicações foram a duração do pulso e a polarização do feixe de laser. Neste ponto, contradizem o trabalho de Thomson et al. (2006) que associa a perda de guiamento na região de 1550 nm ao relaxamento do estresse gerado para modificar o índice de refração, pois a geração de estresse na amostra pode de fato ser permanente. O trabalho cita que o guiamento na região foi perdido por relaxamento da fotorrefratividade que tem tempo de decaimento conhecido de 36 dias. Os autores também conseguiram fabricar guias de onda estáveis, com baixas perdas, nas regiões de 1300 e 1500 nm, utilizando tempos de duração de pulso de 1,0 ps e polarização circular do feixe.

Chen et al. (2013) utilizaram um sistema com um laser de Ti:Safira (100 fs, 25 MHz) em 800 nm para produzir guias paralelos em niobato de lítio e assim, estudar o acoplamento de campo evanescente entre eles. O feixe de laser foi focalizado com uma lente objetiva de microscópio de 50X e a amostra foi deslocada em relação a ele com velocidade de 200 $\mu\text{m/s}$. A distância entre os guias foi de 20 μm . Os autores testaram diferentes energias do feixe de laser e velocidades de deslocamento da amostra. Os guias foram observados em microscópio ótico e exibiram uma secção transversal elíptica com diâmetro de 3 x 5 μm . Também observaram que múltiplos focos apareceram para potência de gravação sintonizada acima de 30 mW, o que pode ser causado por um balanço dinâmico entre auto-focalização e desfocalização do plasma formado com intensidades que excedem o limiar para ionização por efeitos não-lineares. Os autores demonstraram que a potência acoplada entre guias paralelos depende principalmente do comprimento de onda da luz lançado no guia. No entanto, esta técnica baseada em absorção não-linear apresentou certas características que ainda estão sobre investigação, como os mecanismos de modificação do índice de refração no interior da amostra.

Em trabalhos mais recentes, Lv, Hao e Chen (2016), utilizaram um cristal de niobato de lítio em corte z, quase estequiométrico, ou seja, com a proporção de átomos de lítio em relação a soma de átomos de lítio e nióbio próximo de 50%, dopado com érbio e óxido de magnésio para produzir guias de onda. O sistema de gravação contou com um laser de femtossegundos em 1031 nm, pulsos de 420 fs de duração e taxa de repetição de 50 kHz. Uma objetiva de 40X foi utilizada para focalizar o feixe a 150 μm de profundidade da superfície do cristal. Os autores produziram dois grupos de guias de onda com energias de 0,54 μJ e 0,66 μJ por pulso, gerados por alteração do índice de refração para maiores valores. Nos dois casos, foi observado modos de guiamento apenas na polarização TM, referente ao índice de refração extraordinário (n_e), em 1064 nm e 1550 nm. As perdas de propagação foram de 3,78 dB/cm e 2,22 dB/cm para as diferentes energias de gravação. Os autores também observaram emissões em 550 e 528 nm e em 1450-1625 nm para excitação em 980 nm.

No mesmo ano, Qi et.al. (2016), produziram guias de onda de casca rebaixada, (guias do Tipo III) em niobato de lítio em corte x, utilizando um laser de femtossegundos. Os parâmetros de gravação foram pulsos de 50 fs de duração e taxa de repetição de 1 kHz a 800 nm. Quatro inscrições planares que causaram a diminuição de ambos os índices de refração no ponto focal (guias do Tipo II) foram

realizadas a fim de formar uma estrutura de seção reta quadrangular. O guiamento ocorreu no interior dessa estrutura e os autores analisaram os modos de guiamento com uma fibra que manteve a polarização fixa. Qi et.al. (2016) demonstraram que os guias gravados com diferentes dimensões de seções transversais propagaram modos tanto TE quanto TM mono-modais, diferente de Lv, Hao e Chen (2016). Além disso, como o guiamento ocorreu na região em que não houve modificação do material cristalino, os guias permaneceram estáveis ao longo do tempo, independente do comprimento de onda acoplado a eles.

Ainda, Karpinski et al. (2016) apresentaram um estudo das alterações por laser em niobato de lítio dopado com MgO. As energias por pulso utilizadas tanto em simulações computacionais quanto em testes experimentais foram abaixo do valor crítico de geração de efeitos não-lineares. Os autores utilizaram um modelo linear para prever a formação de mais de uma modificação permanente ao longo do trajeto do laser dentro do cristal. Após entrar no cristal, o feixe gaussiano poderia formar 1, 2 ou 3 focos dependendo da orientação da propagação do pulso com relação ao eixo óptico do cristal. Em um cristal de LiNbO_3 em corte no eixo y com pulsos com polarização perpendicular ao eixo óptico resultaria na formação de um único foco para qualquer profundidade de focalização. Neste caso, o limiar de energia por pulso foi de aproximadamente 10 nJ. Este valor fica abaixo do valor crítico de potência de 0,3 MW em que ocorre a geração de efeitos não-lineares em LiNbO_3 correspondente a uma energia de 0,12 μJ como reportada por Burghoff et al. (2007).

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi encontrar os parâmetros ótimos para a gravação de estruturas em cristais de niobato de lítio dopados com érbio e magnésio e analisar a birrefringência de estruturas gravadas.

Os objetivos específicos estabelecidos foram:

- Produzir estruturas no interior de cristais de niobato de lítio usando laser de femtossegundos;
- Realizar a caracterização morfológica das estruturas gravadas a fim de identificar o tipo de guia de onda produzido;

- Investigar o perfil de campo próximo e as propriedades de guiamento no que diz respeito ao estado de polarização da luz, a fim de complementar a análise das mudanças estruturais induzidas nos cristais pela ação da luz do laser;

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em cinco seções principais. A primeira seção se refere às considerações iniciais, ao estado da arte e aos objetivos. Apresentam-se as características principais que levaram a utilização dos cristais de niobato de lítio para gravação das estruturas. A revisão bibliográfica situa o trabalho neste contexto de produção e estudo de estruturas produzidas nesses cristais.

Na segunda seção está apresentada uma fundamentação teórica sobre as propriedades dos cristais de niobato de lítio e o que é alterado com a sua dopagem, assim como sobre os métodos de produção de estruturas nesse cristal.

A terceira seção apresenta um detalhamento do processo de gravação das estruturas no interior dos cristais e as metodologias de caracterização das amostras e das estruturas produzidas.

Os resultados e discussões sobre a produção e a caracterização das estruturas gravadas estão apresentados na quarta seção. Por fim, na quinta seção, estão abordadas as considerações finais, os trabalhos publicados a partir dos resultados obtidos e propostas de trabalho futuros.

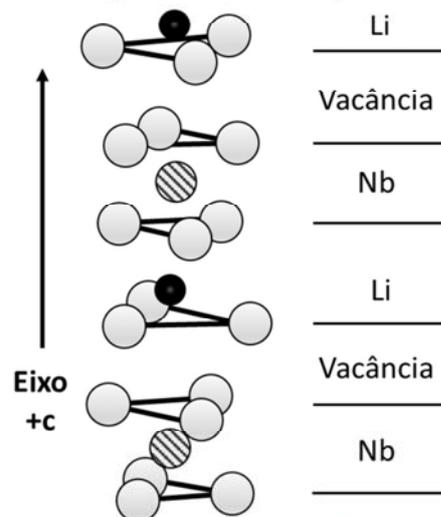
No apêndice A é apresentada a caracterização de estruturas gravadas em cloreto de potássio. São descritas as características principais que levaram a utilização do cloreto de potássio dopado com itérbio e cianeto com a pretensão de obter novos dispositivos óticos. Assim como a caracterização de estruturas planares produzidos no interior da amostra cristalina.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PROPRIEDADES DO CRISTAL DE NIOBATO DE LÍTIO DOPADO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO E ÉRBIO

Sobre suas características gerais, a estrutura do cristal de niobato de lítio, abaixo da sua temperatura ferroelétrica de Curie (aproximadamente 1210°C), consiste em planos sobrepostos de átomos de oxigênio em uma configuração hexagonal distorcida. Os interstícios octaédricos formados nesta estrutura são preenchidos um terço por átomos de lítio, um terço por átomos de nióbio e um terço por vacâncias. Na direção positiva do eixo c (eixo ótico) os átomos surgem na ordem: ..., Nb, vacância, Li, Nb, vacância, Li, ..., como mostrado na Figura 1. Acima da temperatura ferroelétrica de Curie, na fase paraelétrica o cristal é não polar, mas como a temperatura ferroelétrica de Curie é muito alta, em relação a temperatura ambiente, as características seguintes referem-se somente a fase ferroelétrica (WEIS; GAYLORD, 1985).

Figura 1 – Posições dos átomos de Lítio e Nióbio no cristal de LiNbO_3 ao longo do eixo cristalográfico c, na fase ferroelétrica. As esferas grandes claras são oxigênio, as esferas grandes hachuradas são nióbio e as esferas pretas são lítio. As linhas horizontais no esquema da direita representam os planos formados pelos átomos de oxigênio.



Fonte: Weis e Gaylord (1985).

Em relação a estrutura cristalina o LiNbO_3 exibe três eixos de simetria ao redor do eixo c , fazendo, assim, parte de um sistema cristalino trigonal. Ele ainda possui simetria espelhada sobre três planos que estão separados por 60° formando os três eixos de rotação. No sistema trigonal, dois tipos de células unitárias podem ser escolhidos: hexagonal ou romboédrica. No entanto para descrever as propriedades físicas do cristal de LiNbO_3 é utilizado o sistema Cartesiano x, y, z . O eixo z é escolhido como sendo paralelo ao eixo c (eixo ótico). O eixo x é escolhido como sendo coincidente com qualquer um dos eixos equivalentes aos planos hexagonais e assim o eixo y é determinado por produto vetorial como sendo ortogonal aos eixos já determinados. Os suprimentos de niobato de lítio produzidos comercialmente são comumente na forma de placas e suas fatias são designadas pelas faces de corte: corte x , corte y ou corte z que tem correlação direta com os eixos x, y , ou z respectivamente como sendo normal a superfície de maior área. Uma segunda letra pode ser adicionada para descrever a direção da maior dimensão de uma placa retangular, por exemplo, uma placa em corte xy indica que a placa está em corte x com a maior dimensão paralela ao eixo y (WEIS; GAYLORD, 1985).

O cristal de niobato de lítio é naturalmente birrefringente no plano xy e possui como características físicas altos coeficientes piroelétrico, piezoelétrico, eletro-óptico, elástico e fotoelástico. Em combinação com materiais de efeito eletro-óptico linear, exibe efeito fotovoltaico quando em placa, o que causa uma eficiente migração de cargas dentro do material produzindo um efeito fotorrefrativo significativo (mudanças de índice de refração induzidas óticamente) (WEIS; GAYLORD, 1985). Possui dureza de aproximadamente 5 Mohs e é transparente desde o visível até o infravermelho próximo (350 nm a 5 μm) (ARIZMENDI, 2004).

Em contraste com materiais semicondutores, como GaAs ou InP, os substratos de LiNbO_3 não clivam prontamente. Para se fazer uma pastilha do material é necessário cortá-lo com uma serra diamante arrefecida por água ou óleo. Um bom polimento ótico é necessário nas faces de acoplamento de luz (WOOTEN et al., 2000).

Para utilização do cristal de niobato de lítio para aplicações óticas não-lineares é necessário aumentar a resistência aos danos causados por radiação ótica. Em composição não estequiométrica, ou seja, possuindo uma alta concentração de defeitos intrínsecos, ocorre o efeito chamado de “dano ótico” que é um tipo de efeito fotorrefrativo causado quando o cristal é irradiado com um feixe de laser de alta potência em um comprimento de onda no espectro visível. A adição de Mg reduz o

efeito de dano ótico (CHOUBEY et al., 2006). Este fator pode ser atribuído à diminuição do campo de carga de espaço saturado resultante da combinação do aumento da fotocondutividade e da diminuição da corrente foto galvânica (FURUKAWA et al., 2000).

Uma propriedade física do cristal de niobato de lítio que se modifica com a adição de Mg como dopante é o índice de refração da amostra, como mostra a Tabela 1, na qual os índices de refração ordinário e extraordinário apresentados foram medidos pelo ângulo de Brewster em 532 nm e 1064 nm. As amostras de LN (forma simplificada de escrever LiNbO_3) são em corte x, com dopagens de Mg em 3, 5 e 7 % de mol e espessura de 0,91, 1,16, e 0,98 mm respectivamente (CHOUBEY et al., 2006).

Tabela 1 – Índice de refração ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) de cristais de LN dopado com MgO e não dopado. Também é apresentado o coeficiente de birrefringência δ_n .

Amostra	Comprimento de onda: 532 nm			Comprimento de onda: 1064 nm		
	n_o	n_e	δ_n	n_o	n_e	δ_n
Não dopada	2,3275	2,2329	0,0946	2,2251	2,1736	0,0515
3%MgLN	2,2271	2,2096	0,0175	2,2188	2,1289	0,0899
5%MgLN	2,1841	2,1592	0,0249	2,2147	2,1260	0,0887
7%MgLN	2,1308	2,1155	0,0153	2,2116	2,1252	0,0864

Fonte: Choubey et al., (2006).

Em 532 nm ocorre uma maior diminuição do n_o devido ao aumento da porcentagem da dopagem com MgO comparada com a diminuição de n_e , enquanto que em 1064 nm acontece o contrário. Como as ligações Li-O e Nb-O determinam as propriedades óticas do cristal e o comprimento de onda correspondente a ligação Nb-O é 500 nm e da ligação Li-O é em torno de 800 a 1100 nm, a ligação Li-O é responsável pelo n_e , enquanto o n_o tem origem na ligação Nb-O. Assim, a distorção do oxigênio no cristal de Mg:LiNbO_3 muda com o aumento de dopagem de MgO afetando as propriedades físicas do cristal. O coeficiente de birrefringência δ_n aumenta com a adição de MgO em 1064 nm diminuindo com o aumento da concentração de MgO. Em 532 nm o δ_n diminui com a adição de MgO, mas não tem um comportamento bem definido em relação a concentração do dopante (CHOUBEY et al., 2006).

O cristal de niobato de lítio também pode ser dopado com íons de terra-rara, como Er^{3+} , para assim associar características técnicas maduras de guiamento e ganho ótico induzido pela adição desses íons e as boas propriedades eletro-ópticas e

acusto-ópticas do hospedeiro. O espectro de absorção polarizado de 300 a 1600 nm, possui nove diferentes transições do estado fundamental para níveis excitados de amostras de LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} na concentração de $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, com 0,95 mm de espessura e em corte x. Para amostras de niobato de lítio dopadas com Er^{3+} e codopadas com Mg, o espectro de absorção não polarizado de 340 a 1700 nm, em temperatura ambiente, possui onze bandas separadas, correspondente a doze níveis excitados do estado fundamental (LI et al., 2008).

2.2 PRODUÇÃO DE GUIAS DE ONDAS EM CRISTAIS USANDO LASER

O formato dos dispositivos e sistemas de onda guiada dependem estritamente da possibilidade de se obter o melhor confinamento eletromagnético e das condições de propagação através do controle das propriedades óticas dos guias de onda e configurações geométricas (ARMENISE, 1988).

O método ótico de gravação de guias de ondas, utilizando um feixe de laser para isto, proporciona a fabricação de estruturas em um único passo, modificando de forma permanente o índice de refração de uma região determinada do substrato. A gravação de guias por exposição a laser UV pulsado ou contínuo é simples e rápido, porém, existem alguns limites para sua execução. O material utilizado como substrato deve ser fotossensível a emissão laser UV e não pode possuir a sua banda de absorção próxima a região de fotossensibilidade, para permitir que o feixe de laser penetre grandes profundidades do material e produza guias de onda internos (GRIVAS, 2011).

A irradiação de laser UV em niobato de lítio induz um aumento do índice de refração extraordinário. Assim, guias de onda podem ser inscritos diretamente pela focalização de um feixe de laser incidindo na superfície do cristal. No entanto, o laser UV danifica a superfície do material, por isso a amostra deve ser polida após a exposição. Neste caso, apenas os modos TM são excitados nos guias de onda em LiNbO_3 para amostras em corte no eixo z, o que também sugere uma alteração somente do índice de refração extraordinário (MAILIS et al., 2003).

Na inscrição direta com laser de femtossegundos, quando os pulsos são focalizados no interior de um sólido transparente ocorre absorção não-linear no

volume ocupado pelo foco para energias acima do limiar de danos óticos. Isto leva formação de microplasmas, o que pode induzir certa modificação do índice de refração e a formação de um guia de onda, inserido no material, movendo a amostra em relação ao feixe de laser. Outras estruturas fotônicas podem ser fabricadas em três dimensões, como divisores de feixes e acopladores (GUI; XU; CHONG, 2004). Para substratos transparentes, o processo de escrita é independente do material e, portanto, guias de onda óticos podem ser produzidos em substratos compostos de diferentes materiais. A energia ótica dos pulsos é absorvida e transferida para a rede cristalina em uma escala de tempo significativamente menor do que o requerido para a transferência térmica. Isto, em combinação com a focalização, alteram permanentemente o índice de refração de um volume determinado no interior do substrato, sem causar alterações nas zonas circundantes por difusão térmica. (GRIVAS, 2011).

Os resultados da produção de guias de onda óticos, especificamente em niobato de lítio, podem ser diferentes dependendo das condições de gravação, por exemplo, variando a energia média de cada pulso e a velocidade de gravação da estrutura (GUI; XU; CHONG, 2004). Neste caso, a capacidade de escrita em três dimensões depende da absorção de multifótons da luz laser não-ressonante dentro do material. A absorção linear no LiNbO_3 , tanto puro como dopado, é extremamente fraca no infravermelho próximo e, portanto, dois ou mais fótons devem ser absorvidos simultaneamente para transpor a banda de energia relativamente ampla (~ 4 eV) deste material (BAYER et al., 2005). A focalização do laser de femtossegundos no interior do cristal permite alcançar a alta intensidade necessária. Assim, o material que envolve o volume focal não é afetado pela luz que passa através dele, o que permite a inscrição de estruturas tridimensionais (NOLTE et al., 2003).

Para pulsos com energia média abaixo do limiar de geração de efeitos não-lineares a intensidade de pico cai rapidamente a medida em que a profundidade de focalização aumenta durante a gravação. Se o feixe de laser incide perpendicular ao eixo ótico do cristal de LiNbO_3 , serão produzidos três focos no interior do material. Esse fenômeno sempre ocorrerá, a menos que a polarização do feixe incidente seja orientada perpendicularmente ou paralelamente ao eixo ótico. Na primeira situação, um único foco é produzido pelo feixe, enquanto na segunda são gerados dois focos. Uma vantagem prática deste fenômeno é que ao usar pulsos polarizados perpendicularmente ao eixo ótico é produzida uma linha única no material em qualquer

profundidade de inscrição, como se o cristal fosse um meio opticamente isotrópico (KARPINSKI et al., 2016).

Acima do limiar de geração de efeitos não-lineares tem-se o limiar de danos. Quando a energia média do pulso for maior do que o limiar capaz causar alterações de índice de refração no niobato de lítio, obviamente, uma linha é gerada dentro do material. Se esta energia é menor do que o limiar de danos, mas acima do limiar de geração de efeitos não-lineares, podem ser fabricados guias de onda com certa mudança de índice de refração não visíveis (GUI; XU; CHONG, 2004).

A variação da velocidade de gravação pode influenciar bastante as condições de fabricação dos guias. Quanto menor a velocidade, maior pode ser a variação do índice de refração na região do foco do feixe do laser. Mas para velocidades muito baixas maior a sobreposição dos pulsos no interior do substrato o que pode levar à formação de guias de onda com múltiplos modos. Assim como, altas velocidades podem levar a formação de guias de onda com falhas ao longo do comprimento. Portanto, sobre condições ideais, a maior variação de índice pode ser obtida sem avarias ao material (GUI; XU; CHONG, 2004).

Para otimizar o processo de inscrição outros parâmetros também devem ser levados em conta. Além da energia do pulso e da velocidade de movimentação da amostra, que controlam diretamente as propriedades do guia de onda formado, o comprimento de onda de pico do laser, a geometria de focalização, a taxa de repetição dos pulsos, o tempo de duração de cada pulso e a polarização do feixe de laser influenciam na geração dos guias. O comprimento de onda do laser é um parâmetro tecnicamente mais difícil de ser variado, mas deve ser levado em consideração no controle de interações não-lineares de acordo com as propriedades de bandas proibidas do material. Além disso, a simples focalização esférica das lentes usadas frequentemente influencia na forma dos guias de onda. Um sistema complexo utilizando lentes cilíndricas pode produzir guias de secção transversal mais simétricos. A taxa de repetição dos pulsos é um parâmetro que tem influência determinante nos efeitos térmicos. Os parâmetros de tempo de duração do pulso e de polarização do feixe de laser devem ser enfatizados quando se busca o guiamento em determinada faixa do espectro eletromagnético (NEJADMALAYERI; HERMAN, 2006).

A influência dos pulsos de polarização circular e de longa duração (1,0 ps) na geração de guias de onda estáveis e com baixas perdas no infravermelho não é totalmente clara. Estudos espectroscópicos devem ser realizados para diferenciar

entre mecanismos fundamentais de fotossensibilidade, densificação, da criação de centros de cor e do papel da fotorrefratividade. Entretanto, o processo de variação do índice de refração pode ser dividido em três fases diferentes: a focalização do feixe para levar a energia a um ponto desejado do material, a inicialização do plasma e a alteração do índice de refração. Estes efeitos dependem do completo entendimento da natureza vetorial do campo eletromagnético (magnitude e polarização), assim como a sua evolução temporal (forma e duração do pulso) (NEJADMALAYERI; HERMAN, 2006).

A morfologia das modificações geradas nos cristais de LiNbO_3 também depende dos parâmetros de gravação e do sistema de focalização utilizado. Burghoff et al. (2007) estudaram a gravação de placas de niobato de lítio em corte x e z se movendo perpendicularmente ao feixe de laser para formar os guias de onda. Mantendo fixos, o comprimento de onda do laser Ti:Safira em 800 nm, a taxa de repetição de 1 kHz, a focalização por objetiva de microscópio de 40X e a profundidade de focalização de 130 μm da superfície de cada cristal, as modificações geradas ficaram com largura horizontal em torno de 2 μm em todos os testes de variação de energia e duração do pulso de laser. No entanto, o comprimento do eixo vertical de cada guia variou de 20 a 50 μm conforme a energia e duração do pulso de laser variam. Assim, como a dimensão focal nominal tem aproximadamente 1 μm de largura para 5 μm de comprimento, os autores chegaram à conclusão de que os mecanismos que alteram o comprimento das estruturas formadas dependem de outros fatores, como filimentação e aberrações esféricas (BURGHOFF et al., 2007).

A filimentação é formada pelo balanço dinâmico entre a auto-focalização e a desfocalização causada pela formação de microplasma em intensidades que excedem o limiar para ionização por efeitos não-lineares, ou seja, a focalização do feixe causa uma alteração no interior do cristal que por sua vez gera uma desfocalização no mesmo local levando a formação de uma nova região de focalização. A filimentação leva a formação de uma secção transversal com comprimento muito maior do que o alcance de Rayleigh, no qual a intensidade se mantém constante a um nível abaixo do limiar de danos. Além disso, a aberração esférica leva a um alongamento do filamento. No caso de focalizações profundas a filimentação ocorre antes do foco geométrico, produzindo modificações da amostra que parecem visualmente a um ponto de exclamação "!". As aberrações esféricas podem ser diminuídas utilizando feixes divergentes (BURGHOFF et al., 2007).

Para uma duração do pulso de laser ajustada em altos valores, o que corresponde a uma queda de 3 vezes a intensidade do feixe, as estruturas formadas no cristal mostram, mesmo para pequenos valores de intensidade do pulso uma filamentação visível. Para uma mesma energia, quanto menor a duração do pulso (~100 fs), menor é a alteração visível no índice de refração do cristal, enquanto que para um tempo de duração acima de 400 fs uma forte alteração do índice de refração pode ser observada, acompanhada de uma birrefringência induzida por estresse. Uma explicação para este fenômeno é a absorção não-linear do cristal de LiNbO_3 . Para altas intensidades e baixa fluência, a ionização por efeitos não-lineares pode esgotar a energia do pulso bem antes do foco e causar um plasma com diminuição do índice de refração. Assim, a auto-focalização é concentrada e acontece um colapso da rede cristalina (BURGHOFF et al., 2007).

Pulsos de longa duração mostram uma intensidade de pico muito menor então a absorção não-linear não tem lugar até que o foco seja formado. Assim, uma fluência mais alta é obtida, resultando em um forte dano no material e uma diminuição de ambos os índices de refração, ordinário e extraordinário. Esse efeito é acompanhado por um aumento do índice de refração extraordinário de ambos os lados do dano o que dá origem a dois guias de onda. Quando a duração do pulso é da ordem de femtossegundos e a intensidade chega ao limiar de absorção não-linear bem antes do foco, depositando toda energia em um grande volume do material, o volume focal é pequeno, resultando em um dano fraco que consiste em um aumento do índice de refração extraordinário do cristal de niobato de lítio e nenhuma alteração no índice ordinário. O cristal pode ser restaurado desse defeito com aquecimento do material a 200°C . Na gravação que gera dois guias de onda, a alta fluência de laser leva a uma forte desordem no cristal resultando em um aumento de volume, como resultado o índice de refração diminui. Ao mesmo tempo, um estresse é induzido na região ao redor desta modificação causando o aumento do índice de refração extraordinário. Essas estruturas se mostraram estáveis para temperaturas acima de 300°C . (BURGHOFF; NOLTE; TÜNNEMANN, 2007).

Portanto, mesmo que a energia média do pulso esteja abaixo do limiar de dano, múltiplos focos podem aparecer no interior do material, causados pelo balanço dinâmico entre auto-focalização e desfocalização do plasma para intensidades que excedem o limiar de ionização por efeitos de não-linearidade (CHEN et al., 2013).

Finalmente, os guias de onda produzidos podem ser classificados em relação ao mecanismo de alteração do índice de refração. Guias do Tipo I em niobato de lítio estão relacionados a variação positiva do índice de refração extraordinário (n_e) no local de focalização do laser de gravação. No Tipo II os guias de onda são formados na região de estresse adjacente à região de focalização do feixe de laser de inscrição, com modificação dos dois índices para menores valores no ponto focal. O guiamento também pode ocorrer na região entre dois guias do Tipo II (BURGHOFF; NOLTE; TÜNNEMANN, 2007). E ainda pode-se chamar de Tipo III, o guia de onda de casca rebaixada que consiste em um núcleo não modificado com uma casca formada por pequenas inscrições de índice de refração com variação negativa (BHARDWAJ et al., 2017). Uma vantagem dos guias de onda do Tipo II formado por duas inscrições adjacentes e do Tipo III em LiNbO_3 é que os guias de onda não são sujeitos a efeitos fotorrefrativos pelo fato de a região de guiamento estar entre as regiões de modificação causadas diretamente pela focalização do laser de gravação, além, de os parâmetros de gravação serem mais facilmente controlados nestes tipos de gravação (LV et al., 2016). Guias de onda do Tipo I estão sujeitos a apagamento após a exposição à 150°C por 1,5 horas, enquanto os do Tipo II não apresentam decaimento térmico quando expostos à mesma temperatura por muitas horas (BURGHOFF et al., 2006).

A intensidade de guiamento também depende do ângulo de polarização da luz acoplada. Para guias do Tipo I gravados em um cristal de niobato de lítio, em corte no eixo z, dopado com magnésio e érbio, a potência de saída aproxima-se de zero quando os ângulos de polarização da luz guiada são 0° e 180° correspondentes à polarização TE. Enquanto a potência de saída atinge o máximo com 90° e 270° correspondendo à polarização TM (LV; HAO; CHEN, 2016). Para guias de onda formados por duas inscrições adjacentes de guias do Tipo II gravados em um cristal de niobato de lítio em corte no eixo z, dopado com magnésio, o comportamento é o mesmo do anterior. No entanto, um guia de onda do Tipo III, produzido no mesmo cristal apresenta comportamento contrário ao descrito anteriormente (LV et al., 2016).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentados os substratos utilizados para a fabricação das estruturas e a metodologia de produção e análise das mesmas. Com o objetivo de se encontrar os parâmetros ótimos de gravação das estruturas, a montagem experimental para exposição das amostras a pulsos laser de femtossegundos é descrita. Também são apresentados os sistemas para caracterização qualitativa da birrefringência das amostras cristalinas e das estruturas gravadas.

3.1 PRODUÇÃO DE ESTRUTURAS ÓTICAS EM CRISTAIS DE NIOBATO DE LÍTIO

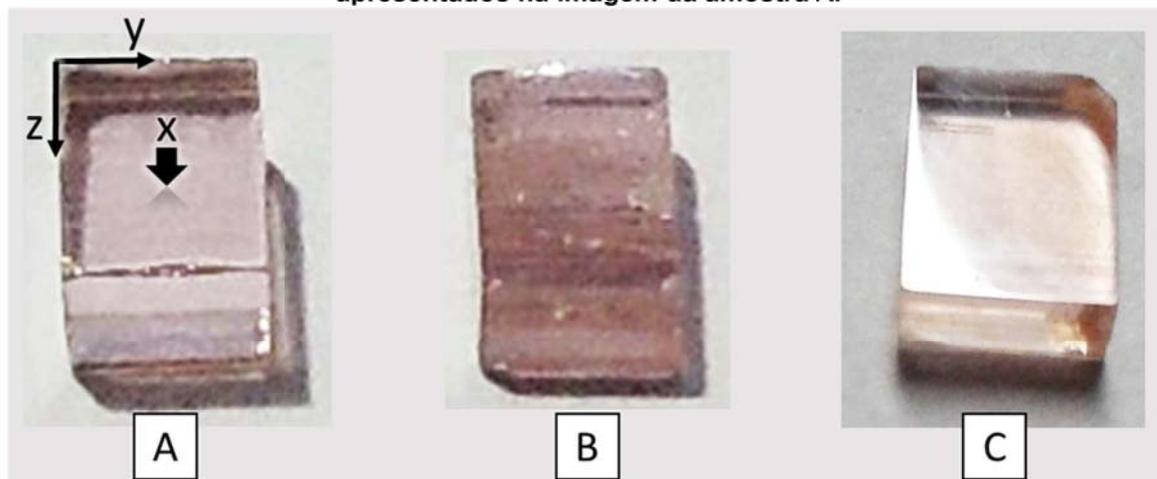
O material utilizado para a produção das estruturas foi um cristal de niobato de lítio sintetizado com dopagem nominal de 0,3 % em mol de Er_2O_3 e 0,5 % em mol de MgO. O cristal foi cortado em pastilhas em corte no eixo x, conforme apresentado nas fotografias da Figura 2. O polimento para minimizar o espalhamento da luz na superfície foi realizado manualmente com lixa d'água (granulometria 1200 e 2000) em politriz de bancada giratória. Na sequência foi usada lixa de polimento de 1 μm e por fim, pó de alumina (1 μm) sobre flanela de algodão e sobre folha de papel sulfite. As dimensões finais das pastilhas, dispostas na Tabela 2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, foram um fator de dificuldade de manipulação, tanto para a realização do polimento manual, quanto para o alinhamento e posicionamento no sistema de gravação e de acoplamento.

Tabela 2 – Dimensão final das amostras de niobato de lítio utilizadas.

Amostra	x (mm)	y (mm)	z (mm)
A	2,95	3,78	5,12
B	2,37	3,79	5,47
C	2,80	4,87	5,79

Fonte: autoria própria

Figura 2 – Fotografias das amostras A, B e C cortadas conforme exemplos dos eixos apresentados na imagem da amostra A.



Fonte: autoria própria.

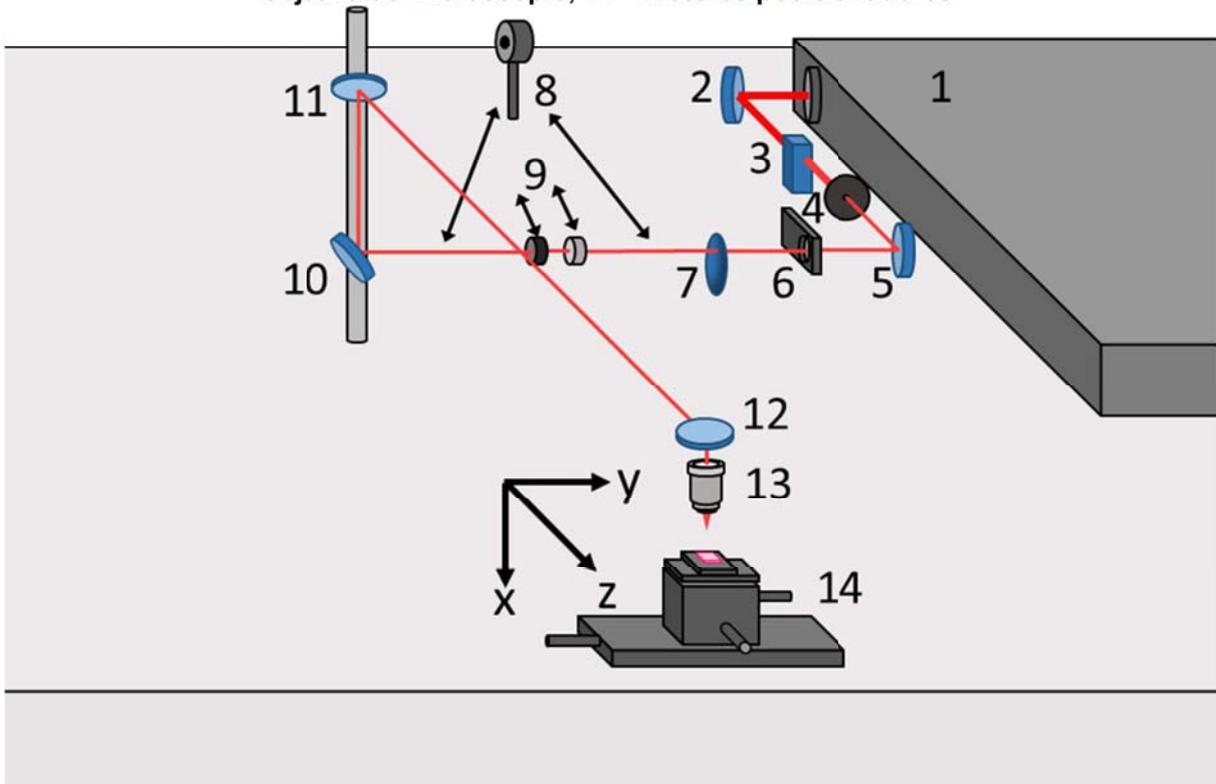
O método de gravação das estruturas foi o de exposição a um feixe de laser com pulsos de femtossegundos. O esquema de direcionamento e focalização do feixe de laser sobre a amostra está mostrado na Figura 3 (os componentes óticos não estão em escala e a linha vermelha indica o caminho percorrido pelo feixe de laser). O sistema contou com um amplificador regenerativo baseado em Ti:Safira (Coherent, Libra-F) operando em 800 nm com pulsos de 140 fs a uma taxa de repetição de 1 kHz (1 na Figura 3). Na montagem experimental, o feixe laser foi direcionado por um espelho até um primeiro atenuador (3 na Figura 3) sendo que foram realizados três diferentes testes de atenuadores para as amostras A, B e C, respectivamente:

- Teste 1: foi utilizado como atenuador um conjunto de dez lâminas de microscópio de sílica justapostas.
- Teste 2: não se utilizou dispositivo atenuador, apenas diminuição da potência de saída do laser.
- Teste 3: foi utilizado um expensor de feixe (LINOS, 038674921).

É importante ressaltar, ainda, que as energias utilizadas foram analisadas conforme os dispositivos óticos que fazem parte do sistema para não danificar os mesmos. Após o primeiro atenuador, uma íris (4 na Figura 3) foi empregada para limitar a largura do feixe de laser direcionado até um obturador (Thorlabs, SH05), 6 na Figura 3, utilizado em conjunto com um controlador (Thorlabs, SC10). O obturador interrompe o feixe de laser para, por exemplo, posicionar o medidor de potência (Coherent, FieldMaster II) no caminho do feixe (8 na Figura 3). Um filtro circular com

densidade ótica neutra linearmente variável (7 na Figura 3), capaz de promover uma atenuação aproximadamente constante na faixa de 800 nm, foi utilizado para variar a potência do feixe de laser durante os testes de gravação. Filtros atenuadores adicionais (9 na Figura 3) também foram utilizados quando foi necessário diminuir a potência do feixe para manter a energia por pulso final abaixo de 10 μJ . Após o ajuste da potência a ser utilizada em cada teste, o medidor de potência foi removido do caminho do feixe para que o mesmo ser focalizado sobre a amostra por uma objetiva de microscópio de 20X (Thorlabs, LMH-20X-1064) com abertura numérica de 0,4 (13 na Figura 3).

Figura 3 – Esquema de direcionamento e focalização do feixe de laser. Os componentes são: 1 – Laser Ti:Safira, 2, 5, 10, 11 e 12 – espelhos direcionadores, 3 – atenuador, 4 – íris, 6 – obturador de feixe ótico, 7 – filtro circular de densidade neutra linear variável, 8 – medidor de potência com a indicação das posições de utilização, 9 – filtros atenuadores adicionais, 13 – objetiva de microscópio, 14 – motores posicionadores.



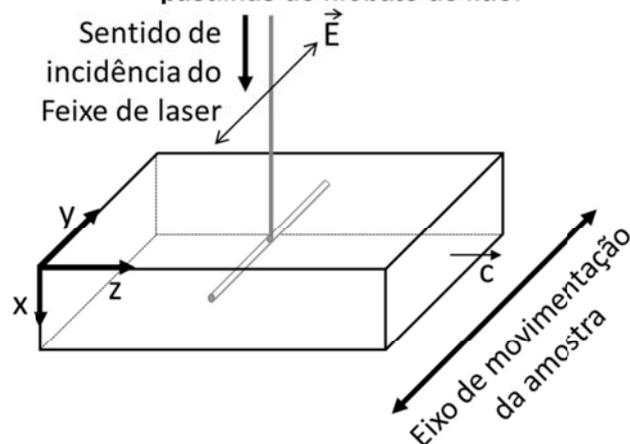
Fonte: autoria própria.

A amostra foi fixada sobre um sistema de posicionamento xyz (14 na figura 2). O sistema permitiu selecionar a profundidade de focalização do feixe de laser na amostra e foi responsável pela movimentação da amostra durante a gravação de cada estrutura. Em todos os testes realizados, a amostra foi movimentada perpendicularmente à direção de incidência do feixe de laser ao longo do eixo y.

Para produzir as estruturas na amostra A o cristal foi movimentado em relação ao feixe do laser com a ajuda de um estágio de translação (Newport, M-UTM50PP.1) controlado por uma unidade computacional (Newport, PM500C). O sistema de translação foi configurado para fornecer diferentes velocidades de translação ao longo do eixo y (direção de formação das estruturas) e promover ao longo do eixo z, deslocamentos configurados por linhas de comando para definir a distância entre as estruturas gravadas. A seleção da profundidade de focalização ao longo do eixo x foi realizada manualmente através de um micrômetro. Já para as amostras B e C, a movimentação da amostra contou com um sistema automatizado composto por três motores. O maior para movimentação no eixo y (Newport, XMS160) com passos de no mínimo 0,001 μm , variação para ± 80 mm e velocidade máxima de 300 mm/s. Acima dele, um estágio linear (Newport, GTS30V) com incremento mínimo de 0,1 μm e alcance de no máximo 30 mm no eixo z a uma velocidade máxima de 10 mm/s. Por fim, um motor para movimentos no eixo x (Newport, M-VP-25XA) com passo de no mínimo 0,1 μm , variação para $\pm 12,5$ mm e velocidade máxima de 25 mm/s. Nos Testes 2 e 3 foram utilizadas ainda duas câmeras para auxiliar no alinhamento e posicionamento da amostra em relação ao feixe de laser de gravação.

Cada estrutura foi escrita com uma única translação da amostra em relação ao feixe do laser criando linhas no cristal. No diagrama da Figura 4 são mostradas as direções dos eixos do cristal com relação as direções de movimentação da amostra, a incidência e polarização do feixe laser. Como pode ser visto na Figura 4, a direção de polarização do feixe laser foi paralela a direção do eixo y da amostra e perpendicular ao eixo óptico do cristal (eixo z).

Figura 4 – Desenho esquemático do procedimento utilizado para a gravação de linhas nas pastilhas de niobato de lítio.



Fonte: autoria própria.

O valor inicial dos parâmetros utilizados na gravação das estruturas teve como base os parâmetros utilizados por Gui, Xu e Chong (2004) para gravação de uma amostra de LN, em corte z, por exposição direta a um sistema semelhante ao descrito nesta seção. Apesar de a amostra cristalina não possuir a mesma composição e orientação, foram utilizados os valores de energia por pulso de 10 μJ , velocidade de movimentação da amostra de 50 $\mu\text{m/s}$ e profundidade de focalização do feixe a 500 μm da superfície. No entanto, não foi observada a formação da estrutura desejada no cristal. Não foi possível estimar através dos dados de Gui, Xu e Chong (2004) a potência por área necessária para gerar alterações de índice de refração na amostra. A partir deste ponto foram realizados os testes na amostra A conforme parâmetros descritos na Tabela 3. Um total de 7 inscrições foram realizadas separadas por aproximadamente 400 μm no eixo z com a energia por pulso variando inversamente à velocidade de translação da amostra, mantendo a profundidade em relação à superfície (eixo x) constante a fim de encontrar parâmetros ótimos de gravação.

Tabela 3 – Valores de energia por pulso do laser (E), velocidade de translação da amostra (v) e profundidade de focalização do feixe (P) utilizados em cada inscrição (n) para as amostras A, B e C.

n	Amostra A			Amostra B			Amostra C		
	E (μJ)	v ($\mu\text{m/s}$)	P (μm)	E (μJ)	v ($\mu\text{m/s}$)	P (μm)	E (μJ)	v ($\mu\text{m/s}$)	P (μm)
1	255	50	500	300	30	500	43	50	500
2	300	50	500	300	50	500	21	50	250
3	340	50	500	340	30	500	8,5	50	250
4	380	50	500	340	50	500	4,3	50	250
5	380	20	500	380	30	500	4,3	50	150
6	380	15	500	380	50	500	4,3	50	200
7	380	10	500	215	50	100	2,0	50	150
8	-	-	-	170	50	100	2,0	50	100
9	-	-	-	130	50	100	2,0	50	50
10	-	-	-	85	50	100	1,3	50	50
11	-	-	-	85	50	110	1,3	50	50
12	-	-	-	85	50	120	2,0	50	100
13	-	-	-	85	50	140	2,0	50	150
14	-	-	-	43	50	160	4,3	50	200

Fonte: autoria própria.

Após os resultados obtidos para a amostra A e as alterações no sistema de gravação foram realizadas as gravações na amostra B de quatorze estruturas distanciadas uma da outra de aproximadamente 250 μm , os valores estão dispostos na Tabela 3. Nas primeiras seis inscrições a profundidade no eixo x foi de 500 μm aproximadamente abaixo da superfície do cristal e os parâmetros de energia por pulso e velocidades de translação da amostra foram escolhidos de tal forma que os resultados da gravação fossem semelhantes ao da amostra A. Da inscrição 7 a 14 foram testadas potências e profundidades menores com a velocidade constante em 50 $\mu\text{m/s}$ a fim de se obter um limiar de energia utilizado para gravações em profundidades de focalização do feixe menores.

Na amostra C, com a melhoria no sistema de atenuação do feixe de laser de gravação da amostra, novos parâmetros foram utilizados em quatorze inscrições com uma distância entre elas de aproximadamente 250 μm no eixo z. A profundidade no eixo x e a potência utilizada variaram conforme descrito na Tabela 3 e a velocidade de translação da amostra foi mantida constante. Novamente a energia por pulso foi testada para menores valores em relação aos testes realizados anteriormente a fim de se obter um valor limite para a geração das estruturas. Para conseguir chegar a valores de potências menores, a partir da estrutura 3, foram utilizados filtros de potência (9 na Figura 3) durante a gravação. Os parâmetros ficaram, então, próximos aos valores utilizados Gui, Xu e Chong (2004). Também foram realizados testes de gravação com os mesmos parâmetros em regiões diferentes da amostra, como as inscrições 11, 12, 13 e 14 repetindo os parâmetros utilizados nas inscrições 10, 8, 7 e 6, respectivamente.

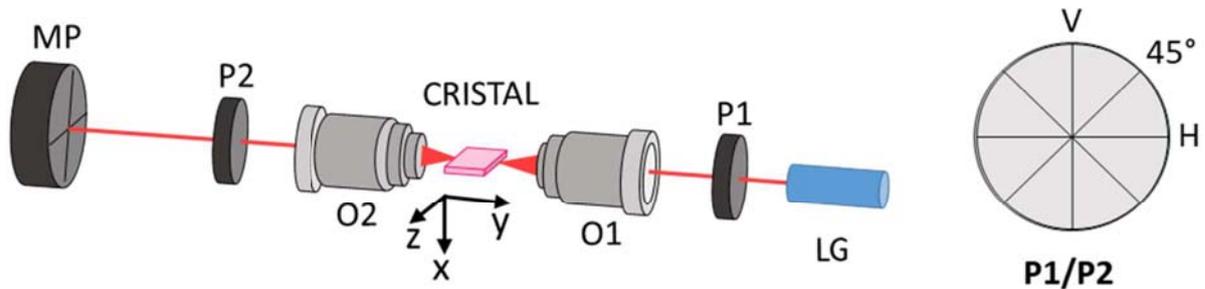
3.2 CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS ÓTICAS EM NIOBATO DE LÍTIO

Após a gravação das estruturas nas pastilhas de niobato de lítio, estas foram observadas em um microscópio ótico (Olympus BX51M-BX51RF para a amostra A e Coleman N120t para as amostras B e C) com imagens capturadas por uma câmera acoplada a ele (CoolSNAP-Pro CF COLOR para amostra A e HDCE para as amostras B e C).

As faces do cristal no plano xz foram polidas para remover as imperfeições que ocorreram devido a remoção de material cristalino no encontro entre o ponto focal do laser de gravação e a superfície do cristal. Este procedimento foi realizado para diminuir o espalhamento do feixe do laser de caracterização focalizado nas estruturas gravadas.

Para a determinação da direção dos eixos cristalinos em cada amostra e para a caracterização das estruturas gravadas, foi utilizado o sistema experimental da Figura 5. Para tanto, utilizou-se um laser semiconductor em 635 nm colimado por uma lente GRIN (LG) para lançamento de luz, conforme exposto no esquema. O feixe atravessou um filtro polarizador (P1) e foi focalizado por uma objetiva de microscópio com fator de ampliação de 10X (O1) sobre uma das faces da amostra (CRISTAL). Uma segunda objetiva com fator de ampliação de 10X (O2) foi posicionada de forma a focalizar a luz na face oposta do cristal analisado. Em seguida, o feixe de laser atravessou um segundo filtro polarizador (P2) e seu sinal foi, então, capturado por um Medidor de Perfil (MP - Thorlabs, BP104-UV), com detecção na faixa de comprimento de onda de 200 a 1100 nm. Cada objetiva de microscópio foi apoiada sobre uma base de translação xyz (Newport, ULTRAlign 561D-XYZ). As bases foram utilizadas para realizar o alinhamento do sistema. A objetiva O1 contou ainda com um suporte oblíquo (Newport, ULTRAlign M-561-TILT) para ajuste do alinhamento. A amostra foi posicionada sobre uma base XY (Newport, ULTRAlign 561D-YZ) o que permitiu o posicionamento da mesma para realizar o acoplamento entre o feixe de laser de caracterização e as estruturas gravadas. Os filtros polarizadores (P1 e P2 com razão de extinção de 1:4.000) foram inseridos e removidos do caminho do feixe de laser de acordo com o experimento realizado e as orientações assumidas pelos eixos de transmissão dos polarizadores também estão indicadas na Figura 5.

Figura 5 – Esquema da montagem para as medidas de perfil de difração de campo próximo à esquerda indicando, a posição do cristal, das objetivas de microscópio (O1 e O2), dos polarizadores (P1 e P2), da lente GRIN (LG) e do medidor de perfil (MP). À direita estão indicadas as orientações assumidas pelos eixos de transmissão dos polarizadores.



Fonte: autoria própria.

O sistema de aquisição de dados permitiu medir o perfil de difração de campo próximo do feixe guiado pelas estruturas. Para tanto, o software (Thorlabs Beam 3.0 ou Thorlabs Beam 6.2) coletou os perfis de intensidades ao longo dos eixos vertical e horizontal da estrutura. As imagens bidimensionais dos perfis de intensidades são então construídas a partir destes perfis coletados, no entanto, para uma mesma estrutura analisada o sistema não faz a aquisição do perfil simultaneamente nos dois eixos, vertical e horizontal. Assim, para uma mesma aquisição a intensidade dos perfis de campo próximo guiados não possuem a mesma proporção.

Os eixos cristalinos de cada amostra foram determinados por meio da incidência do feixe laser paralelamente a cada uma das direções x, y e z indicadas na Figura 4. Para cada direção de incidência, as direções dos eixos de transmissão dos polarizadores foram variadas segundo o círculo indicativo da Figura 5. As quatro diferentes combinações utilizadas são apresentadas na Tabela 4. A intensidade transmitida pelo conjunto foi medida para cada uma das 12 configurações diferentes e os dados obtidos foram analisados.

Tabela 4 – Direção dos eixos de transmissão dos polarizadores lineares indicando as 4 (quatro) diferentes configurações da montagem experimental.

	(a)	(b)	(c)	(d)
P1	V	H	H	V
P2	V	V	H	H

Fonte: autoria própria.

Para caracterização das estruturas gravadas em relação ao perfil de difração de campo próximo da luz guiada utilizou-se o mesmo sistema exposto na Figura 5, sem os filtros polarizadores. O procedimento de verificação de guiamento consistiu

em focalizar o feixe do laser na secção reta de cada estrutura localizada na face da amostra. Foi realizada uma verificação inicial do acoplamento da luz na estrutura através da observação por um binóculo posicionado sobre a amostra. A luz emergente do cristal foi então colimada por uma segunda objetiva a uma distância correspondente a sua distância focal da face oposta do cristal. Um ajuste fino na posição de acoplamento do feixe do laser foi realizado utilizando os posicionadores citados e observando para isto as posições de máxima intensidade dos perfis nas imagens computacionais. Após a tomada de sinal de uma estrutura, o cristal foi deslocado e o feixe de laser foi acoplado a outra estrutura, e assim sucessivamente, até que todas as estruturas fossem testadas. Os perfis de intensidade coletados pelo medidor de perfil foram analisados em um computador.

Para verificar o estado de polarização da luz emergente das estruturas gravadas na amostra C os polarizadores (P1 e P2) foram recolocados no sistema da Figura 5. O mesmo processo de focalização sobre as estruturas descrito anteriormente foi realizado, mas neste caso os filtros polarizadores foram posicionados com a direção do eixo de transmissão conforme o círculo indicativo da Figura 5 nas configurações de (a) a (h) da Tabela 5. O símbolo ϕ indica que o filtro polarizador P2 foi removido da montagem. Os dados coletados pelo medidor de perfil foram analisados em um computador.

Tabela 5 – Direção dos eixos de transmissão dos polarizadores lineares indicando as 8 (oito) diferentes configurações da montagem experimental.

Polarizador	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
P1	V	V	V	V	H	H	H	H
P2	V	H	45°	ϕ	H	V	45°	ϕ

Fonte: autoria própria.

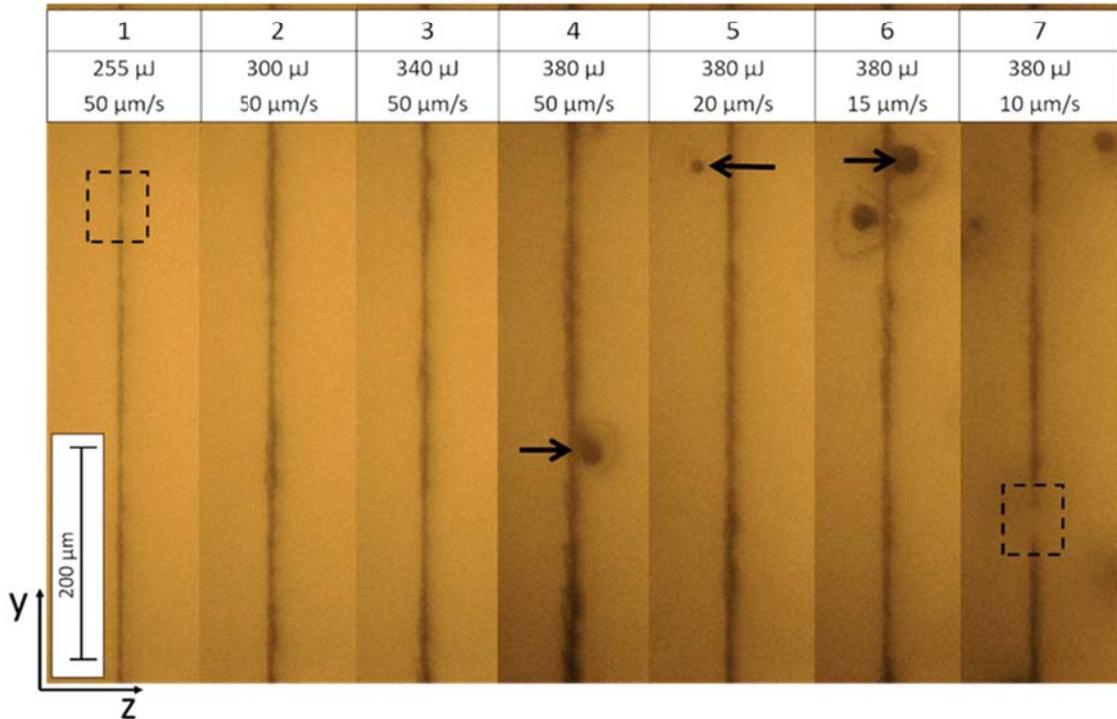
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização das estruturas produzidas no cristal de niobato de lítio. A caracterização morfológica das estruturas gravadas permite determinar o tipo de alteração estrutural produzida dependendo dos parâmetros utilizados no processo de gravação. A investigação do perfil de campo próximo da luz guiada e as características de birrefringência das estruturas produzidas complementam a análise das mudanças estruturais induzidas nos cristais pela ação do laser de femtossegundos.

4.1 ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “A” DE NIOBATO DE LÍTIO

As imagens obtidas em microscópio ótico revelaram a morfologia das estruturas produzidas na amostra A de niobato de lítio utilizando a montagem experimental do Teste 1, conforme Figura 3. A Figura 6 mostra a imagem da face do cristal no plano yz onde foi realizada a incidência do laser durante a gravação de cada estrutura. A imagem seleciona parte da região onde foram gravadas as estruturas com aproximadamente 500 μm de comprimento. Os valores de energia por pulso em μJ e velocidade de translação da amostra em $\mu\text{m/s}$ utilizados para a gravação das estruturas estão indicados na Figura 6 conforme Tabela 3. A microscopia por transmissão revelou linhas escuras evidenciando a variação do índice de refração no local. As linhas que formam estas estruturas, em geral, não possuem uma largura uniforme e apresentam algumas regiões de falhas, como indicado nas regiões delimitadas pelos retângulos tracejados.

Figura 6 – Imagem das sete estruturas gravadas na amostra A de $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}^{2+}:\text{Er}^{3+}$ a uma profundidade de $500\ \mu\text{m}$. Os retângulos tracejados evidenciam falhas na estrutura e as setas indicam defeitos no cristal.



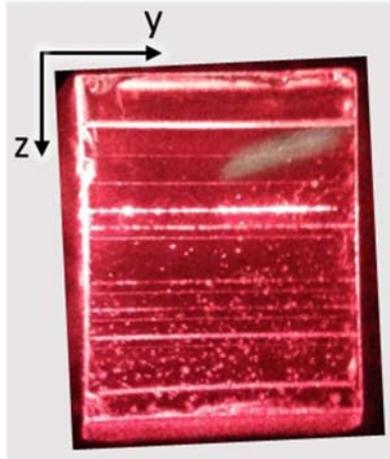
Fonte: autoria própria.

Na imagem da microscopia pode-se observar uma falha na estrutura 1, apesar de a energia de $255\ \mu\text{J}$ e a velocidade de translação da amostra de $50\ \mu\text{m/s}$ serem suficientes para provocar mudanças no índice de refração do cristal. A estrutura 7 também apresentou falhas apesar da alta energia utilizada ($380\ \mu\text{J}$) e velocidade de translação de $10\ \mu\text{m/s}$. Quanto maior a potência do feixe de laser incidente maior a energia focalizada no interior do cristal necessária para a formação de microplasmas e conseqüente alteração do índice de refração no local. No entanto, o método de atenuação do feixe utilizado na montagem experimental de gravação, utilizando lâminas de vidro de microscópio justapostas, fez o feixe de laser perder a sua qualidade de coerência fazendo com que a energia por pulso variasse durante a gravação, o que pode ter contribuído na geração das falhas. Quanto menor a velocidade de translação da amostra, maior a sobreposição dos pulsos para a formação de um guia contínuo. No entanto, as estruturas apresentaram falhas, mesmo com a combinação destes dois fatores, como observado na estrutura 7.

A qualidade da amostra utilizada pode ter contribuído para a presença de irregularidades nas estruturas gravadas. A amostra A apresenta defeitos de homogeneidade, como os que podem ser observados próximos às estruturas 4 a 7,

indicados pelas setas na Figura 6. A Figura 7 mostra uma fotografia feita através do binóculo de observação auxiliar utilizado durante os experimentos de acoplamento. A imagem mostra que os defeitos de homogeneidade observados, afetaram a capacidade de guiamento das estruturas gravadas na amostra A. Estes defeitos também espalharam a luz do feixe de laser de gravação, assim, a potência selecionada ficou acima do esperado para a amostra de niobato de lítio conforme metodologia apresentada na Seção 3.1 deste trabalho. Além disso o limiar da energia utilizada para a gravação ficou acima do limiar em que se observa a geração de avarias, o que ocasionou pequenas trincas ao longo das estruturas.

Figura 7 – Fotografia tirada através do binóculo durante os experimentos de acoplamento na amostra A. Os pequenos pontos claros são os defeitos no interior do cristal.

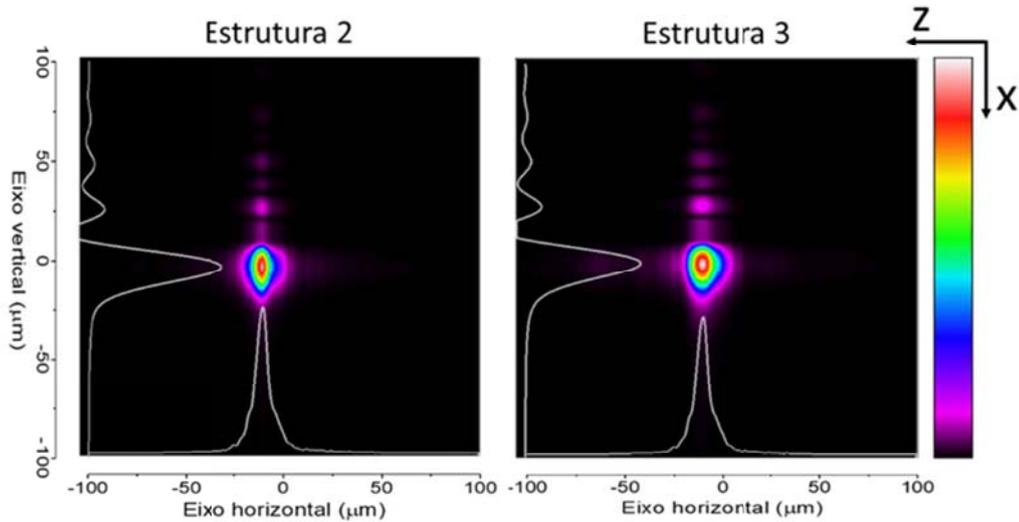


Fonte: autoria própria.

Somente para as estruturas 2 e 3 foi possível obter o perfil de campo próximo utilizando a configuração experimental descrita na Seção 3.2.

As imagens formadas pelo programa de utilização do Medidor de Perfil, Thorlabs Beam 3.0 são uma representação da combinação de um perfil no eixo vertical e um perfil no eixo horizontal em torno da posição de máxima intensidade encontrada em cada um desses eixos. A escala de cores apresentada na Figura 8 corresponde a variação da maior intensidade (branco) para a menor intensidade, (preto) em escala linear. Essa escala de cores é a mesma para todas as imagens em que foi utilizado o programa Thorlabs Beam 3.0. O plano de observação é o xz indicado na Figura 4.

Figura 8 – Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para as estruturas 2 e 3 produzidas na amostra A.



Fonte: autoria própria.

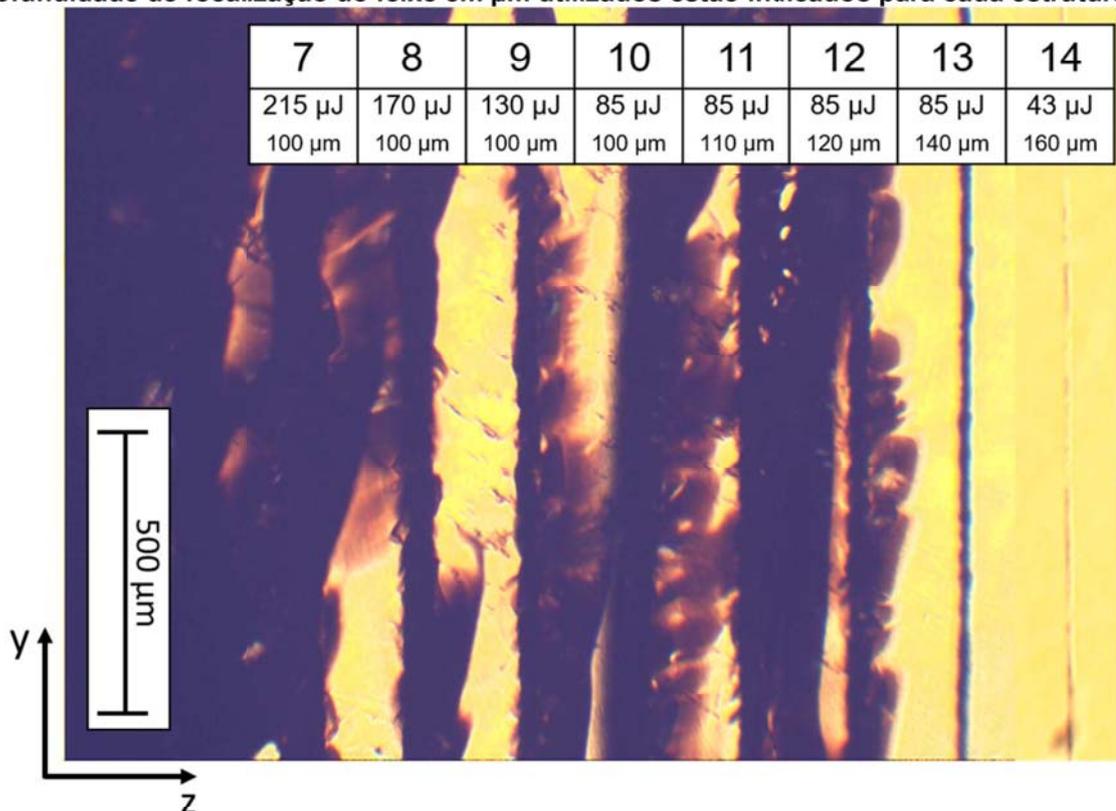
As duas imagens mostram a distribuição espacial da intensidade na secção transversal das estruturas 2 e 3. O pico de intensidade observado indica o acoplamento da luz do laser. As gravações são permanentes, não apresentando degradação devido a efeitos fotorrefrativos, mostrando que a energia estava acima do limiar de danos o que acarreta na formação de guias do Tipo II. No entanto as imagens na Figura 6 não mostraram uma região de estresse no entorno da estrutura formada, o que indicaria a variação do índice de refração extraordinário para maiores valores. O perfil apresenta uma maior largura de confinamento no eixo vertical do que no eixo horizontal indicando que a estrutura gravada possui uma largura vertical maior do que a largura horizontal devido provavelmente à ocorrência de filamentação do pulso laser na região no interior da amostra na região de focalização.

Assim, como diferentes regiões da amostra são iluminadas com diferentes limiares de energia a estrutura gerada pode ser uma combinação das características de guias do Tipo I e II. Com uma alteração de índices de refração ordinário e extraordinário no ponto focal da gravação e uma região de estresse não observada. Ainda, como a energia utilizada ficou acima do limiar para geração de danos pode ter ocorrido efeitos de densificação no local, gerando uma alteração da rede cristalina.

4.2 ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “B” DE NIOBATO DE LÍTIO

No Teste 2 de gravação não foi utilizado dispositivo ótico para atenuar o feixe do laser. Os valores de energia por pulso utilizados foram selecionados para valores próximo aqueles utilizados no primeiro teste, conforme Tabela 3. As estruturas 1 a 6, obtidas com estes parâmetros de gravação, indicaram uma avaria intensa na amostra cristalina, com destruição da rede cristalina, não sendo possível observá-las com o microscópio ótico de refração. A Figura 9 mostra a imagem de uma região da face do cristal no plano yz com aproximadamente 1200 μm de comprimento, contendo as estruturas 7 a 14. Estas estruturas foram gravadas com os menores valores de energia e focalização do feixe de laser mais próximo da superfície do cristal. As linhas formadas pela focalização do laser com fortes avarias ao redor delas estão indicadas pelos números correspondentes.

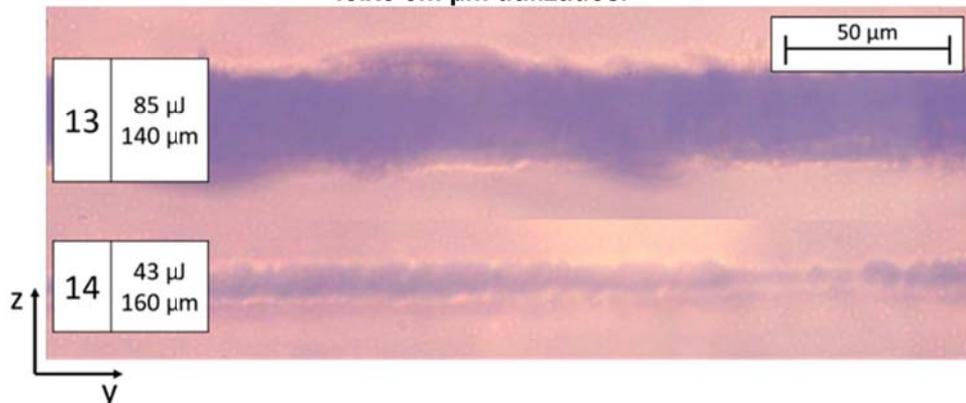
Figura 9 – Imagem com amplificação de 10X das estruturas 7 a 14 gravadas na amostra B. A velocidade de translação foi de 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ e os valores de energia por pulso em μJ e de profundidade de focalização do feixe em μm utilizados estão indicados para cada estrutura.



Fonte: autoria própria.

Os valores de energia de pulso utilizados para gravação da amostra A se mostraram além do necessário para gerar alterações no índice de refração da amostra. O menor valor de energia por pulso utilizado foi para a gravação da estrutura 14, 43 μJ a uma profundidade de focalização do feixe de laser a 160 μm da superfície do cristal. Apesar de o valor da energia estar acima do limiar de geração de danos, para uma distância de focalização do feixe a 140 μm da superfície, a estrutura apresentou falhas. Para uma amplificação de 40X é possível observar a morfologia das estruturas 13 e 14 (Figura 10). As duas estruturas são formadas por linhas irregulares. As falhas observadas na estrutura 14 na imagem da Figura 9 aparecem como uma diminuição da largura da linha na Figura 10. A estrutura 13 apresenta algumas trincas ao redor da linha gravada pelo feixe de laser.

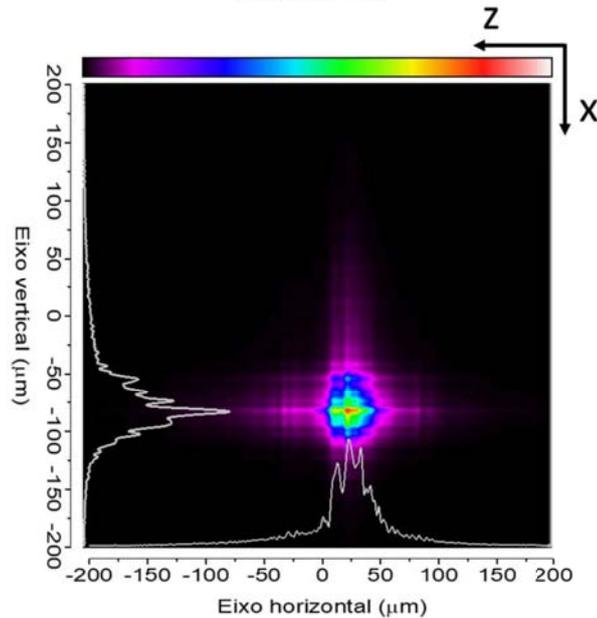
Figura 10 – Imagem das estruturas 13 e 14 gravadas na amostra B com amplificação de 40X. Estão indicados os valores de energia por pulso em μJ e de profundidade de focalização do feixe em μm utilizados.



Fonte: autoria própria.

O perfil de campo próximo foi obtido apenas para a estrutura 13, pois as anteriores apresentaram trincas, e a estrutura 14 apresentou um formato com espessura variável. No entanto, apesar de ser constatado o acoplamento da luz na estrutura 13, o perfil de campo próximo (Figura 11) apresentou forma irregular.

Figura 11 – Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para a estrutura 13 gravado na amostra B.



Fonte: autoria própria.

A partir dos gráficos que formam a imagem da Figura 11, pode-se observar múltiplos picos, tanto no eixo vertical, quanto no eixo horizontal. Assim, a largura da estrutura não pode ser bem definida e a forma irregular da intensidade do perfil inviabilizou a utilização desta estrutura em demais testes.

4.3 ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “C” DE NIOBATO DE LÍTIO

No terceiro teste de gravação um expensor de feixe foi colocado no caminho do feixe laser e somente parte do feixe foi selecionado por uma íris, como descrito na Seção 3.1 deste trabalho. Com isso, a potência de gravação pôde ser diminuída nos testes de gravação da amostra C, a fim de evitar as avarias ocorridas durante a gravação da amostra B. A amostra C não apresentou defeitos de homogeneidades intrínsecas o que levaria a um espalhamento de feixe de laser incidente durante a gravação das estruturas.

As 14 estruturas gravadas foram observadas pelo microscópio ótico e as imagens com aproximadamente 850 μm de comprimento dessas estruturas, no plano yz, estão na Figura 12. A velocidade de translação foi 50 $\mu\text{m}/\text{s}$ em todas as inscrições e os valores utilizados de energia por pulso em μJ e de profundidade de focalização

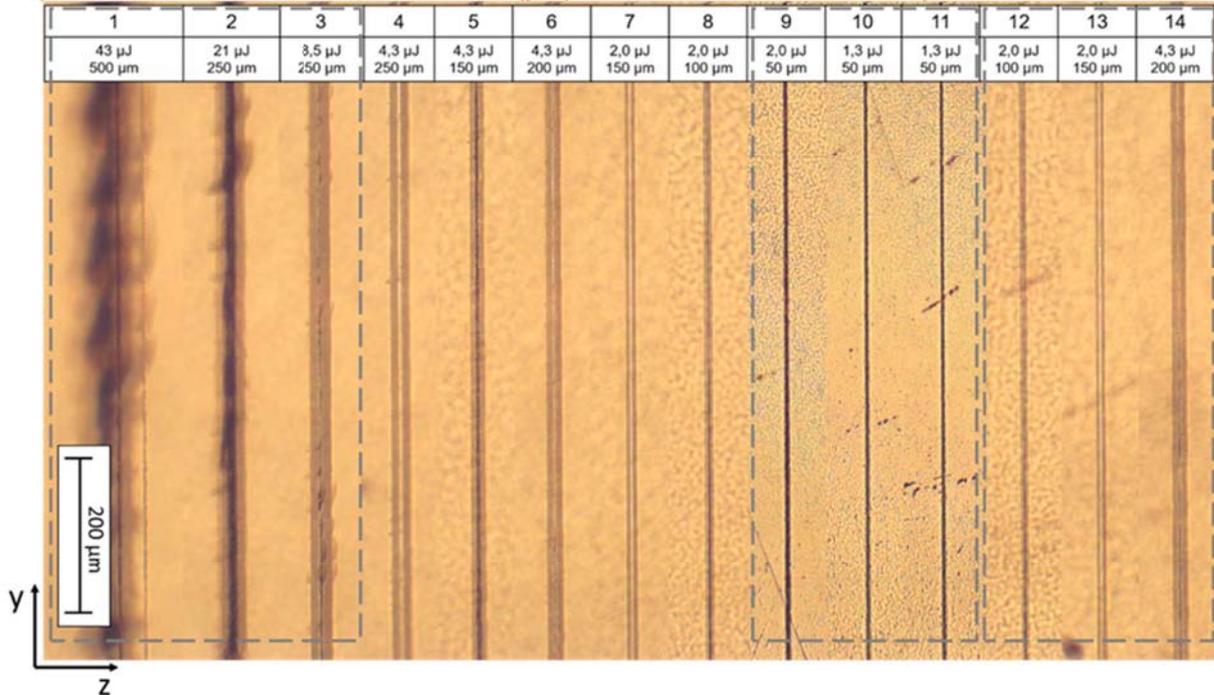
do feixe em μm estão indicados na figura e na Tabela 3. As estruturas foram separadas em grupos indicados pelos retângulos tracejados. Todas as estruturas formadas no interior na amostra são formadas por duas linhas paralelas, apesar de o processo de gravação consistir em uma única varredura. Em Chen et al. (2013), para gravação de niobato de lítio em corte z, a formação de múltiplos guias ao longo do eixo z está relacionada a um balanço entre a auto-focalização e a desfocalização gerada pelo plasma formado durante o processo de gravação, havendo um limiar de energia utilizada para que este fenômeno ocorra. No caso da amostra C, a gravação ocorreu em uma amostra em corte x, ou seja, um eixo de birrefringência do cristal, com o feixe incidindo perpendicularmente ao eixo ótico. Assim, é possível que a polarização do feixe de gravação não estivesse perfeitamente perpendicular ao eixo z, podendo ocorrer a separação do feixe de gravação ocasionando na gravação de duas linhas ao longo do eixo z.

Os pulsos do feixe de gravação possuíam duração na ordem de fs, neste caso, a absorção não-linear não tem lugar até que o foco seja formado, obtendo-se assim, uma fluência mais alta. O que leva a diminuição de ambos os índices de refração, ordinário e extraordinário no local da focalização do feixe de laser. Ao mesmo tempo foi gerado estresse ao redor do ponto focal, resultando em uma birrefringência induzida e no aumento do índice de refração extraordinário (BURGHOFF; NOLTE; TÜNNEMANN, 2007).

Na imagem da estrutura 1, a energia por pulso utilizada foi de $43 \mu\text{J}$, coincidindo com a energia utilizada na gravação da estrutura 14 da amostra B, mas com uma profundidade de focalização do feixe de $500 \mu\text{m}$ da superfície. No entanto, a amostra apresentou trincas no local de focalização do feixe de gravação que não permitiram acoplamento de luz na estrutura.

Apesar de terem sido gravadas com energia de pulso menor, as estruturas 2 e 3 também apresentaram trincas no cristal ao redor da região de focalização. A partir da estrutura 4 os valores de energia por pulso utilizados foram iguais ou menores do que $4,3 \mu\text{J}$, o que permitiu a gravação das estruturas sem causar avarias à amostra que inviabilizem o acoplamento de luz. As estruturas 12, 13 e 14 são repetições dos parâmetros utilizados para gravar as estruturas 8, 7 e 6 respectivamente.

Figura 12 – Imagem das 14 estruturas gravadas na amostra C de $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}:\text{Er}^{3+}$ com amplificação de 10X. As estruturas estão divididas pelos retângulos tracejados em: estruturas com avarias ao redor da marcação feita pelo laser (1, 2 e 3); geração apenas de marcações na superfície (9, 10 e 11) e repetições das estruturas 8, 7 e 6 respectivamente (12, 13 e 14). A velocidade de translação foi de $50 \mu\text{m/s}$ e os valores de energia por pulso (μJ) e de profundidade de focalização do feixe (μm) utilizados estão indicados para cada estrutura.

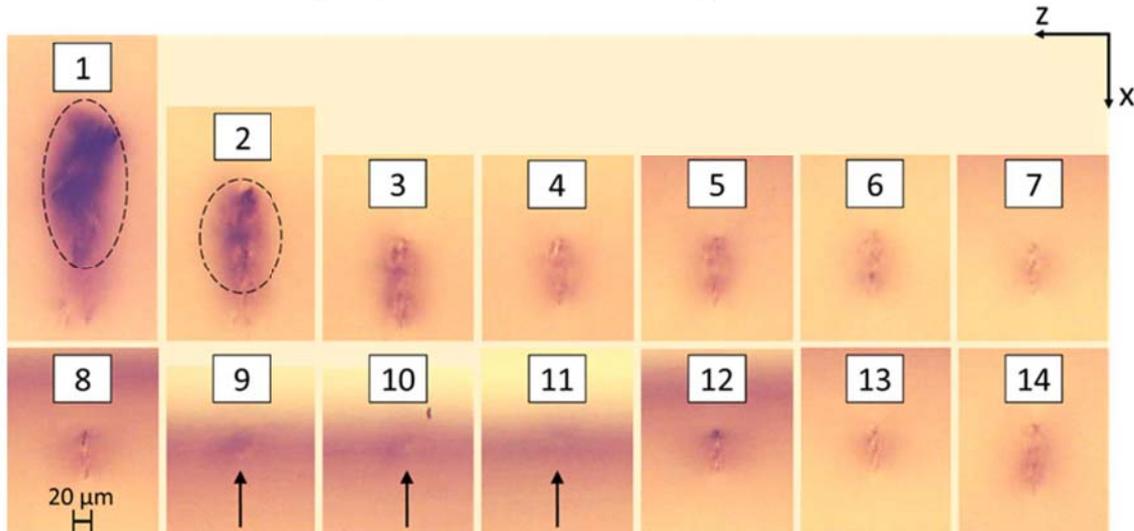


Fonte: autoria própria.

As estruturas 10 e 11 possuem os mesmos parâmetros de gravação com energia por pulso de $1,3 \mu\text{J}$, no entanto, essas marcações foram apenas superficiais. A distância de focalização definida como $50 \mu\text{m}$ abaixo da superfície (eixo x) não foi suficiente para gravar estruturas no interior do cristal. A estrutura 9 também ficou na superfície em decorrência da distância de focalização, apesar da energia por pulso utilizada ($2,0 \mu\text{J}$). O método de focalização do feixe de laser na amostra faz com que a forma da seção transversal seja elíptica, com uma largura vertical de algumas dezenas de μm , dificultando a geração de uma estrutura interna ao cristal a uma profundidade na mesma ordem de magnitude. Além disso, a diferença de índice de refração entre o ar e o cristal afeta a distância de focalização que é definida antes da entrada do feixe de laser no cristal e diminui após a entrada do feixe na amostra.

As seções transversais das 14 estruturas gravadas também foram observadas pelo microscópio ótico. Neste caso as imagens foram realizadas a uma distância de $800 \mu\text{m}$ em relação a superfície do plano xz, evitando os efeitos de borda na entrada do feixe de laser de gravação devido a diferença de índice de refração entre o ar e o cristal. As imagens estão na Figura 13.

Figura 13 – Imagem das 14 estruturas gravadas na amostra C de com amplificação de 10X. Os círculos tracejados evidenciam trincas na estrutura (1 e 2) e as setas indicam o local de focalização do feixe de femtossegundos (9, 10 e 11). A escala de 20 μm é relativa a todas as imagens, assim como a identificação do eixo xz.



Fonte: autoria própria.

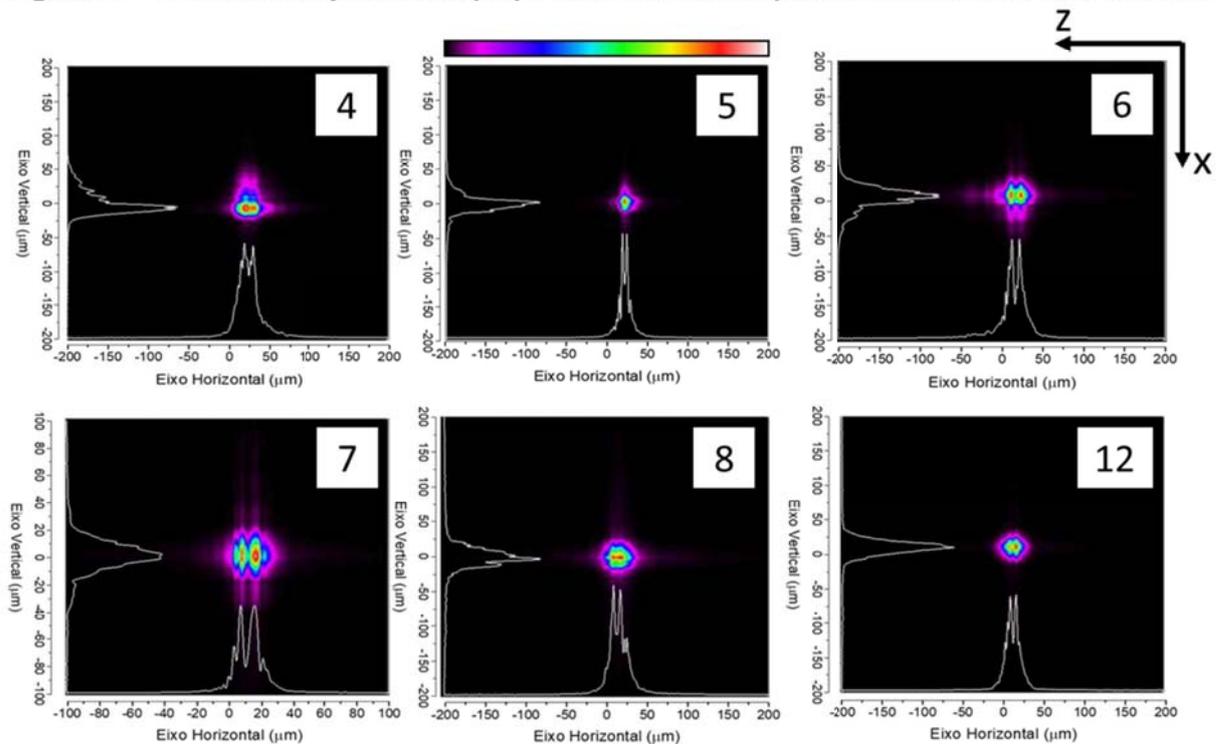
As imagens da microscopia de transmissão das estruturas mostram a região de focalização do feixe de laser de gravação. O formato da seção transversal não possui bordas bem definidas, mostrando apenas uma região alongada de alteração do índice de refração. Este formato é devido a filamentação do pulso laser (BURGHOFF et al., 2007) citado na Seção 2.2 deste trabalho. Nas estruturas 1 e 2, uma grande região escura devido às avarias causadas pela alta energia utilizada na gravação pode ser observada delimitada pelos círculos tracejados. Nas imagens correspondente às estruturas 9, 10 e 11, são indicadas com uma seta as regiões de focalização do laser, mas como não ocorreu gravação no interior da amostra, não é possível visualizar a alteração de índice de refração no local, somente uma linha formada pela remoção de material cristalino na a superfície do cristal.

Nas demais estruturas pode-se observar regiões escuras e claras formadas ao longo do caminho do pulso dentro do cristal. As regiões escuras estão relacionadas à diminuição de ambos os índices de refração do material causada pela focalização dos pulsos do laser com energias acima do limiar de danos. As regiões brilhantes localizadas ao redor das escuras correspondem as regiões de estresse que induzem uma birrefringência com aumento do índice de refração extraordinário. Nesta situação os guias de onda são definidos como do Tipo II (BURGHOFF et al., 2006). No entanto, é necessário ressaltar que numa mesma estrutura diferentes regiões da amostra são

iluminadas com diferentes limiares de energia. Isso pode fazer com que a alteração de índice de refração em diferentes regiões esteja associada com diferentes tipos de alterações estruturais. Conseqüentemente, guias dos tipos I e II podem ser formados em uma mesma estrutura.

Foram realizadas medidas de perfil de campo próximo guiado utilizando o sistema descrito na Seção 3.2, sem filtros polarizadores. O resultado está disposto na Figura 14.

Figura 14 – Perfil de difração de campo próximo em 635 nm para as estruturas 4, 5, 6, 7, 8 e 12.



Fonte: autoria própria.

Os perfis de campo próximo foram realizados apenas nas as estruturas 4, 5, 6, 7, 8 e 12. As demais estruturas não permitiram o acoplamento de luz devido aos seus defeitos morfológicos, sendo que na região das estruturas 13 e a 14 não houve acoplamento devido a uma trinca apresentada na borda da amostra C.

Para todas as estruturas o perfil de campo próximo no eixo horizontal mostra que a luz está sendo acoplada em duas principais regiões da estrutura. No eixo vertical aparece somente uma região principal de acoplamento. O fato da seção transversal não ser bem definida também contribui para um perfil de campo próximo na forma de um pico gaussiano no eixo vertical, mas com algumas oscilações de intensidade.

O acoplamento da luz ocorre na região de alteração para maiores valores do índice de refração extraordinário. Esta região fica no entorno do ponto de focalização do feixe de laser de gravação e não apresenta um formato bem definido. Os perfis da Figura 14 mostram apenas que o acoplamento ocorre em duas regiões paralelas no eixo horizontal, podendo ter influência da formação das duas linhas observadas na Figura 13 e do fato do acoplamento da luz ocorrer em um eixo de birrefringência do cristal.

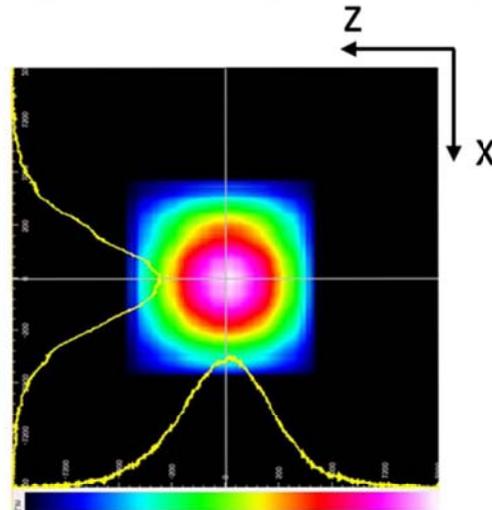
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIRREFRINGÊNCIA DAS ESTRUTURAS GRAVADAS NA AMOSTRA “C”

Como o cristal de niobato de lítio é naturalmente birrefringente, as mudanças no índice de refração causadas pela gravação podem ocorrer nos índices ordinário e extraordinário. Em um regime de alta intensidade de gravação, as mudanças ocorrem para maiores valores do índice de refração extraordinário na região de estresse e para menores valores em ambos os índices de refração na região de focalização do feixe (BURGHOFF et al., 2006). As estruturas gravadas podem ainda apresentar um certo grau de birrefringência diferente da birrefringência intrínseca do cristal,

Para a caracterização da birrefringência, primeiramente foi realizada a análise de birrefringência da amostra C sem a interferência das estruturas. Como referência, foi utilizada a montagem experimental da Figura 5 removendo as objetivas e os filtros polarizadores da montagem e o perfil do feixe de laser colimado pela lente GRIN, foi obtido. A imagem formada pelo software de utilização do Medidor de Perfil, Thorlabs Beam 6.2 está apresentada na Figura 15.

A variação de cores apresentada na barra inferior da imagem representa a intensidade do perfil do maior para o menor valor, da direita (branco) para a esquerda (preto), em escala linear. Neste caso, foi observada a forma gaussiana do feixe de laser utilizado na caracterização das estruturas.

Figura 15 – Perfil do feixe de laser de caracterização colimado pela lente GRIN.



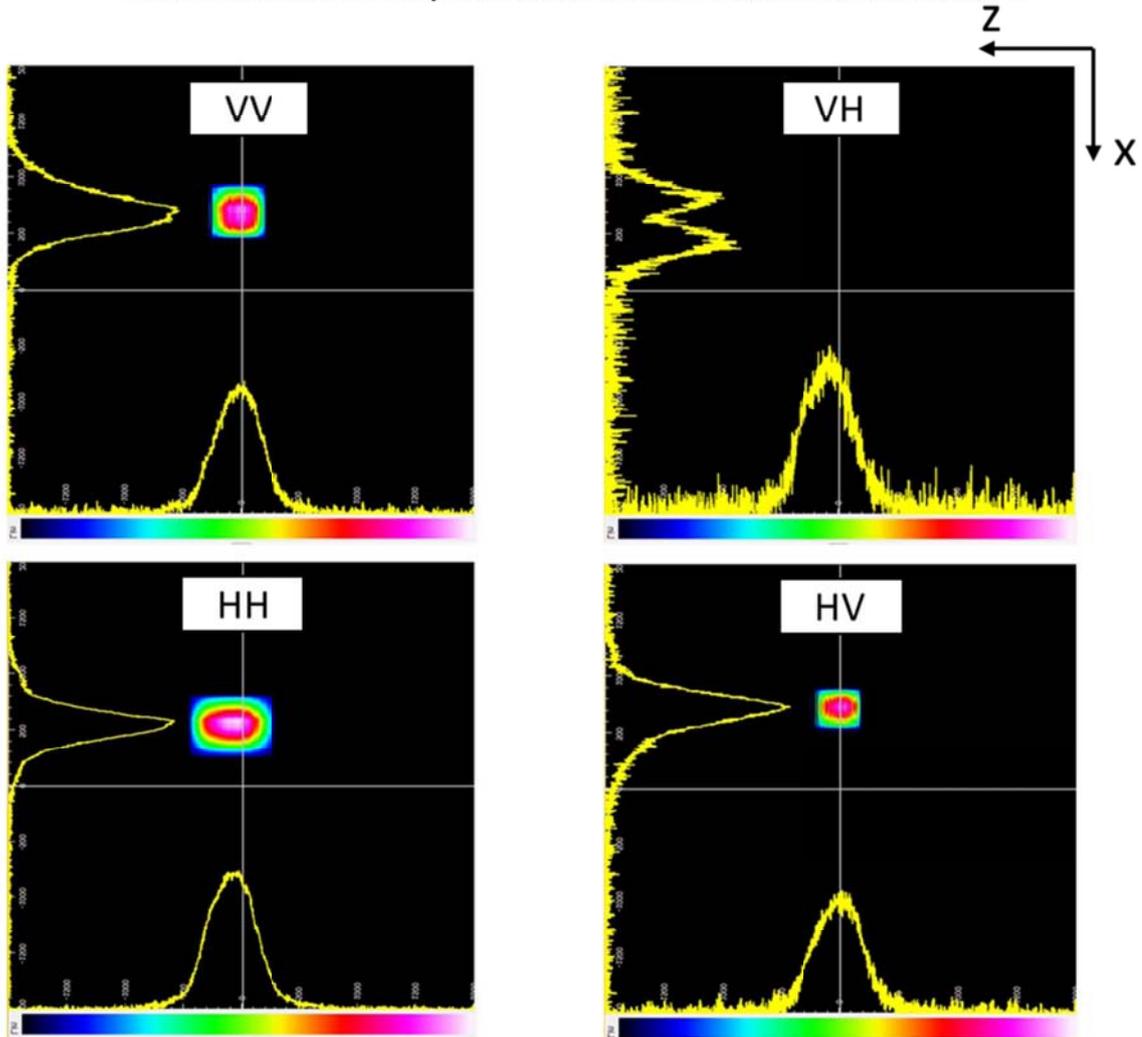
Fonte: autoria própria.

Após a montagem completa do sistema descrito na Figura 5 com todos os componentes e posicionando os filtros polarizadores de acordo com a Tabela 4 da Seção 3.2, foram obtidos os perfis para a luz do laser passando pelo cristal de niobato de lítio. As imagens da Figura 16 são para o feixe de laser paralelo ao eixo y , ou seja, paralelo ao eixo de formação da estruturas. Acima das imagens está indicada a configuração dos filtros polarizadores conforme Tabela 4, a primeira letra indica a direção do eixo de transmissão de P1 e a segunda de P2.

Nos casos em que a direção dos eixos de transmissão de P1 e P2 estão paralelos entre si (VV ou HH), pode-se observar um perfil semelhante ao do laser utilizado (Figura 15), como seria esperado no caso de não haver amostra no caminho ótico do feixe. A largura da banda está mais estreita devido a utilização das objetivas e das perdas na passagem pelos filtros polarizadores e demais componentes óticos. Nos casos em que a direção dos eixos de transmissão de P1 e P2 estão perpendiculares entre si (VH e HV), o sinal coletado pelo MP deveria ser aproximadamente zero se a amostra não estivesse no caminho do feixe de laser uma vez que os polarizadores P1 e P2 tem uma razão de extinção de 1:4.000. Também deveria ser zero se o feixe não sofresse os efeitos da birrefringência do niobato de lítio. No entanto, ainda é possível verificar parte da energia do feixe de laser sendo transmitida através da amostra cristalina. Tal fato deve-se a característica de birrefringência do material. Apesar do corte do cristal ter sido realizado para que a direção do eixo ótico fosse paralela ao eixo z , pode existir uma pequena inclinação entre estes dois eixos. Também é possível que na montagem experimental, os eixos

dos polarizadores não estivessem perfeitamente alinhados paralelamente e perpendicularmente ao eixo óptico. Sendo assim, como as estruturas são gravadas com a direção de propagação ao longo de y , a luz acoplada pode estar sujeita a birrefringência intrínseca do material.

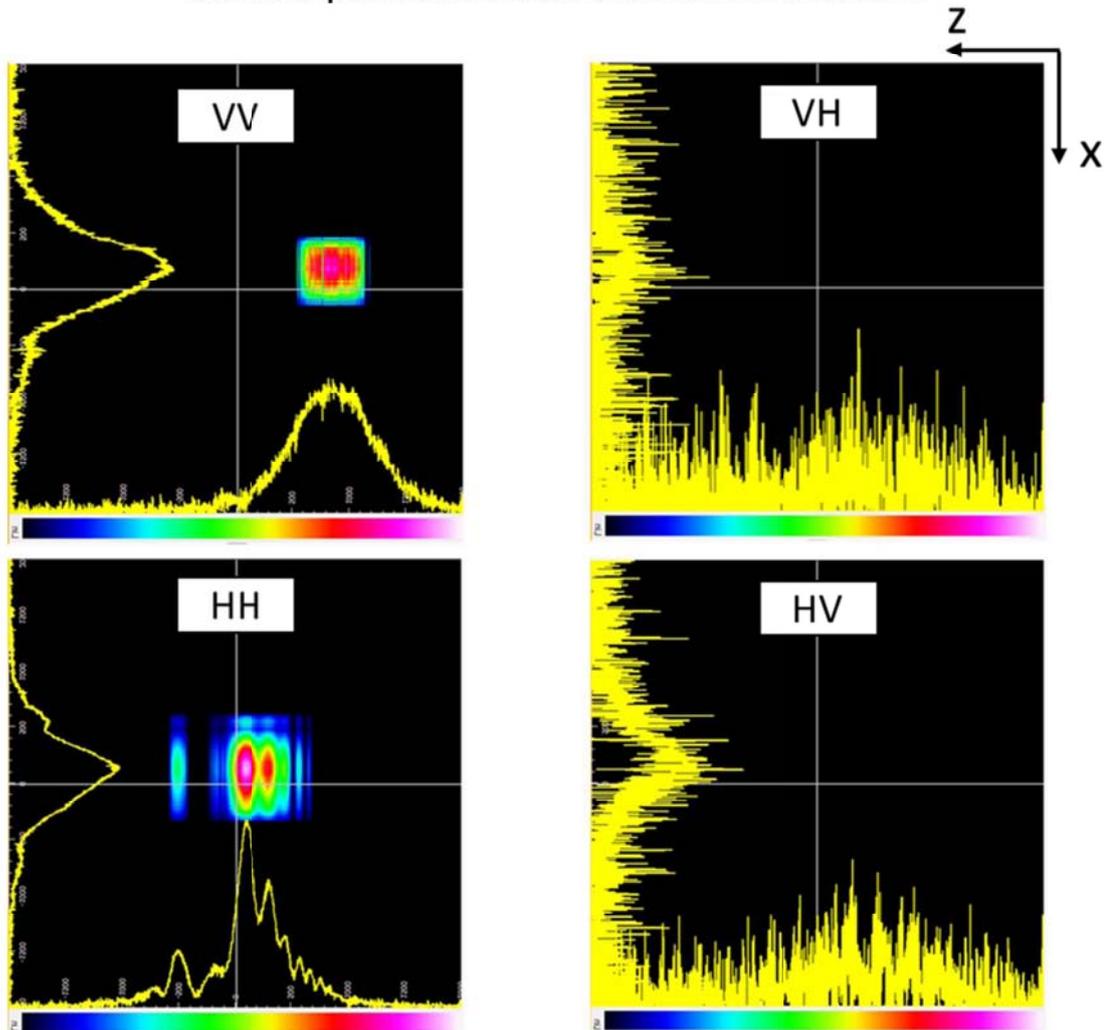
Figura 16 – Perfil de campo próximo com feixe paralelo ao eixo y . A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a Tabela 4.



Fonte: autoria própria.

As imagens referentes ao feixe de laser incidindo na direção do eixo x do cristal mostradas na Figura 17 corroboram esta análise. Este eixo corresponde ao eixo de incidência do laser de gravação.

Figura 17 – Perfil de campo próximo paralelo ao eixo x. A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a Tabela 4.



Fonte: autoria própria.

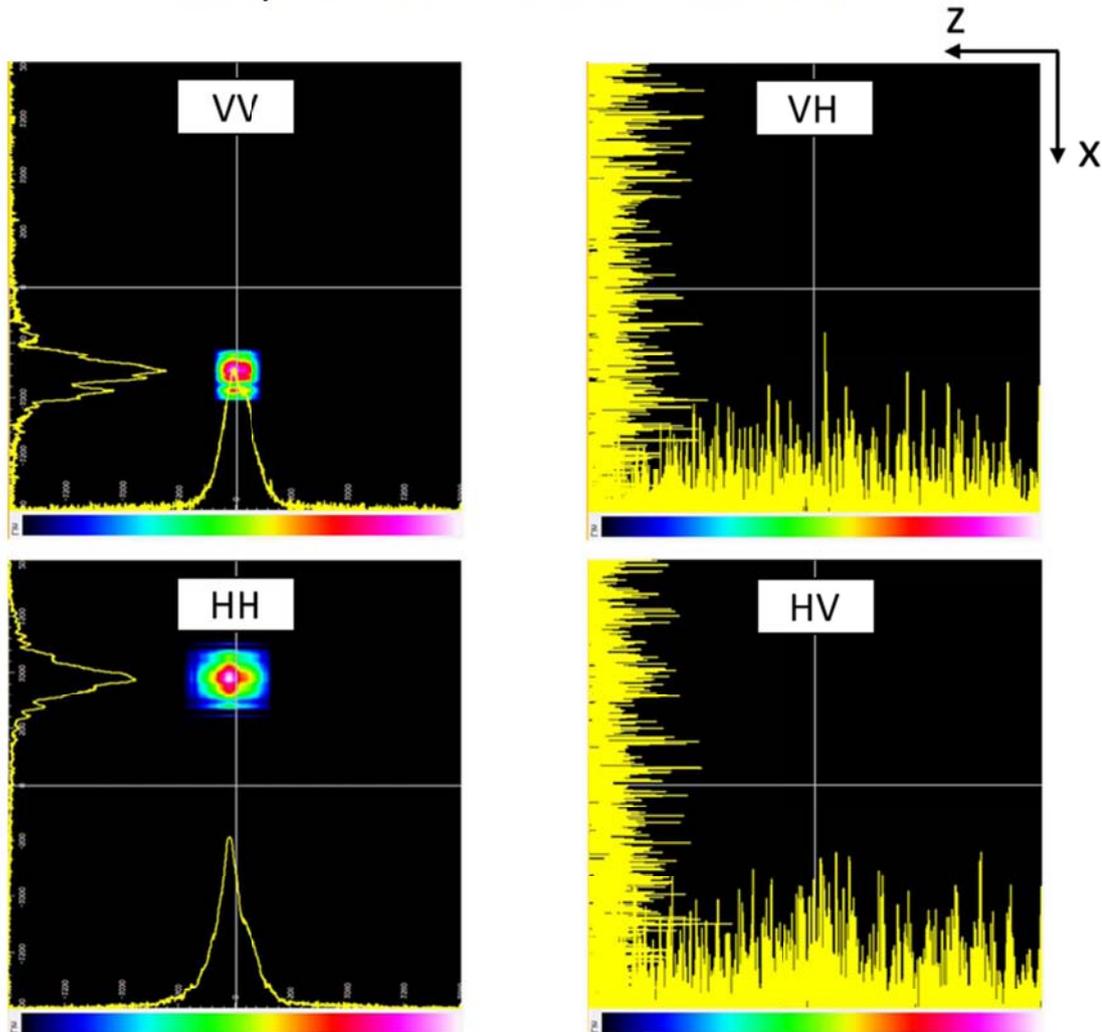
Neste caso, quando os eixos de transmissão de P1 e P2 estão perpendiculares entre si (VH ou HV), também ocorre a passagem de luz. A direção horizontal foi a direção com que o feixe do laser de gravação estava orientado em relação ao eixo x, portanto, os pulsos de laser ficaram sujeitos a birrefringência intrínseca do cristal.

Devido às características do cristal de niobato de lítio descritos na Seção 2.1, Tabela 1, para comprimentos de onda no infravermelho próximo, de 800 a 1100 nm, o coeficiente de birrefringência relacionada a ligação que Li-O referente ao índice de refração extraordinário aumenta com a dopagem de MgO. O laser utilizado na gravação possui comprimento de onda característico em torno de 800 nm, enquanto que o comprimento de onda de análise do perfil de campo guiado tem comprimento

de onda em torno de 635 nm. Assim, durante a gravação, o feixe de laser está sujeito a um coeficiente de birrefringência maior.

Na Figura 18 são mostrados os perfis obtidos para incidência ao longo do eixo z. Como esperado, uma pequena inclinação entre o eixo z e o eixo óptico não resulta em uma birrefringência que leve a um efeito mensurável.

Figura 18 – Perfil de campo próximo paralelo ao eixo z. A direção dos eixos de transmissão dos filtros polarizadores estão de acordo com a conforme Tabela 4.

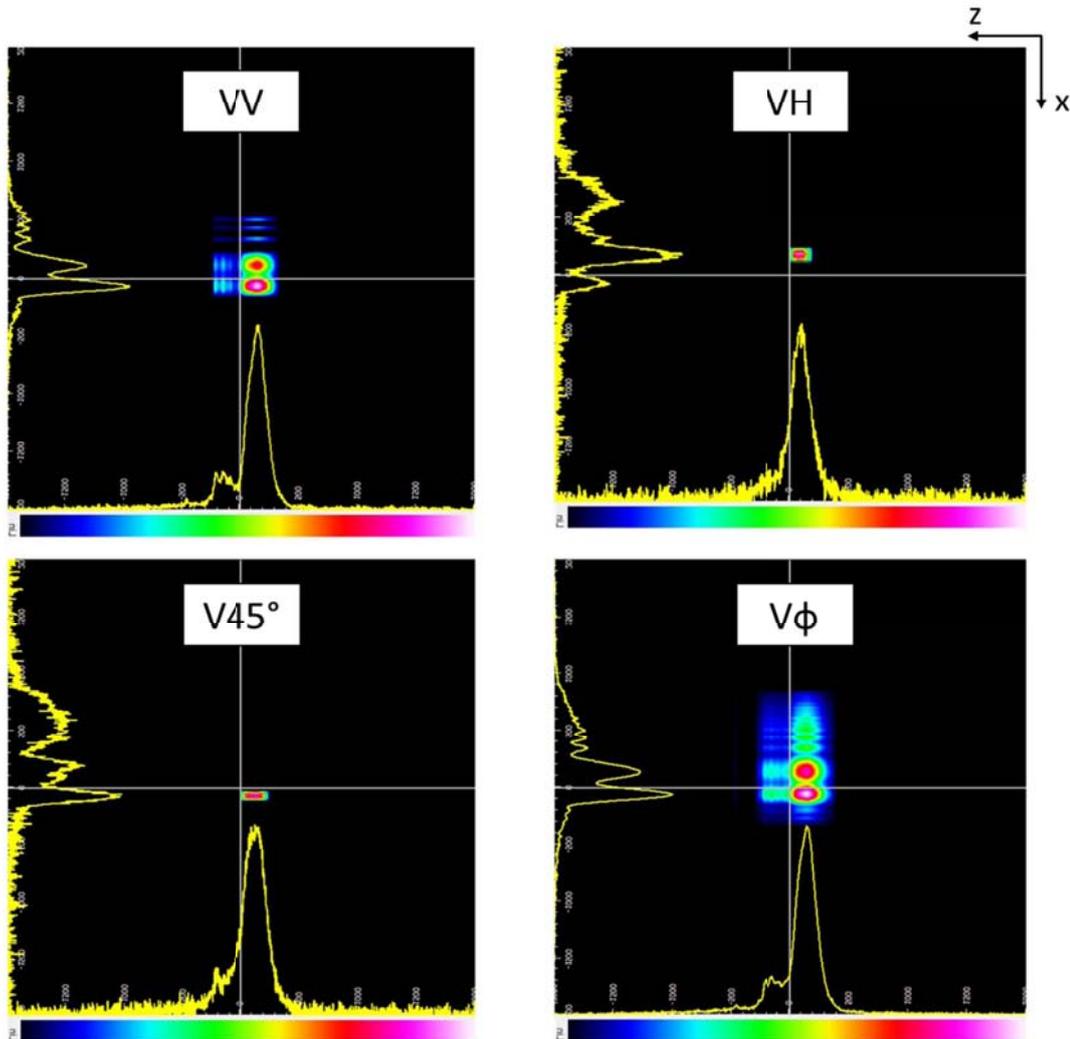


Fonte: autoria própria.

Após a análise qualitativa dos eixos de birrefringência do cristal, foram obtidos os perfis de campo próximo para a luz do laser passando pela estrutura 7 gravada na amostra C. O sistema utilizado foi o descrito na Figura 5, com os filtros polarizadores, a fim de observar o estado de polarização da luz acoplada em relação as características da estrutura gravada no cristal de niobato de lítio. As imagens dispostas na Figura 19 foram formadas de acordo com a configuração dos

polarizadores nas posições de (a) a (d) da Tabela 5. Neste caso, o filtro polarizador P1 ficou com a direção do eixo de transmissão fixa na direção V e os perfis de campo foram obtidos sem e com o polarizador P2. Quando presente na montagem, o eixo de transmissão de P2 assumiu as direções V, H, e 45° . A configuração dos filtros polarizadores utilizada para a obtenção de cada perfil está disposta nas figuras correspondentes. No método de gravação, o feixe de laser foi lançado normal a superfície superior do cristal (plano zy) o que corresponde à face superior das imagens da Figura 13. Assim observa-se o perfil em sua profundidade no eixo vertical e no eixo horizontal está representada a largura da estrutura gravada.

Figura 19 – Imagens e representações gráficas do perfil de campo próximo da estrutura 7 gravado na amostra C. Os índices indicam a orientação dos filtros polarizadores durante a caracterização da estrutura, de acordo com a Tabela 5.



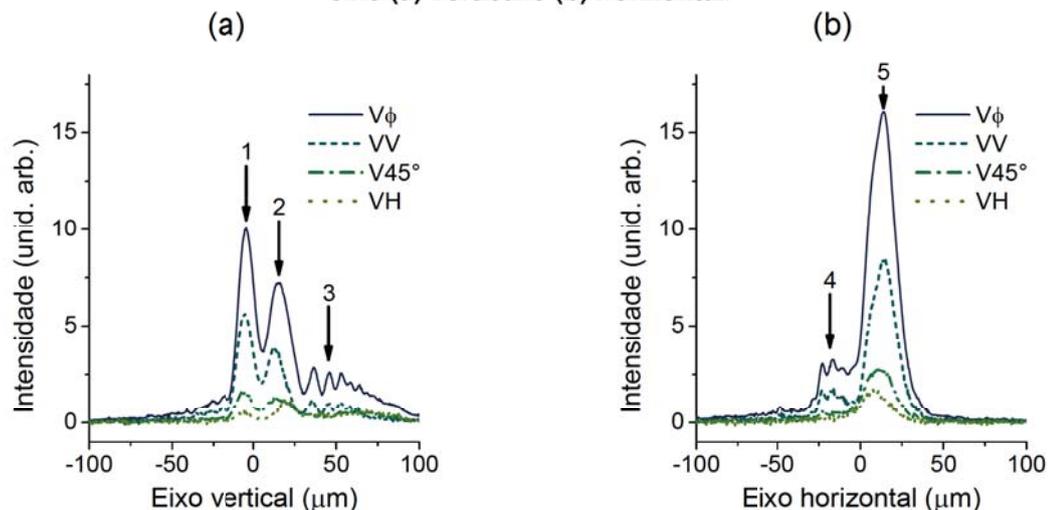
Fonte: autoria própria.

Para todos os arranjos de P1 e P2, a intensidade e a forma do perfil do feixe permaneceram constantes no tempo. A forma alongada do guiamento observado tanto pela imagem formada do perfil guiado, quanto na largura do perfil de campo no eixo vertical, concorda com a secção transversal da estrutura, conforme Figura 13. Apesar dos polarizadores estarem em direções perpendiculares entre si em VH, o sinal não cai a zero, evidenciando assim, a birrefringência da estrutura gravada.

Em todas as imagens também pode-se observar que o perfil apresenta um pico de intensidade no eixo vertical, na região mais interna do cristal em relação a superfície. Ainda, os lóbulos laterais em direção a superfície superior do cristal indicam um campo evanescente no mesmo sentido.

Para comparar quantitativamente a intensidade do perfil do campo guiado nos eixos vertical e horizontal, os perfis foram sobrepostos e o resultado está na Figura 20.

Figura 20 – Representações gráficas do perfil de campo próximo do feixe acoplado na estrutura 7 inscrita no LiNbO_3 para P1 na direção V e P2 ausente ou nas direções V, H e 45° no eixo (a) vertical e (b) horizontal.



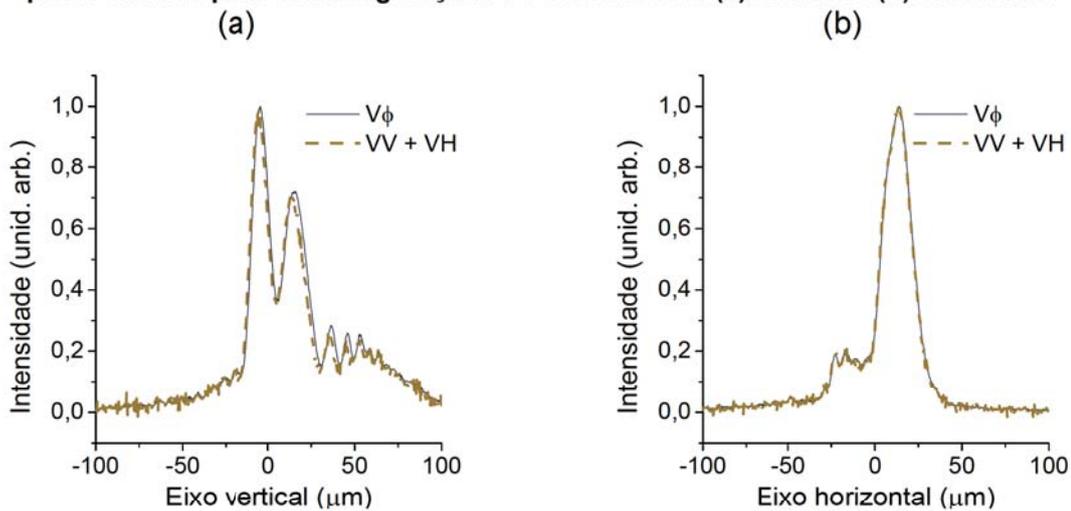
Fonte: autoria própria.

Na Figura 20 (a), o perfil no eixo vertical (profundidade do cristal) para P1 alinhado na vertical e P2 ausente ($V\phi$), exibe três picos de intensidade. Quando os eixos de transmissão de ambos os polarizadores estão na mesma direção (VV), a intensidade geral do sinal diminui, mas o perfil ainda exibe os 3 picos. Para o arranjo $V45^\circ$, o sinal diminui ainda mais, o pico 3 quase desaparece e o perfil mostra apenas os picos 1 e 2 com aproximadamente a mesma intensidade. Quando as direções P1 e P2 são ortogonais (VH), um sinal de saída ainda é detectado e o pico 1 torna-se

menos intenso que o pico 2. Portanto, o guiamento se desloca em direção à superfície do cristal.

O perfil do feixe no eixo horizontal, Figura 20 (b), exibe um pico intenso 5, correspondendo à intensidade combinada dos três picos (1, 2 e 3) mostrados no eixo vertical. Para arranjos $V\phi$ e VV, observa-se um lóbulo lateral 4 que desaparece para $V45^\circ$ e VH. Ainda, os perfis horizontal e vertical obtidos experimentalmente para $V\phi$ foram reconstruídos através da adição dos perfis obtidos para as configurações VV e VH, conforme Figura 21.

Figura 21 – Comparação dos perfis de campo próximo para P1 na direção V e P2 ausente obtidos experimentalmente para $V\phi$ e reconstituição do mesmo perfil através da adição dos perfis obtidos para as configurações VV e VH no eixo (a) vertical e (b) horizontal.



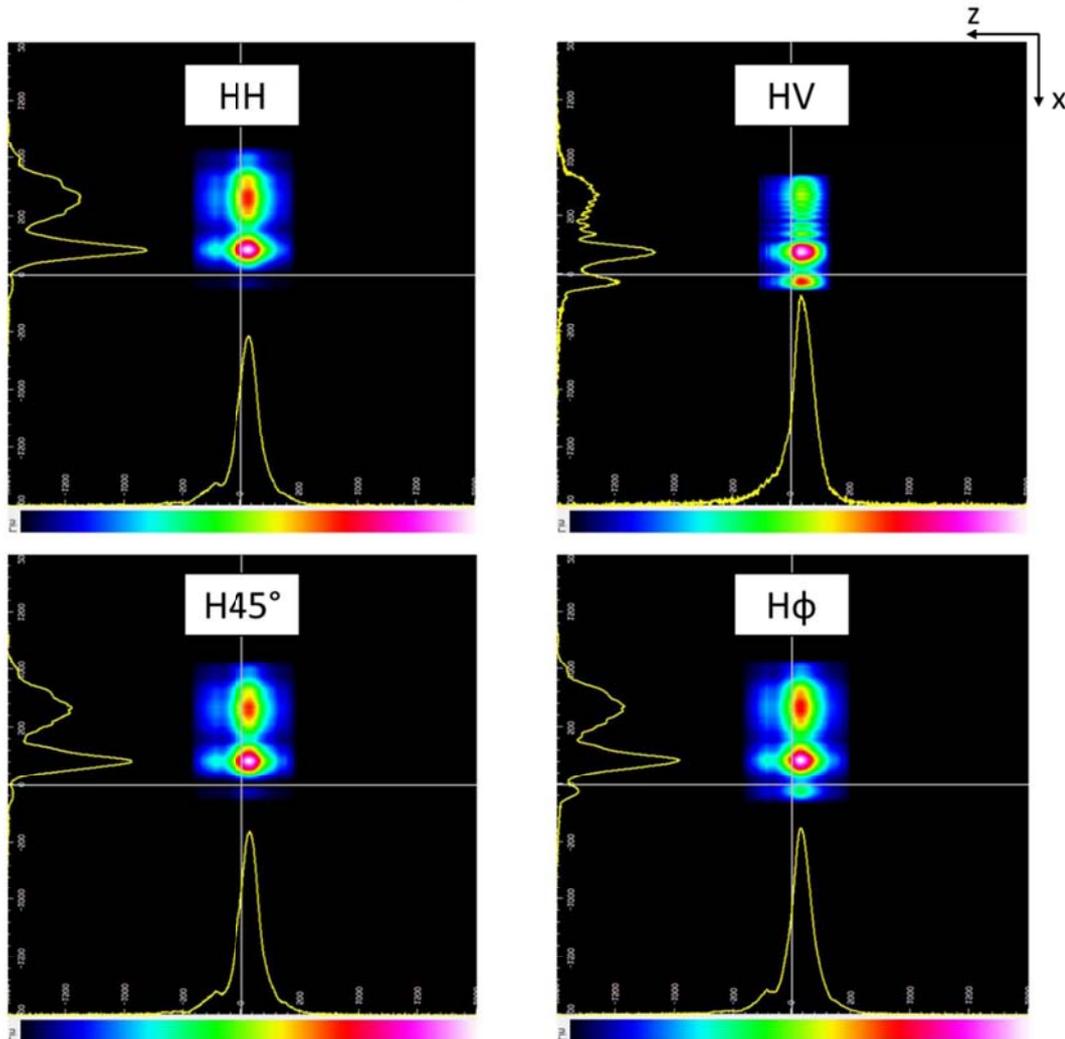
Fonte: autoria própria.

A linha tracejada que equivale a soma das intensidades obtidas para os arranjos dos polarizadores VV e VH, tem exatamente a mesma forma do resultado experimental obtido quando P2 está ausente no sistema de obtenção do perfil de campo próximo. Este resultado evidencia que cada região anisotrópica da estrutura produzida pelo laser de femtossegundos tem uma birrefringência específica. Portanto, para um feixe incidente linearmente polarizado, cada região da estrutura propaga os componentes do campo nas direções de seus eixos de birrefringência. Como consequência, a forma do perfil do feixe muda para diferentes orientações do eixo de transmissão P2 e pode ser reconstituído somando as componentes do campo para orientações de transmissão perpendiculares entre si.

A mesma inspeção da birrefringência da estrutura 7 foi realizada para os polarizadores P1 e P2 direcionados conforme descrito na Tabela 5 de (e) a (h) para

P1 com eixo de transmissão na direção H e P2 em H, V, 45° e ausente. O resultado está disposto na Figura 22 com a indicação de cada configuração dos filtros polarizadores sobre as imagens.

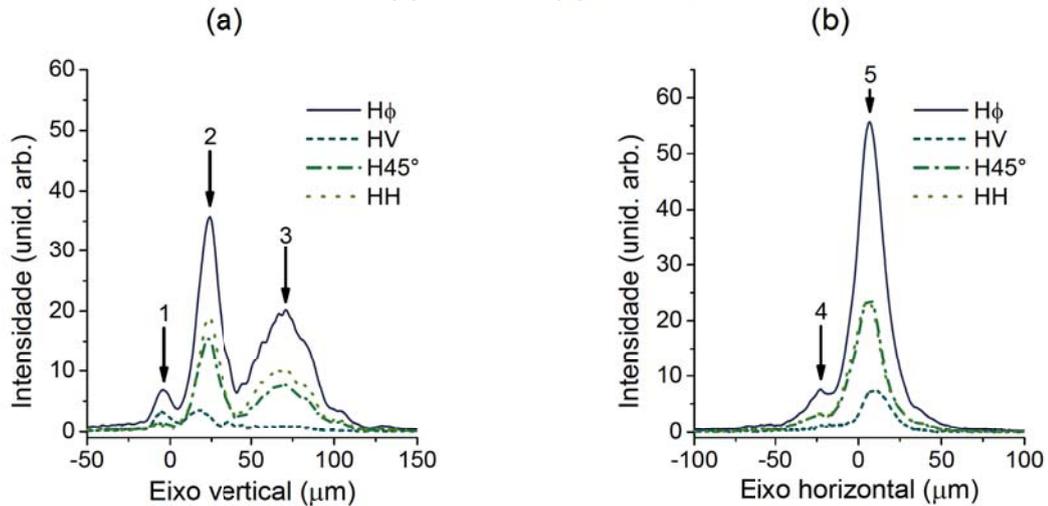
Figura 22 – Imagens e representações gráficas do perfil de campo próximo da estrutura 7 gravado na amostra C. As configurações dos filtros polarizadores indicados sobre as imagens estão de acordo com a Tabela 5.



Fonte: autoria própria.

Para P1 na direção horizontal, é observado o mesmo comportamento da configuração anterior. Em todos os arranjos da Figura 22, a forma do perfil guiado corresponde a mesma exibida na Figura 13 para a estrutura 7. Quando se observa sobreposição dos perfis de campo próximos guiados nos eixos vertical e horizontal, conforme exibido na Figura 23 (a), o perfil do feixe obtido para a configuração H ϕ também mostra três picos no eixo vertical. No entanto, ao contrário do obtido para V ϕ , os picos 2 e 3 são os mais intensos. Neste caso, a luz propaga-se preferencialmente nas regiões da estrutura próximas a superfície do cristal.

Figura 23 – Representações gráficas do perfil de campo próximo do feixe acoplado na estrutura 7 inscrita no LiNbO₃ para P1 na direção H e P2 ausente ou nas direções V, 45° e H no eixo (a) vertical e (b) horizontal.



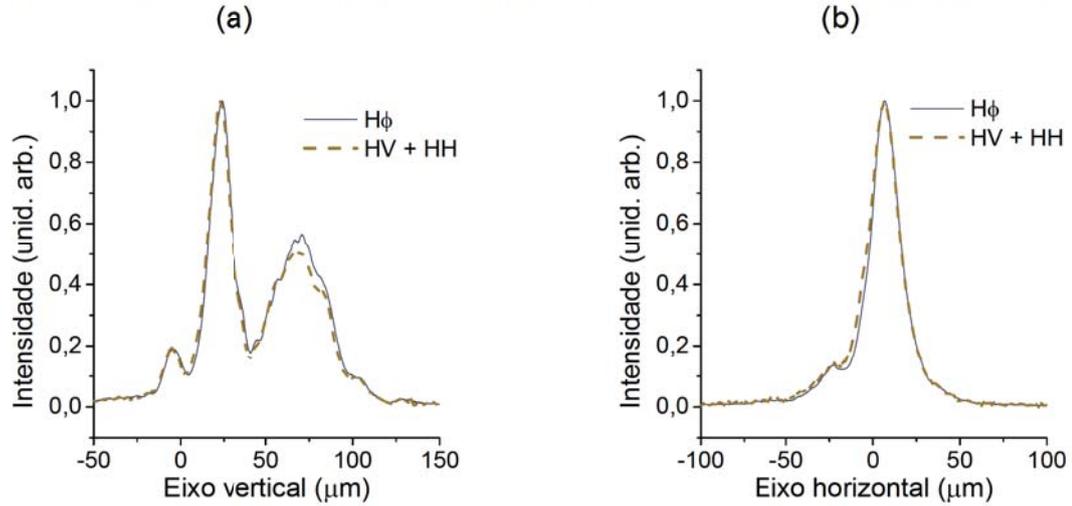
Fonte: autoria própria.

Para as configurações H45° e HH na Figura 23 (a) o pico 1 desaparece. Para HV, os picos 1 e 2 têm aproximadamente a mesma amplitude e o pico 3 desaparece. Portanto, a porção mais interna da estrutura produzida é preferencialmente polarizada linearmente na direção vertical. Por outro lado, a região próxima à superfície guia preferencialmente a luz linearmente polarizada na direção horizontal. Além disso, o vazamento da luz ocorre preferencialmente para a polarização horizontal. Estes resultados estão de acordo com os obtidos através da configuração dos filtros polarizadores da Figura 20.

O perfil do feixe no eixo horizontal, Figura 23 (b), mostra que o pico 5 corresponde à intensidade combinada dos três picos no eixo vertical. Neste caso, o lóbulo lateral 4 diminui para H45° e HH, e desaparece apenas para HV.

Para o feixe de laser de caracterização incidindo na amostra após passar por P1 orientado na direção horizontal, sem P2, o perfil de campo guiado obtido também é reconstruído pela adição dos perfis para os arranjos HV e HH, como mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Comparação dos perfis de campo próximo para P1 na direção H e P2 ausente obtidos experimentalmente para $H\phi$ e reconstituição do mesmo perfil através da adição dos perfis obtidos para as configurações HH e HV no eixo (a) vertical e (b) horizontal.



Fonte: autoria própria.

O estudo da polarização desta estrutura gravada, mostra que a anisotropia causada pelo feixe de escrita altamente focalizado induz uma birrefringência que se sobrepõe à birrefringência intrínseca do LiNbO_3 , influenciando o estado de polarização da luz guiada na estrutura.

Escolhendo adequadamente os parâmetros de escrita, bem como o estado de polarização da luz acoplada, pode ser selecionada a região de guiamento no interior do cristal. Podendo escolher entre a propagação mais próxima ou mais distante da superfície sem necessariamente ter que gravar uma estrutura mais, ou menos profunda.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

Três testes de gravação foram realizados variando parâmetros de energia do pulso de laser, velocidade de deslocamento da amostra em relação ao feixe e profundidade de focalização do laser em relação a superfície do cristal. Foi observado que uma mudança pontual realizada no método de atenuação do feixe de laser antes de chegar na amostra proporcionou uma grande diferença nos parâmetros de gravação.

As imagens obtidas das estruturas em niobato de lítio com morfologia regular e sem avarias no interior do cristal foram obtidas para a montagem com o feixe de laser selecionado por uma íris após expansão. Os testes permitiram encontrar a melhor configuração do sistema experimental para a gravação das estruturas em niobato de lítio. Para essa configuração e uma velocidade de translação da amostra de 50 $\mu\text{m/s}$, foi encontrado um valor de energia por pulso de 4,3 μJ como sendo suficiente para gerar modificações estáveis na estrutura cristalina sem causar avarias no cristal.

A morfologia das estruturas gravadas associada ao perfil de campo próximo obtido mostraram que o regime de gravação é o moderado com a formação de guias de onda do Tipo II. Houve, portanto a diminuição de ambos os índices de refração na região de focalização do feixe de laser de gravação e um aumento do índice de refração na extraordinário na região de estresse com birrefringência induzida.

As estruturas formadas possuem um perfil alongado resultante do fenômeno de filamentação do pulso do laser de escrita. A desfocalização e auto-focalização do pulso laser faz com que a energia do pulso seja distribuída não uniformemente ao longo do seu percurso dentro do cristal. Consequentemente, como a natureza das alterações estruturais depende da fluência do laser, as estruturas são anisotrópicas e compostas de regiões com diferentes birrefringências. As estruturas formadas possuem regiões de guiamento de luz com diferentes estados de polarização. A luz é acoplada preferencialmente com polarização linear horizontal próxima à superfície e vertical na porção mais interna do cristal.

As características de guiamento apresentadas pelas estruturas indicam a possibilidade de produção de guias de onda com características adequadas para uma determinada aplicação dependendo da região de acoplamento da luz, pois cada região da estrutura propaga os componentes do campo nas direções de seus eixos de birrefringência.

5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Nos estudos de caracterização das estruturas gravadas em cristal de niobato de lítio dopado surgem como sugestão de trabalhos futuros os seguintes procedimentos:

- Realizar experimentos a fim de estimar a amplitude da variação do índice de refração das estruturas gravadas.
- Realizar experimentos a fim de se obter as características modais de propagação da luz nas estruturas gravadas.

Nos estudos de gravação e aplicação das estruturas gravadas em cristal de niobato de lítio dopado surgem como sugestão de trabalhos futuros os seguintes procedimentos:

- Gravação de guias de onda com estrutura periódica podem ser testados para a formação de um guia de Bragg no interior da amostra. Isto poderá ser utilizado, por exemplo, para a caracterização de substâncias levando em conta o acoplamento do campo evanescente em diferentes comprimentos de onda. Assim o sensoriamento seria resolvido em comprimento de onda e não em potência gerando maior confiabilidade no processo, pois diminuiria os erros por micro movimentações do cristal.
- Gravação com maior controle dos parâmetros utilizados, para melhorar principalmente o direcionamento e a focalização do feixe de gravação permitindo, assim, produzir guias de onda com grande capacidade de guiamento próximo a superfície. Isso permitirá um melhor acesso ao campo evanescente do guia de onda na superfície do cristal.

5.3 TRABALHOS PUBLICADOS

OLIVEIRA, Fernanda Mantuan Dala Rosa de; CHIAMENTI, Ismael; FABRIS, José Luís; MULLER, Marcia; KALINOWSKI, Hypolito José, Effects of Birefringence on the Electromagnetic Guidance of Structures Produced by Femtosecond Laser. **Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications**, v.17, p. 217 - 228, 2018.

OLIVEIRA, Fernanda Mantuan Dala Rosa de; CORADIN, Francelli Klemba; FABRIS, José Luís; MULLER, Marcia, Discriminação Espacial da Conversão Ótica de Defeitos Yb²⁺/CN⁻ em Cristal de KCl. Latin American Workshop on Optical Fiber Sensors - LAWOFs 2016, 2016, Porto Alegre, v.1. p.68 – 71, 2016.

OLIVEIRA, Fernanda Mantuan Dala Rosa de; CHIAMENTI, Ismael; FABRIS, José Luís; MULLER, Marcia, Direct Inscription of Waveguides in Doped Lithium Niobate Crystal with Femtosecond Laser, Latin America Optics and Photonics Conference (LAOP), Cancun. OSA Technical Digest (online), 2014.

REFERÊNCIAS

ABRAHAMS, S. C.; REDDY J. M.; BERNSTEIN, J. L., Ferroelectric Lithium Niobate. 3. Single Crystal X-Ray Diffraction Study at 24°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, p. 997–1012, 1966.

ABRAHAMS, S. C.; HAMILTON W. C.; REDDY J. M., Ferroelectric Lithium Niobate. 4. Single Crystal Neutron Diffraction Study at 24°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, p. 1013–1018, 1966.

ABRAHAMS, S. C.; LEVINSTEIN H. J.; REDDY J. M. Ferroelectric Lithium Niobate. 5. Polycrystal X-Ray Diffraction Study between 24°C and 1200°C. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 27, p. 1019–1026, 1966.

AMIN, J.; DUSSARDIERB, B.; SCHWEIZER, T.; HEMPSTEAD, M., Spectroscopic Analysis of Er³⁺ Transitions in Lithium Niobate. **Journal of Luminescence**, v. 69 p. 17–26, 1996.

AMS, M.; MARSHALL, G. D.; DEKKER, P.; PIPER, J. A.; WITHFORD, M. J., Ultrafast laser written active devices. **Laser and Photonics Reviews**, v. 3, n. 6, p. 535–544, 2009.

ARIZMENDI, L., Photonic applications of lithium niobate crystals. **Physica Status Solidi (A)**, v. 201, n. 2, p. 253–283, 2004.

ARMENISE, M. N., Fabrication Techniques of Lithium Niobate Waveguides. **IEE Proceedings J Optoelectronics**, v. 135, p. 85-91, 1988.

BALDACCHINI, G., Colored LiF: an Optical Material for all Seasons. **Journal of Luminescence**, v. 100, p. 333–343, 2002.

BHARDWAJ, S.; MITTHOLIYA, K.; BHATNAGAR, A.; BERNARD, R.; DHARMADHIKARI, J. A.; MATHUR, D.; DHARMADHIKARI, A. K., Inscription of type I and depressed cladding waveguides in lithium niobate using a femtosecond laser. **Applied Optics**, v. 56 n. 20, p. 5692-5697, 2017.

BEYER, O.; MAXEIN, D.; BUSE, K.; STURMAN, B.; HSIEH H. T.; PSALTIS, D., Investigation of Nonlinear Absorption Processes with Femtosecond Light Pulses in Lithium Niobate Crystals. **Physical Review E**, v. 71, p. 056603-1-056603-8, 2005.

BETTELLA, G., POZZA, G., ZALTRON, A., CIAMPOLILLO, M. V., ARGIOLAS, N., SADA, C., CHAUVET, M., GUICHARDAZ, B., Integrated opto-microfluidics platforms in lithium niobate crystals for sensing applications. **Proc. of SPIE**, v. 9365, p. 936517–1–936517–8, 2015.

BJORKLUND, G.C., MOLLENAUER, L.F. & TOMLINSON, W.J., Distributed-Feedback Color Center Lasers in the 2.5 - 3.0 μm Region. **Applied Physics Letters**, v. 29, p. 116-118, 1976.

BRESSIANI, A. H. A., **Reversibilidade de Processos $U \rightarrow F$ em Cristais KCl:H-Irradiados com Raio X ou UV**. 112 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.

BROWN, G.; THOMSON, R. R.; KAR, A. K.; PSAILA, N. D.; BOOKEY, H. T., Ultrafast Laser Inscription of Bragg-Grating Waveguides Using the Multiscan Technique. **Optics Letters**, v. 37, p. 491–493, 2012.

BRYAN, D. A.; GERSON, R.; TOMASCHKE, H. E., Increased Optical Damage Resistance in Lithium Niobate. **Applied Physics Letters**, v. 44, p. 847-849, 1984.

BURGHOFF, J.; GREBING, C.; NOLTE, S.; TUENNERMANN, A., Efficient frequency doubling in femtosecond laser-written waveguides in lithium niobate. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, p. 081-108, 2006.

BURGHOFF, J.; HARTUNG, H.; NOLTE, S.; TUNNERMANN, A., Structural Properties of Femtosecond Laser-Induced Modifications in LiNbO_3 . **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 86, p. 165-170, 2007.

BURGHOFF, J.; NOLTE, S.; TUNNERMANN, A. Origins of Waveguiding in Femtosecond Laser-Structured LiNbO_3 . **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 89, p. 127-132, 2007.

CECELJA, F., BORDOVSKY, M., BALACHANDRAN, W., Lithium niobate sensor for measurement of DC electric fields. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 50, p. 465–469, 2001.

CHAUVET, M., AL FARES, L., GUICHARDAZ, B., DEVAUX, F., BALLANDRAS, S., Integrated optofluidic index sensor based on self-trapped beams in LiNbO_3 . **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 181104–181104–4, 2012.

CHEN, H.; LÜ, T.; ZHENG, A.; HAN, Y., Directly Writing Embedded Waveguides in Lithium Niobate by a Femtosecond Laser. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 124 p. 195-197, 2013.

CHOUBEY, R. K.; SEN, P.; SEN, P. K.; BHATT, R.; KAR, S.; SHUKLA, V.; BARTWAL, K. S., Optical Properties of MgO Doped LiNbO₃ Single Crystals. **Optical Materials**, v. 28, p. 467-472, 2006.

DAVIS, K. M.; MIURA, K.; SUGIMOTO, N.; HIRAO, K., Writing Waveguides in Glass with a Femtosecond Laser. **Optics Letters**, v. 21, p. 1729-1731, 1996.

EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H., Laser Writing of Waveguides in Photosensitive Glasses. **Optical Materials**, v. 25, p. 109-115, 2004.

EVTUHOV, V., YARIV, A., GaAs and GaAlAs Devices for Integrated Optics. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. MTT-23, p. 44–57, 1975.

FRITZ, B.; MENKE, E., Laser Effect in KCl with FA(Li) Centers. **Solid State Communications**, v. 3, p.61–63 1965.

FURUKAWA, Y.; KITAMURA, K.; TAKEKAWA S.; NIWA K.; YAJIMA, Y.; IYI, N.; MNUSHKINA, I.; GUGGENHEIM, P.; MARTIN, J. M., The correlation of MgO-doped near-stoichiometric LiNbO₃ composition to the defect structure. **Journal of Crystal Growth**, v. 211, p. 230-236, 2000.

GOELL, J. E., STANDLEY, R. D., Sputtered Glass Waveguide for Integrated Optical Circuits. **Bell System Technical Journal**, v. 48, p.3445–3448, 1969.

GORELIK, T.; WILL, M.; NOLTE, S.; TUENNERMANN, A.; GLATZEL, U, Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 76, n. 3, p. 309–311, 2003

GRIVAS, C., Optically pumped planar waveguide lasers, Part I: Fundamentals and fabrication techniques. **Progress in Quantum Electronics**, v. 35, p. 159–239, 2011.

GROBNIC, D.; MIHAILOV, S. J.; SMELSER, C. W.; GÉNÉREUX, F.; BALDENBERGER, G.; Vallée, R., Bragg Gratings Made in Reverse Proton Exchange Lithium Niobate Waveguides with a Femtosecond IR Laser and a Phase Mask. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 17, p. 1453-1455, 2005.

GUI, L.; XU, B.; CHONG, T. C., Microstructure in Lithium Niobate by Use of Focused Femtosecond Laser Pulses. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 16, p. 1337-1339, 2004.

HALL, D., YARIV, A., GARMIRE, E., Optical Guiding and Electro-Optic Modulation in GaAs Epitaxial Layers. **Optics Communications**, v. 1, p. 403–405, 1970.

HIRAO, K.; MIURA, K., Writing Waveguides and Gratings in Silica and Related Materials by a Femtosecond Laser. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 239, p. 91-95, 1998.

HORN, W.; KROESEN, S.; HERRMANN, J.; IMBROCK, J.; DENZ, C., Electro-Optical Tunable Waveguide Bragg Gratings in Lithium Niobate Induced by Femtosecond Laser Writing. **Optics Express**, v. 20, p. 2690-2691, 2012.

HUNSPERGER, R. G., **Integrated Optics** – Theory and Technology, Springer-Verlag, 2009.

IVANOV, V. S.; GANSHIN, V. A.; KORKISHKO, Y. N., Analysis of ion exchanged Me:LiNbO₃ and Cu:LiTaO₃ , waveguides by AES , SAM , EPR and optical methods. **Vacuum**, v. 43, p.317–324, 1992.

IZAWA, T., NAKAGOME, H., Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates. **Applied Physics Letters**, v. 21, p.584–586, 1972.

JACKEL, J.L., OLSON, D.H., GLASS, A.M., Optical damage resistance of monovalent ion diffused LiNbO₃ and LiTaO₃ waveguides. **Journal of Applied Physics**, v. 52, p. 4855–4856, 1981.

KAMINOW, I. P.; CARRUTHERS, J. R., Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃. **Applied Physics Letters**, v. 22, n. 7, p. 326–328, 1973.

KARPINSKI, P.; SHVEDOV, V.; KROLIKOWSKI, W.; HNATOVSKY, C., Laser-writing Inside Uniaxially Birefringent Crystals: Fine Morphology of Ultrashort Pulse-induced Changes in Lithium Niobate. **Optics Express**, v. 24, n. 7, p. 7456-7476, 2016

KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics** – John Wiley & Sons, Inc, United States of America, 2005.

KOCH, K. P., YANG, Y., LUTY, F., Vibrational fluorescence from CN defects in 12 alkali halide hosts, pumped intracavity with Ez color-center laser. **Physical Review B**, v. 29, p. 5840–5848, 1984.

LEE, S. M.; SHIN, T. I.; KIM, Y. T.; HABU, M.; ITO, T.; NATORI, M.; YOON, D. H., Effect of Optical Properties of Er₂O₃ Doped Stoichiometric LiNbO₃ Single Crystals and Co-Doped with MgO. **Materials Science and Engineering B**, v. 105, p. 34-36, 2003.

LEONBERGER, F.J., DONNELLY, J.P., BOZLER, C.O., Low-loss GaAs p+n-n+ three-dimensional optical waveguides. **Applied Physics Letters**, v. 28, p.616–619, 1976.

LI, A.; SUN, L.; ZHENG, Z.; WU, W.; LIU, W.; YANG, Y.; LÜ, T.; SU, W., Spectroscopic Analysis of Er³⁺ Transition in Mg/Er-Codoped LiNbO₃ Crystal. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 239-244, 2008.

LV, J.; CHENG, C.; LU, Q.; ALDANA, J. R. V.; HAO, X.; CHEN, F., Femtosecond Laser Written Optical Waveguides in z-cut MgO:LiNbO₃ Crystal: Fabrication and Optical Damage Investigation. **Optical Materials**, v. 57, p. 169-173, 2016.

LV, J.; HAO, X.; CHEN, F., Green Up-conversion and Near-infrared Luminescence of Femtosecond-laser-written Waveguides in Er³⁺, MgO Co-doped Nearly Stoichiometric LiNbO₃ Crystal. **Optics Express**, v. 24, n. 22, p. 25482- 25490, 2016.

MAILIS, S., RIZIOTIS, C., WELLINGTON, I. T., SMITH, P. G. R., GAWITH, C. B. E., EASON, R. W., Direct ultraviolet writing of channel waveguides in congruent lithium niobate single crystals. **Optics Letters**, v. 28, p. 1433–1435, 2003.

MARTIN, W. E., HALL, D. B, Optical waveguides by diffusion in II-VI compounds. **Applied Physics Letters**, v. 21 n. 7, p. 325–327, 1972.

MARSHALL, G.D., AMS, M., WITHFORD, M.J., Direct laser written waveguide-Bragg gratings in bulk fused silica. **Optics Letters**, v. 31, p.2690–2691, 2006.

MIURA, K.; QIU, J.; INOUE, H.; MITSUYU; T. HIRAO, K., Photowritten Optical Waveguides in Various Glasses with Ultrashort Pulse Laser. **Applied Physics Letters**, v. 71, p. 3329-3331, 1997.

MIURA, K., Optical Waveguides Induced in Inorganic Glasses by a Femtosecond Laser. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 141, p. 726-732, 1998.

MIURA, K, DAVIS, K. M.; HIRAO, K., Optical Device and Formation of Optical Waveguide Using Light- Induced Effect on Refractive Index. USA PI: 5978538, 2 nov. 1999.

MOLLENAUER, L. F.; OLSON, D. H., A Broadly Tunable cw Laser Using Color Centers. **Applied Physics Letters**, v. 24, p. 386–388, 1974.

MOLLENAUER, L. F., OLSON, D. H., Broadly tunable laser using color centers. **Applied Physics Letters**, v. 46, p. 3109–3118, 1975.

MOLLENAUER, L.F., Dyelike Lasers for the 0.9-2 μm Region Using F_2^+ Centers in Alkali Halides. **Optics Letters**, v. 1, p.164–165, 1977.

MULLER, M., **Estudo de Defeitos $\text{Yb}^{2+}/\text{Clv}$ em KCl. Transferência de Energia e Ganho Óptico**. 1994. 89 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1994.

MULLER, M. FABRIS, J. L., HERNANDES, A. C., LI, M. S., 570 nm and 4.8 μm emissions in Yb^{2+}/CN double doped KCl. **Journal of Luminescence**, v. 59, p. 289–291, 1994.

NASSAU, K.; LEVINSTEIN, H. J.; LOIACONO, G. M., Ferroelectric Lithium Niobate-1 Growth, Domain Structure, Dislocations and Etching. **Solid State Communications**, v. 4, p. 983-988, 1966.

_____, Ferroelectric Lithium Niobate-2 Preparation of Single Domain Crystals. **Solid State Communications**, v. 4, p. 989-996, (1966),

NEJADMALAYERI, A.; HERMAN, P. R., Ultrafast Laser Waveguide Writing: Lithium Niobate and the Role of Circular Polarization and Picosecond Pulse Width. **Optics Letters**, v. 31, p. 2987-2989, 2006.

NOLTE, S.; WILL, M.; BURGHOFF, J.; TUENNERMANN, A., Femtosecond Waveguide Writing: A New Avenue to Three-Dimensional Integrated Optics. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 77, p. 109-111, 2003.

OTHONOS, A., Fiber Bragg Gratings. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, p. 4309–4341, 1997.

OTHONOS, A., KALLI, K. **Fiber Bragg Gratings: Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing**. Artech House, 1999.

QI, J.; WANG, P.; LIAO, Y.; CHU, W.; LIU, Z.; WANG, Z.; QIAO, L.; CHENG, Y.; Fabrication of Polarization-independent Single-mode Waveguides in Lithium Niobate Crystal with Femtosecond Laser Pulses. **Optical Materials Express**, v. 6, n. 8, p. 2554-2559, 2016.

RAO, C. N., BHARADWAJ, A., DATAR, S., KALE, S. N., Lithium niobate nanoparticulate clad on the core of single mode optical fiber for temperature and magnetic field sensing. **Applied Physics Letters**, v. 101, p. 043102–043102–4, 2012.

REDDY, C. G., REDDY, K. N., Thermoluminescence in KCl crystals containing yttrium. **Materials Science and Engineering**, v. 13, p. 221–224, 1992.

ROESSLER, D. M., WALKER, W. C., Electronic spectra of crystalline NaCl and KCl. **Physical Review**, v. 166, p. 599–606, 1968.

ROSS, G. W., POLLNAU, M., SMITH, P. G., CLARKSON, W. A., BRITTON, P. E., HANNA, D. C., Generation of high-power blue light in periodically poled LiNbO₃. **Optics Letters**, v. 23, p. 171–173, 1998.

SCHMIDT, R. V., KAMINOW, I.P., Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃. **Applied Physics Letters**, v. 25, p. 458–460, 1974.
SEITZ, F

SEITZ, F., Color centers in alkali halide crystals. II. **Reviews of Modern Physics**, v. 26, p.7–94, 1954.

SHAH, M. L., Optical waveguides in LiNbO₃ by ion exchange technique. **Applied Physics Letters**, v. 26, p. 652–653, 1975.

SÖCHTIG, J., GROB, R., BAUMANN, I., SOHLER, W., SCHUTZ, H., WIDMER, R., DBR waveguide laser in erbium-diffusion- doped LiNbO₃. **Electronics Letters**, v. 31, p. 551–552, 1995.

SOHLER, W.; DAS, B. K.; DEY, D.; REZA, S.; SUCHE, H., Erbium-Doped Lithium Niobate Waveguide Lasers. **IEICE TRANS. ELECTRON**, v. E88-C, p. 990–997, 2005.

SOMEKH, S., GARMIRE, E., YARIV, A., GARVIN, H. L., HUNSPERGER, R. G., Channel optical waveguide directional couplers. **Applied Physics Letters**, v. 22, p. 46–47, 1973.

SONNENFELD, P., The color of rock salt—A review. **Sedimentary Geology**, v. 94, p. 267–276, 1995.

SVALGAARD, M., KRISTENSEN, M., Directly UV written silica-on-silicon planar waveguides with low insertion loss. **Electronics Letters**, v. 33, p. 861–863, 1997.

THOMSON, R. R.; CAMPBELL, S.; BLEWETT, I. J.; KAR, A. K.; REID, D. T., Optical Waveguide Fabrication in Z-Cut Lithium Niobate (LiNbO₃) Using Femtosecond Pulses in the Low Repetition Rate Regime. **Applied Physics Letters**, v. 88, p. 111109-1-111109-3, 2006.

ULRICH, R., WEBER, H. P., Solution-deposited thin films as passive and active light-guides. **Applied optics**, v. 11, p. 428–434, 1972.

WEBJORN, J., LAURELL, F., ARVIDSSON, G., Blue Light Generated by Frequency Doubling of Laser Diode Light in a Lithium Niobate Channel Waveguide. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 1, p. 316–318, 1989.

WEIS, R. S.; GAYLORD, T. K., Lithium Niobate: Summary of Physical Properties and Crystal Structure. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 37, p. 191-203, 1985.

WOEHL Jr., G., **Construção de um Laser de Centro de Cor para Aplicações em Espectroscopia**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Física Básica) – Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, 1986.

WOOD, V. E.; HARTMAN, N. F.; AUSTIN, A. E.; VERBER, C. M., Stoichiometry dependence of lithium outdiffusion in LiNbO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 2, p. 1118–1120, 1981.

WOOTEN, E. L.; KISSA, K. M.; YI-YAN, A.; MURPHY, E. J.; LAFAW, D. A.; HALLEMEIER, P. F.; MAACK, D.; ATTANASIO, D. V.; FRITZ, D. J.; MCBRIEN, G. J.; BOSSI, D., A Review of Lithium Niobate Modulators for Fiber-Optic Communications Systems. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics** v. 6, p. 69-82, 2000.

YIM, Y.-S., SHIN, S.-Y., Lithium niobate integrated-optic voltage sensor with variable sensing ranges. **Optics Communications**, v. 152(July), p. 225–228, 1998.

ZACHARIASEN, W. H.: Untersuchungen zur Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 . Skrifter otg. Norske Videnskaps-Akademi Oslo, 1. Math.- Naturv. Klasse. n.4, 165 p., 1928.

ZAITSEV, B. D., KUZNETSOVA, I. E., SHIKHABUDINOV, A. M., IGNATOV, O. V., GULIY, O. I., Biological sensor based on a lateral electric field-excited resonator. **IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control**, v. 59, p. 963–969, 2012.

ZALTRON, A., BETTELLA, G., POZZA, G., ZAMBONI, R., CIAMPOLILLO, M., ARGIOLAS, N., SADA, C., KROESEN, S., ESSELING, M., DENZ, C., Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications. **Proc. of SPIE**, v. 9506, p. 950608–1–950608–10, 2015.

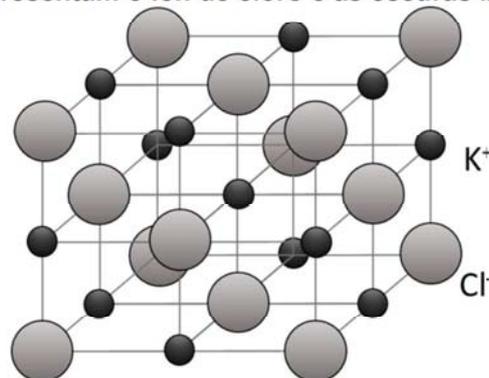
ZHANG, H., EATON, S. M., HERMAN, P. R., Low-loss Type II waveguide writing in fused silica with single picosecond laser pulses. **Optics express**, v. 14, p. 4826–4834, 2006.

APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURAS EM CRISTAIS DE KCl

Os materiais que fazem parte da família dos halogenetos alcalinos também são utilizados na confecção de dispositivos óticos, principalmente para geração de ação laser pulsados, devido a centros de cor induzidos no material (BJORKLUND; MOLLENAUER; TOMLINSON, 1976; MOLLENAUER, 1977; BALDACCHINI, 2002). Esses cristais são transparentes para a maior parte do espectro ultravioleta e visível transmitido pelo ar, mas, eventualmente, se tornam opacos em porções do infravermelho. Em contraste, semicondutores monoatômicos transmitem bem no infravermelho e são opacos no visível e no ultravioleta.

Em relação ao cristal de cloreto de potássio (KCl), este possui estrutura cúbica como todo halogeneto alcalino. A rede de Bravais é cúbica de face centrada com a base formada por um átomo de potássio e um de cloro, conforme representado na Figura A 1 a distância entre dois átomos de cloro é de 6,29 Å (KITTEL, 2005). O KCl possui banda de energia proibida de $(8,69 \pm 0,07)$ eV, sendo transparente na região do infravermelho ao ultravioleta (ROESSLER, 1968).

Figura A 1 – Posições dos átomos de Cloro e Potássio na estrutura do cristal de KCl. As esferas claras maiores representam o íon de cloro e as escuras menores os íons de potássio.



Fonte: Kittel (2005).

É essencialmente incolor em seu estado primitivo, mas pode adquirir novas colorações pela introdução de impurezas em sua estrutura ou por exposição à radiação (SONNENFELD, 1994). Segundo Seitz (1954), desde os anos 30, o estudo de centros de cor a partir destas matrizes cristalinas está sendo desenvolvido para aplicações em dispositivos óticos. O centro de cor mais fundamental em halogenetos alcalinos é o centro F. Ele consiste em um elétron ligado a uma carga efetiva positiva

e a uma vacância negativa. Esses centros podem ser formados tanto pela adição de um excesso estequiométrico de metais alcalinos quanto por exposição a intensa radiação ionizante. Se um dos íons metálicos que imediatamente cercam a vacância for estranho, como Na^+ ou Li^+ , tem-se um centro F_A . O do tipo I tem ciclo de decaimento após a excitação ótica em quatro níveis, ou seja, possui um estágio de relaxação não-radiativo, assim como o centro F comum e por este motivo não são adequados para ação a laser. Os centros do tipo II relaxam para uma configuração de poço duplo após a excitação ótica, tornando-se adequados para a ação de laser sintonizável (MOLLENAUER; OLSON, 1975).

Outro centro altamente adequado para a ação do laser é o F_2^+ . Este centro é composto por um único elétron compartilhado por duas vacâncias adjacentes. Os centros $F_B(\text{II})$ também podem ser considerados para ação laser, eles são bastante semelhantes aos F_A , exceto pelo fato de envolverem dois íons metálicos estranhos, em vez de um. Esses centros são obtidos em quantidades substanciais quando a concentração de dopante representa pelo menos vários por cento de todos os íons metálicos (MOLLENAUER; OLSON, 1975).

A formação de centro de cor por adição de dopantes oferece algumas vantagens, como estabilidade, padrão de bandas de absorção simples e correntes eletrônicas internas (SEITZ, 1954).

Fritz e Menke (1965) criaram um laser a partir de um cristal de KCl dopado com Li. Esta dopagem formou os centros de cor F_A , defeitos de natureza atômica que geraram bandas de absorção ótica na região de transparência do cristal. Em 1974, Mollenauer e Olson continuaram o trabalho de Fritz e Menke e estudaram os processos de formação laser do KCl:Li utilizando resfriamento por nitrogênio líquido. Em 1975, demonstraram um laser sintonizável com faixa de 0,9 a 3,3 μm utilizando centros $F_A(\text{II})$, $F_B(\text{II})$ e F_2^+ . Neste caso, foram utilizados cristais de KCl:Li, RbCl:Li, KF:Li e KF:Na (MOLLENAUER; OLSON, 1975).

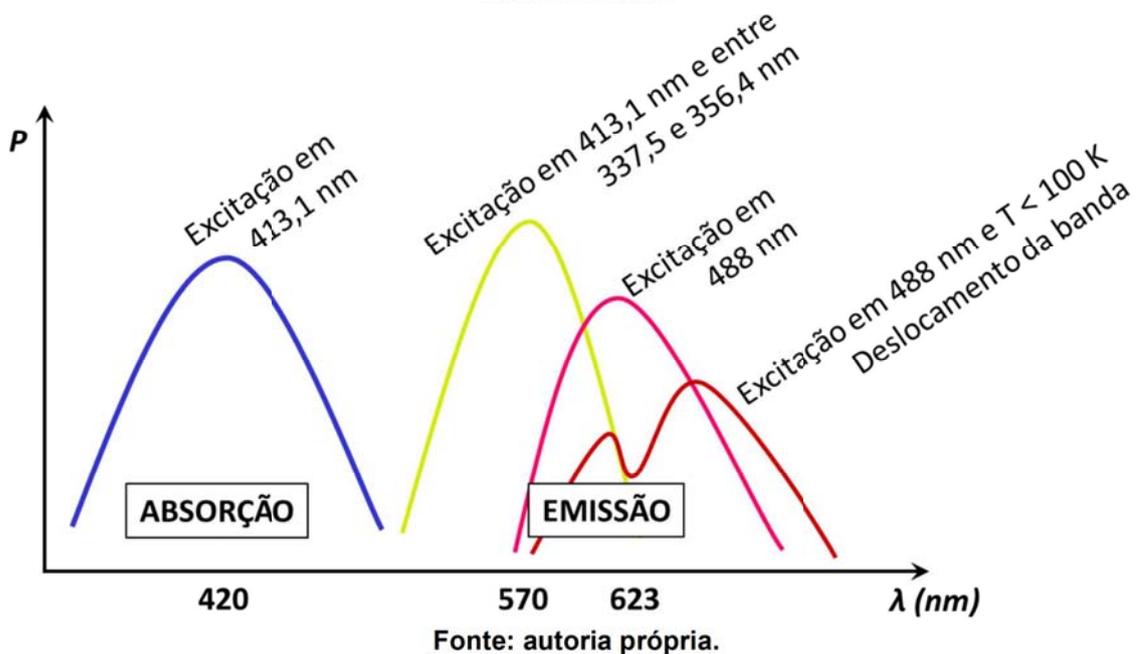
No entanto a técnica de indução de centros de cor por radiação ionizante se torna versátil por poder ser realizada a qualquer temperatura. A fonte de radiação pode ser a luz UV, raios-X, raios gama, prótons e elétrons (WOEHL Jr., 1986).

Yang e Luty (1983) realizaram pela primeira vez a fluorescência vibracional de um sólido iônico com longo tempo de vida gerando defeitos de centros F em um cristal de KCl com impurezas de CN^- . Defeitos moleculares criados na estrutura cristalina, excitaram o modo vibracional e o processo de decaimento emitiu

fluorescência vibracional. Também observaram que o bombeamento ótico dos defeitos eletrônicos (centros de cor) para estados excitados, transferem energia para os modos vibracionais dos defeitos moleculares.

A presença de dopantes ainda altera as características óticas de absorção e emissão do cristal de KCl. Para cristais de $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{CN}^-$, conforme representação da Figura A 2, surge uma banda larga de absorção em torno de 420 nm em temperatura ambiente devido a interação de íons de Yb^{2+} e CN^- (MULLER, 1994).

Figura A 2 – Representação das bandas de absorção e emissão características do cristal de $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{CN}^-$.



Para a emissão também aparece uma banda decorrente das novas linhas de energia que possibilitam a formação de uma nova banda de absorção. Para excitação no UV (entre 337,5 e 356,4 nm) e em 413,1 nm surge uma banda de emissão centrada em 570 nm em temperatura ambiente. Para excitação em 488 nm surge uma banda de emissão em temperatura ambiente centrada em 623 nm. Esta nova banda é devido a interações dos íons de Yb^{2+} e CN^- que não ocorre para íons isolados de Yb^{2+} . Para temperaturas mais baixas (100K) e excitação em 488 nm ocorre o deslocamento dessa banda para maiores comprimentos de onda, com uma certa variação na forma e intensidade da banda. O fato da banda de emissão não ser gaussiana, sofrer deslocamentos com a variação da temperatura e comprimento de onda de excitação, sugere que ela é formada pela composição de várias bandas resultantes das transições de diferentes defeitos. A eficiência quântica dessa nova banda de emissão

não permanece constante o que indica a possibilidade de processos de relaxação não radiativas no processo de transferência de energia que envolve esses íons dopantes (MULLER, 1994).

Estrutura ótica gravada em KCl usando laser

A rede de Bragg, de forma simplificada, consiste de estruturas periódicas de modulação do índice de refração produzidas no núcleo de um guia de onda, ao longo do seu comprimento. Um feixe de luz guiado pelo núcleo do guia será difratado por cada plano da rede e as frequências, que satisfazem à condição de Bragg, contribuem construtivamente na direção contra-propagante, formando uma banda de reflexão com comprimento de onda central específico que relaciona o período da rede e o índice de refração efetivo do núcleo do guia (OTHONOS, 1997). As redes de Bragg possuem um tamanho delimitado, na ordem de μm enquanto que o guia de onda de Bragg apresenta um padrão de modulação de índice de refração ao longo de todo o guia.

Uma técnica eficaz e facilmente aplicada na produção de redes de Bragg é a técnica interferométrica baseada na iluminação direta de uma máscara de fase (OTHONOS, 1997).

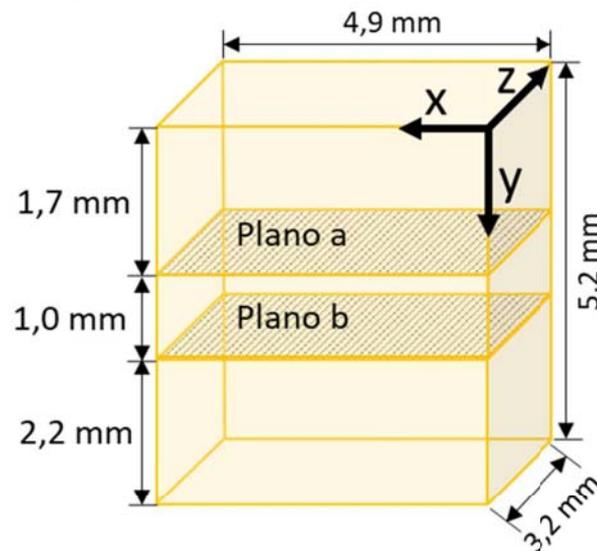
O período espacial da modulação de índice de refração causado pela interferência dos feixes difratados define o período espacial da rede de Bragg. O comprimento de onda de ressonância da rede de Bragg está relacionado ao comprimento de onda da radiação incidente e ao ângulo de difração dos feixes (OTHONOS; KALLI, 1999).

Na técnica de gravação de uma rede de Bragg pelo método ponto a ponto o substrato é exposto a uma sequência de pulsos, sobrepostos ou não, enquanto o substrato se move em relação ao feixe. Para gravar um guia de Bragg de primeira ordem, deve-se relacionar a velocidade de translação da amostra em relação ao feixe com a taxa de repetição do laser pulsado (ZHANG; EATON; HERMAN, 2006).

O cristal de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{CN}^-$ analisado tem dopagem nominal de 1% de KCN e 0,5% de YbCl_3 . A amostra foi polida manualmente com pó de alumina com granulometria de 1 μm sobre flanela e suas dimensões finais foram de 5,2 X 4,9 X

3,2 mm³. A estrutura foi gravada utilizando o método de exposição a um padrão de difração causado por uma máscara de fase em 460 nm iluminada por um laser de Nd:YAG (New Wave Research, Tempest) em 266 nm para se obter uma banda de reflexão em 723 nm. Duas exposições foram realizadas na amostra com diferentes velocidades de deslocamento da amostra em relação ao feixe de laser, pois a máscara de fase possui largura na ordem de micrometros e a amostra possui 5,2 mm. A posição dos dois planos gerados da exposição estão indicados na Figura A 3. O primeiro plano (a na Figura A 3) foi gravado com velocidade de deslocamento de 0,002 mm/s e o segundo plano (b na Figura A 3) com 0,006 mm/s.

Figura A 3 – Esquema da posição dos planos a e b gravados em KCl.



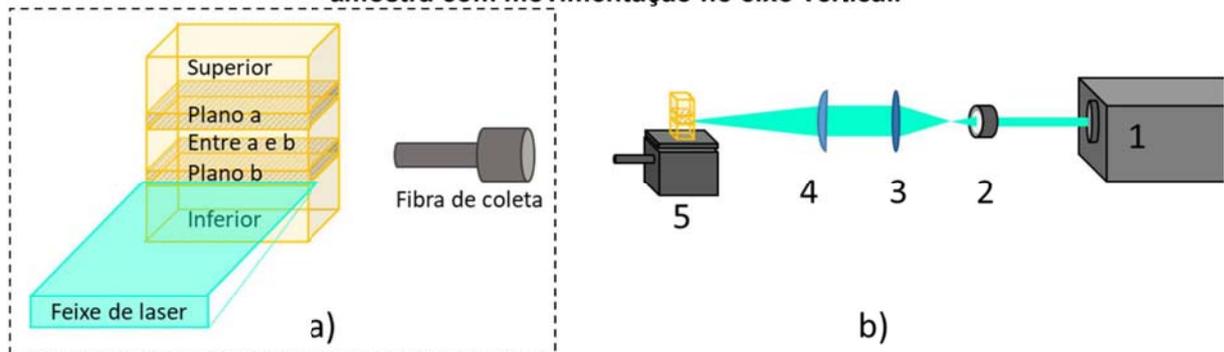
Fonte: autoria própria.

Metodologia de caracterização das estruturas óticas gravadas em KCl

A amostra foi observada com um microscópio ótico (Coleman N120t) com câmera acoplada e também por um microscópio confocal (Olympus FV1000) com o qual foram coletadas imagens de fluorescência do cristal entre 505 e 605 nm para excitação em 405 nm e entre 560 e 660 nm para excitação em 488 nm. A fluorescência das estruturas gravadas foi observada entre 655 e 755 nm para excitação em 488 nm.

As bandas de emissão do cristal e das modificações produzidas no seu interior foram obtidas utilizando um espectrômetro (Ocean Optics, HR4000) entre 190 e 1100 nm com fibras de coleta com abertura de 100 e 1000 μm ligado a um computador pessoal para coleta e processamento dos dados. A excitação do cristal foi em 488 nm utilizando para isto um laser de Argônio (Coherent, Innova 70C). A montagem experimental está descrita na Figura A 4.

Figura A 4 – Esquema da montagem experimental para obtenção do espectro de emissão do cristal de KCl. a) visualização do feixe de laser plano incidindo sobre a amostra alinhado com a fibra de coleta. As diferentes regiões analisadas do cristal então indicadas: superior ao plano A, plano A, entre os planos A e B, plano B e inferior ao plano B. b) Componentes da montagem: 1 – Laser de Ar, 2 e 3 – expansor de feixe, 4 – lente cilíndrica, 5 – suporte de amostra com movimentação no eixo vertical.



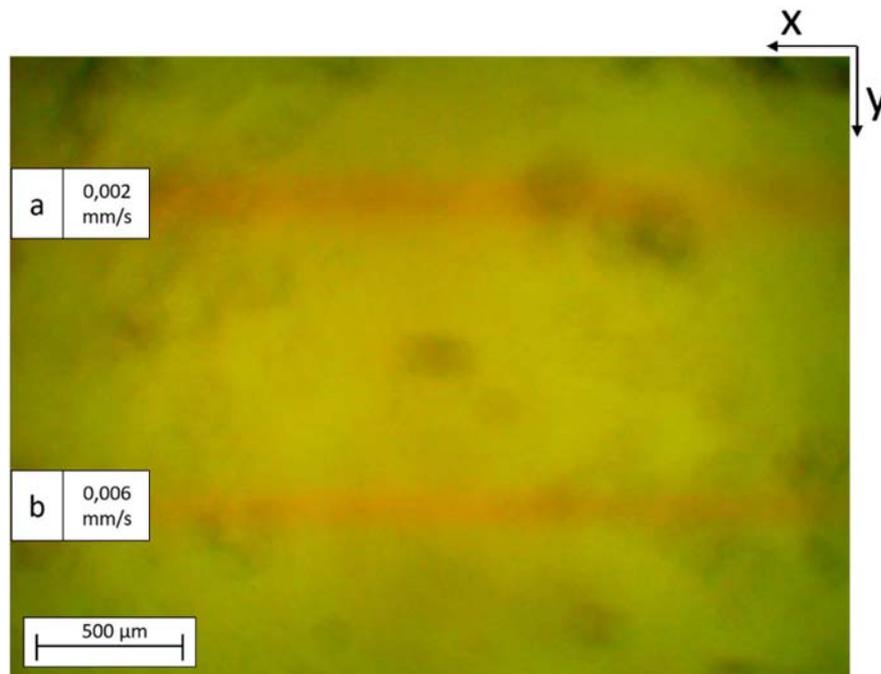
Fonte: autoria própria.

Para que fosse possível coletar e comparar a emissão das regiões da amostra que sofreram alteração estrutural com aquelas que não foram alteradas, o feixe de laser de Ar (1 na Figura A 4-b) foi expandido e colimado pelas lentes 2 e 3 (Figura A 4-b). O feixe colimado foi direcionado a uma lente cilíndrica (4 na Figura A 4-b) sendo focalizado sobre a amostra, como indicado na Figura A 4-a. A fibra utilizada para coletar o sinal emitido pelo cristal foi posicionada lateralmente a amostra alinhada com o feixe laser. A amostra foi posicionada sobre um suporte com movimentação no eixo vertical para permitir a excitação de diferentes planos da amostra com o feixe do laser e a coleta da banda de emissão da região de interesse. Com essa configuração foram medidas as emissões das diferentes regiões da amostra: da não modificada superior ao plano A, do plano A, entre os planos modificados A e B, do plano B e região não modificada inferior ao plano B.

Estruturas gravadas em KCl

A inspeção do cristal em microscópio ótico de transmissão mostrou a região dos planos gravados no cristal de cloreto de potássio (Figura A 5). Pode-se observar pelo distanciamento entre as linhas horizontais avermelhadas, que se trata das modificações induzidas pelo laser, pois elas possuem distanciamento de aproximadamente 1,0 mm. O plano (a) gravado com a velocidade de deslocamento da amostra mais baixa (0,002 mm/s) exibe uma secção transversal com largura no eixo y de aproximadamente 135 μm , já o plano gravado com a velocidade mais alta (0,006 mm/s) possui secção transversal com largura no eixo y de aproximadamente 110 μm . Isto era esperado já que para uma velocidade de translação menor o laser atua por mais tempo sobre uma mesma região, causando uma alteração maior. No entanto a morfologia das estruturas não ficou tão nítida, não sendo possível observar a formação de uma estrutura modulada periodicamente.

Figura A 5 – Imagem obtida através da microscopia ótica dos planos (a) e (b) da amostra de $\text{KCl}:\text{Yb}^{2+}:\text{Cn}^-$.

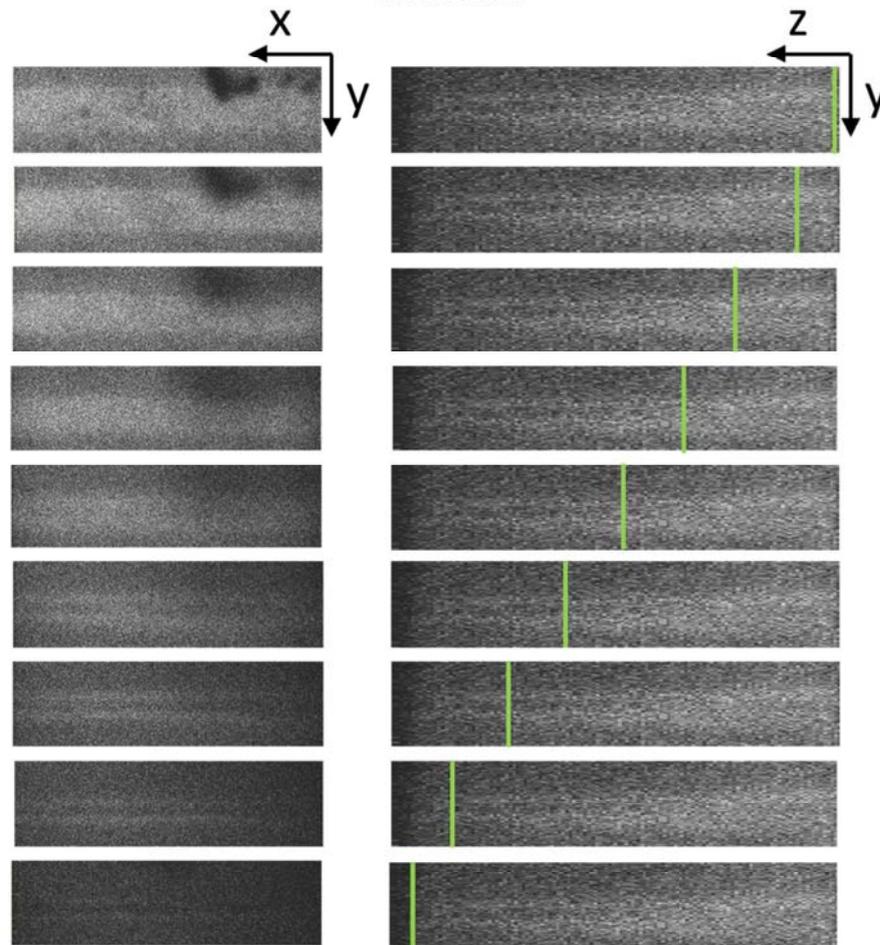


Fonte: autoria própria.

Visualizando as imagens de uma região de aproximadamente 2 mm de largura dos planos coletados pelo microscópio ótico confocal com excitação em 488 nm e filtro de 655 a 755 nm para a fluorescência para o plano (a) na Figura A 6 e para o (b) na

Figura A 7, foi possível observar o comportamento da morfologia dos planos gravados ao longo de toda a sua extensão. As imagens da coluna da esquerda são da visão através da face xy e a coluna da direita mostra a lateral no plano yz , em que a linha verde indica a profundidade (no eixo z) na qual a imagem da esquerda foi tomada.

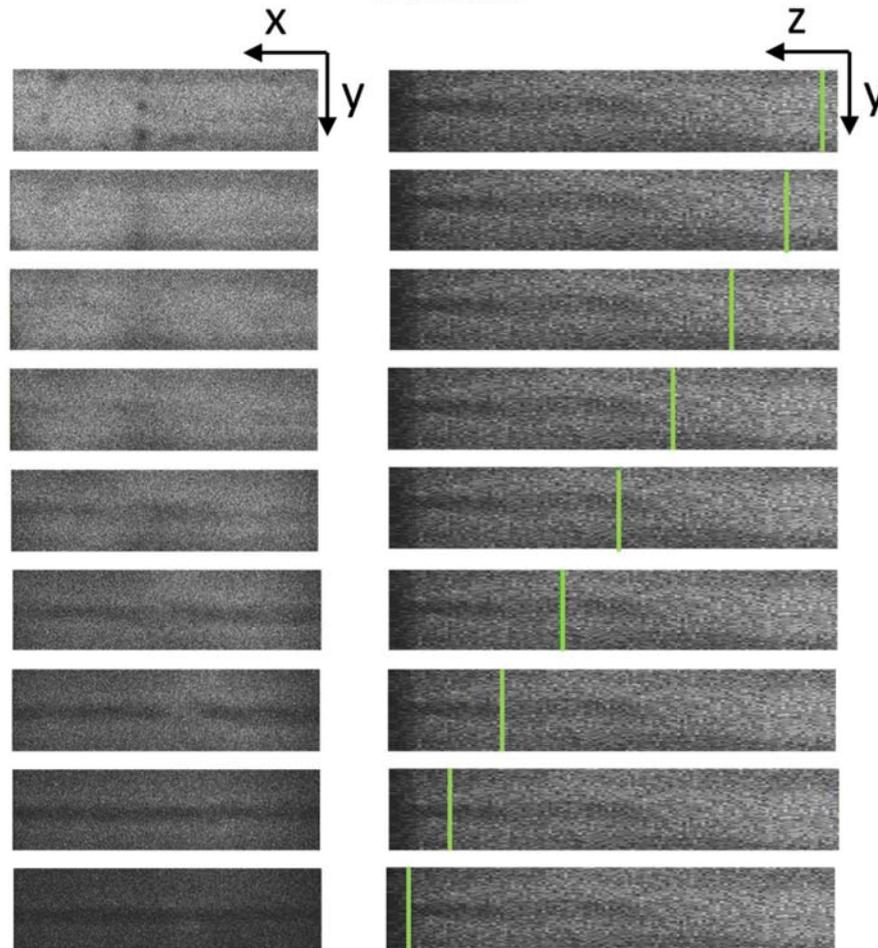
Figura A 6 – Imagem obtida através da microscopia confocal do plano (a) da amostra de $KCl:Yb^{2+}:Cn^-$ para emissão na região entre 655 e 755 nm. A coluna da esquerda está no plano xy e da direita no plano yz e a linha verde indica a profundidade em z no qual a imagem em xy foi tomada.



Fonte: autoria própria.

As imagens mostram que o plano gravado possui uma bifurcação ao longo da sua profundidade no eixo z . Mas, assim como na inspeção com microscópio óptico, não foi observada a formação de uma estrutura com modulação periódica ao longo do eixo x . O plano (b) também observado por microscopia confocal (Figura A 7) e mostrou morfologia semelhante ao plano (a).

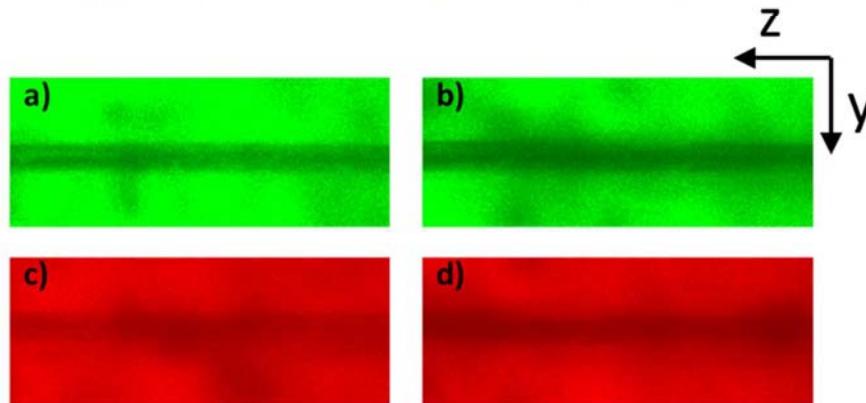
Figura A 7 – Imagem obtida através da microscopia confocal da estrutura (b) da amostra de $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{Cn}^-$ para emissão na região entre 655 e 755 nm. A coluna da esquerda está no plano xy e da direita no plano yz e a linha verde indica a profundidade em z no qual a imagem em xy foi tomada.



Fonte: autoria própria.

A fluorescência do cristal como um todo foi observada para verificar se as estruturas gravadas possuem uma emissão diferente da matriz. A imagem da Figura A 8 mostra a fluorescência do cristal em relação ao Plano a e b na região de 505 a 605 nm (a e b na Figura A 8), para excitação em 405 nm e na região de 560 a 660 nm (c e d na Figura A 8), para excitação em 488 nm. Nesse caso os planos gravados permaneceram escuros enquanto o cristal emitiu nessas duas regiões. Assim, as regiões em que não houve alteração na estrutura do cristal pela ação do laser apresentam uma emissão diferenciada com relação àquela das regiões alteradas. Foi observada somente a fluorescência dos planos gravados na região de 655 a 755 nm para este sistema de medição.

Figura A 8 – Imagem obtida através da microscopia confocal da amostra de $\text{KCl:Yb}^{2+}:\text{Cn}^-$ para fluorescência do cristal em relação ao plano (a) e (b) na região de a) e b) 505 a 605 nm em 405 nm e de c) e d) 560 a 660 nm para excitação em 488 nm.

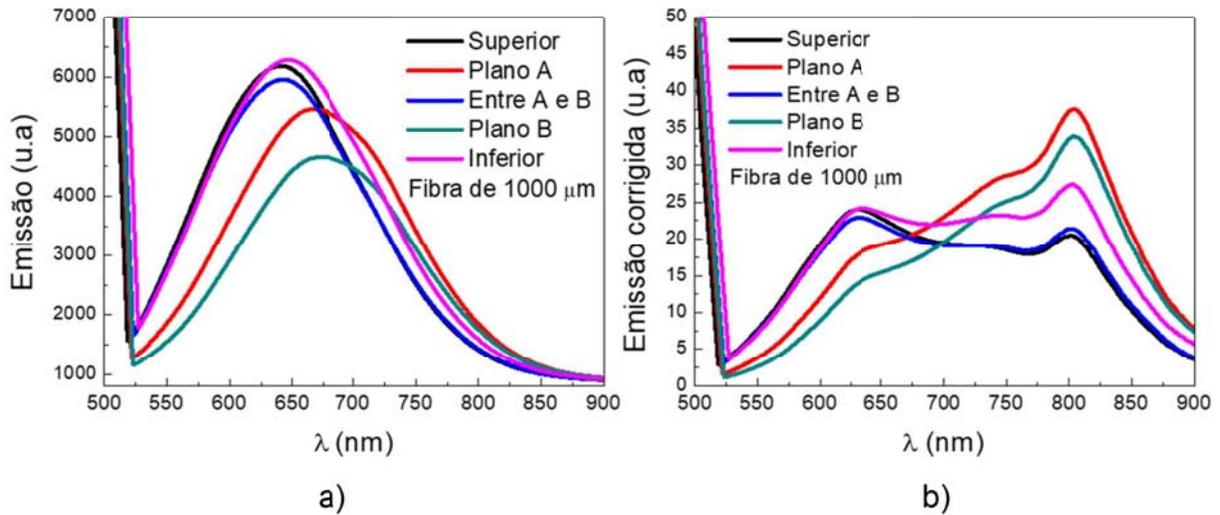


Fonte: autoria própria.

As bandas de emissão em diferentes regiões do cristal ao longo do eixo y foram tomadas pelo método experimental conforme explicação da Figura A 4-b). Essas bandas, demonstram novamente a diferença entre as emissões das regiões expostas e não expostas ao feixe de laser. A Figura A 9 mostra as bandas da emissão coletadas por uma fibra com diâmetro do núcleo de $1000 \mu\text{m}$ (Figura A 9-a) e a emissão corrigida pela sensibilidade do sensor (Figura A 9-b) entre 500 e 900 nm nas mesmas condições de excitação e coleta do sinal das diferentes regiões da amostra.

Os resultados concordam com Muller (1994), que demonstra uma banda de emissão, formada por mais de um perfil gaussiano, nesta região para este material quando excitado em 488 nm. Neste caso, a irradiação do cristal por feixe de laser no UV em uma região determinada, causou um deslocamento das bandas de emissão desse sinal composto para maiores comprimentos de onda (Figura A 9-b) favorecendo um relaxamento não-radiativo nos comprimentos de onda menores.

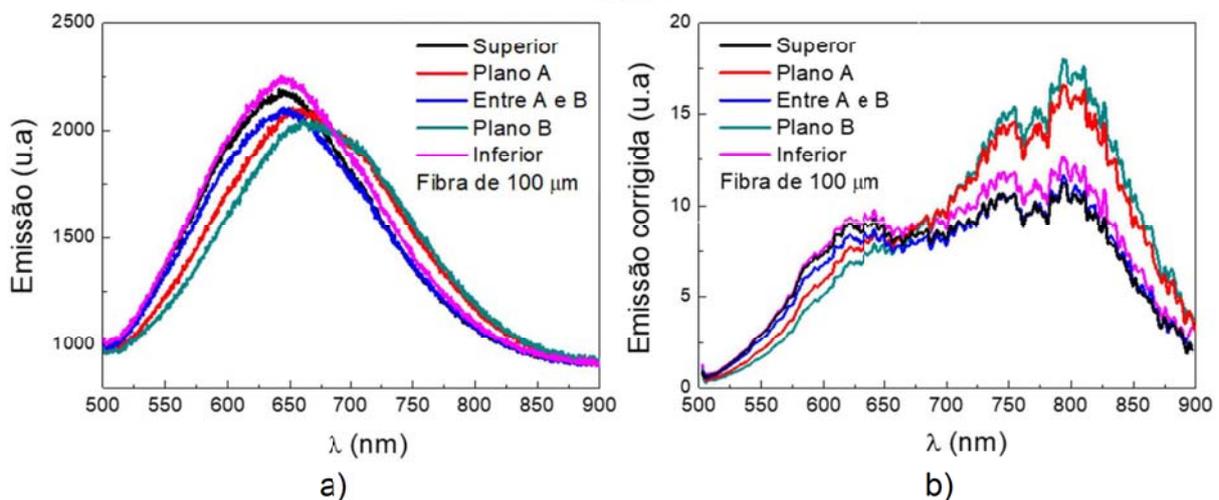
Figura A 9 – Bandas de (a) emissão e (b) emissão corrigida pela sensibilidade do sensor entre 500 e 900 nm para excitação das diferentes regiões da amostra em 488 nm e fibra de coleta de 1000 μm .



Fonte: autoria própria.

Para fibra de coleta com menor abertura (100 μm) a Figura A 10 mostra que os resultados permanecem com o mesmo comportamento apesar do aumento na sensibilidade do sistema.

Figura A 10 – Bandas de (a) emissão e (b) emissão corrigida pela sensibilidade do sensor entre 500 e 900 nm para excitação das diferentes regiões da amostra em 488 nm e fibra de coleta de 100 μm .



Fonte: autoria própria.

As mudanças nas formas das bandas de emissão nos planos expostos a luz UV indicam que as alterações induzidas no cristal são devidas a alterações nos centros de cor existentes no cristal de cloreto de potássio associados com a co-dopagem do cristal com itérbio e cianeto. A iluminação com o laser altera os centros

de defeito sem destruí-los permitindo que a banda de emissão associada ao acoplamento entre os dopantes ainda seja observada ou que novos centros F tenham sido criados por radiação.

Portanto, através das imagens obtidas por microscopia ótica e confocal não foi possível identificar a formação de uma estrutura modulada periodicamente. Mas foi observada a emissão na região de 655 a 755 nm nas regiões expostas ao laser, diferente da matriz do cristal que possui emissão na região de 560 a 660 nm.

Através da espectroscopia realizada nas regiões modificadas e não modificadas do cristal foi comprovada a diferença de bandas de emissão. A emissão devido a interação dos íons Yb^{2+} e Cn^- centrada em 650 nm se modifica nas regiões afetadas pela exposição ao feixe de laser evidenciando a alteração de centros de cor no cristal e a criação de novos centros.