UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JULIANA MARA PINTO DE ALMEIDA

Propriedades ópticas não lineares e microestruturação em
vidros boratos com laser de femtossegundos

SÃO CARLOS
2012

JULIANA MARA PINTO DE ALMEIDA

Propriedades ópticas não lineares e microestruturação em
vidros boratos com laser de femtossegundos

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração:

Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação dos Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça.

SÃO CARLOS

2012

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Almeida, Juliana Mara Pinto de
A447p Propriedades ópticas não lineares e microestruturação
em vidros boratos com laser de femtossegundos. Juliana Mara Pinto
de Almeida ; orientador Cleber Renato Mendonça. -- São Carlos,
2012.

Dissertação (Mestrado-Programa de Pós-Graduação de
Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação dos
Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de
Física de São Carlos e Instituto de Química de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2012.

1. Óptica não linear. 2. Microestruturação. 3. Laser
de femtossegundos. 4. Vidro borato. 5. Nanopartícula de cobre. I.
Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 01 de março de 2012.

Juliana Mara Pinto de Almeida

Dedico este trabalho à minha mãe Regina, meu irmão José Mario e aos meus avós, Tereza e Mário.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao meu orientador, professor Dr. Cleber Renato Mendonça, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelos ensinamentos, paciência e por estar sempre disposto a ajudar. Sua orientação e exemplo foram valiosos.

Ao professor Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela importante orientação durante os anos de iniciação científica, por permitir que eu utilizasse os laboratórios do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) para a preparação e caracterização das amostras, e pelas discussões sobre o trabalho.

Ao pesquisador Dr. Leonardo De Boni, que acompanhou toda a fase inicial do meu aprendizado, ensinando como utilizar o laser, efetuar as medidas de varredura-z e analisar os resultados. Obrigada pela paciência e colaboração.

Agradeço o apoio da equipe do Grupo de Fotônica, ao secretário Daniel Pereira, aos professores Dr. Lino Misoguti e Dr. Sérgio Carlos Zílio, e em especial aos técnicos André Romero, que me auxiliou na utilização dos equipamentos do laboratório, e Dr. Marcos Roberto Cardoso, pela ajuda com o dispositivo de microfabricação e pelas discussões sobre o trabalho.

Agradeço também a equipe de pesquisadores e técnicos do CCMC, pelo auxílio na preparação e caracterização das amostras: Dra. Maria I. B. Bernandi, Dr. Marcello Andreetta, Cássio Domenicucci, Geraldo Frigo e Luís Caraschi.

Ao professor Dr. Jesiel F. Carvalho pela medida de MEV, e ao pesquisador Dr. Waldir Avansi e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela medida de MET.

Aos meus amigos do Grupo de Fotônica, Emerson Barbano, Jonathas Siqueira, Paulo Henrique Ferreira, Marcelo Vivas, Adriano Otuka, Renato Martins, Ruben Fonseca, Vinicius Tribuzi, Gustavo Almeida, Bruno Callegaro, Anderson Oliveira, André Orlandi, Oriana Salas, Regina Alves e Natalia, pelo apoio, convivência e diversão. Agradeço também aos antigos amigos do CCMC, Eduardo Antonelli, José Ezequiel de Sousa, Seila Rojas e Ariane Baffa.

Não poderia deixar de agradecer às minhas companheiras de república, Suzan Aline e Karina Matugi, por dividirem comigo não apenas o lar, mas também toda a experiência da vida universitária.

Agradeço à minha família, em especial à minha mãe, Regina De Grande, por incentivar e possibilitar a realização da minha graduação.

A CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

ALMEIDA, J. M. P. **Propriedades ópticas não lineares e microestruturação em vidros boratos com laser de femtossegundos**. 2012. 83p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

Pulsos ultracurtos de laser vêm sendo usados tanto para estudar e desenvolver processos ópticos não lineares em materiais, quanto para o seu processamento visando as mais diversas aplicações tecnológicas. Neste trabalho, estas duas áreas (estudos de não linearidades e processamento de materiais) foram exploradas em distintas amostras vítreas. Primeiramente, investigamos o espectro das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de vidros oxifluoroboratos de chumbo ($50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$) em função da variação da composição. Os espectros não lineares foram determinados na região do visível e infravermelho próximo pela técnica de varredura-z, utilizando um sistema laser de Ti:safira (775 nm, 150 fs, 1 kHz) juntamente com um amplificador óptico paramétrico (470 a 2000 nm). Os resultados revelaram que a formação de oxigênios não ligantes favorece a resposta óptica não linear do material; o vidro com $x = 50$ apresentou as maiores não linearidades de terceira ordem, com índice de refração não linear de aproximadamente $4,7 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ para comprimentos de onda entre 470 a 1550 nm, e coeficiente de absorção de dois fótons da ordem de 1 cm/GW, na região de engrandecimento de ressonância. Estes resultados, associados com a análise do fator de mérito e medidas de limitação óptica, sugerem que esses vidros têm potencialidades para aplicações em limitadores de potência e chaves puramente ópticas. Com relação ao processamento de materiais, utilizamos a técnica de microestruturação com laser de femtossegundos para produzir microestruturas em vidros borato de chumbo e borosilicatos. Foi possível obter linhas na superfície destes materiais, cuja largura pode ser controlada no intervalo de 3 a 35 μm pela alteração das condições de focalização, energia e velocidade de varredura do feixe. Ainda, através da irradiação com pulsos de femtossegundos foi possível produzir nanopartículas de cobre, cujo tamanho está em torno de 15 nm, tanto no volume quanto na superfície de um vidro borosilicato. Observamos que existe uma combinação ótima entre a velocidade de varredura do laser e a temperatura de tratamento térmico que permite a formação dessas nanopartículas apenas nas regiões irradiadas.

Palavras chaves: Óptica não linear. Microestruturação. Laser de femtossegundos. Vidro borato. Nanopartícula de cobre.

ABSTRACT

ALMEIDA, J. M. P. **Nonlinear optical properties and femtosecond laser micromachining in borate glasses**. 2012. 83p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

Ultrashort laser pulses have been used to study and develop nonlinear optical processes in materials, as well as for their processing, aiming at several technological applications. In this work, both areas (study of optical nonlinearities and materials processing) were exploited for different glass materials. Initially, we have studied the third order nonlinear optical spectrum of lead oxifluoroborate glasses ($50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$) as a function of the composition. The optical nonlinearities were determined from the visible to the near infrared employing the Z-scan technique, using a Ti:sapphire laser system (775 nm, 150 fs, 1 kHz) and an optical parametric amplifier (470 a 2000 nm) as excitation sources. The results revealed that the formation of non-bridging oxygens favors the nonlinear optical properties of the material; the glass with $x = 50$ presents the higher third order nonlinearities, exhibiting a nonlinear index of refraction of about $4,7 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ at the range of 470 – 1550 nm, and a two-photon absorption coefficient of approximately 1 cm/GW at the resonant enhancement region. Figure of merit analysis and optical limiting measurements suggest that these glasses have potential for applications in optical limiting and all-optical switching. Regarding materials processing, we have used femtosecond laser micromachining to produce microstructures in lead borate and borosilicate glasses. We were able to produce lines with controlled widths, from 3 - 35 μm , on the surface of the glasses by changing the focus, speed and energy of the laser beam. Moreover, using femtosecond laser pulses we obtained copper nanoparticles on the surface as well as in the bulk of a borosilicate glass. We have observed that there is an optimal combination between scanning speed and annealing temperature to promote the formation of nanoparticles at the regions irradiated by the laser.

Keywords: Nonlinear optics. Micromachining. Femtosecond laser. Borate glass. Copper nanoparticle.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Representação bidimensional: a) arranjo cristalino e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto (25).....	23
Figura 1.2: Comportamento do volume específico em função da temperatura de um vidro (curva azul) e de um material cristalino (curva vermelha), baseada na ref. (26).....	24
Figura 1.3: Fluxograma do processo de preparação das amostras vítreas.	27
Figura 1.4: Fotografia das amostras BPP50 e BMZ, como preparadas.	28
Figura 2.1: Efeitos óticos não lineares de terceira ordem, a) GTH e b) A2F.....	31
Figura 2.2: Representação do efeito de autofocalização. O feixe Gaussiano induz um perfil de índice de refração no material que depende da distribuição radial da intensidade.....	32
Figura 2.4: Varredura-Z absorptiva. A remoção da abertura elimina a sensibilidade da técnica a efeitos refrativos permitindo a caracterização da absorção não-linear (45).	36
Figura 2.5: Montagem experimental utilizada na determinação do coeficiente de A2F (varredura-Z absorptiva) (46).	38
Figura 2.6: Assinatura-z (a) absorptiva e (b) refrativa medidas em 700 nm, para a amostra do sistema $50BO_{1,5} - (50-x)PbF_2 - xPbO$, com $x = 50$	40
Figura 2.7: Espectro de absorção linear (esquerda) e não linear (direita) dos vidros $50BO_{1,5} - (50-x)PbF_2 - xPbO$, com $x = 25, 35, 50$	40
Figura 2.8: Espectro do índice de refração não linear do vidro com $x = 50$ ($50BO_{1,5} - (50-x)PbF_2 - xPbO$).	42
Figura 2.9: Variação do coeficiente de A2F, β , (círculos) e do índice de refração não linear, γ , (quadrados) em função da energia do <i>gap</i> óptico das amostras do sistema BPP. Os valores de γ representam a média de todo o espectro, e β é a média no intervalo de 500-550 nm.....	43
Figura 2.10: Fator de mérito para o vidro $50BO_{1,5} - (50-x)PbF_2 - xPbO$ com $x = 50$ no intervalo de 450-800 nm.....	44
Figura 2.11: Curvas de limitação óptica para o sistema vítreo $50BO_{1,5} - (50-x)PbF_2 - xPbO$ (símbolos fechados) com $x = 25$ (a), 35 (b) e 50 (c), e sílica fundida (círculos abertos), em 650 nm. As linhas sólidas representam o ajuste teórico considerando o efeito de A2F, e as linhas pontilhadas são o efeitos de A2F +A3F.	45
Figura 3.1: Representação da interação da luz com a matéria em regime de baixa (a) e levada (b) intensidade. A ruptura óptica ocorre no regime de altas intensidades levando a modificação permanente do material.	48
Figura 3.2: Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por: absorção linear (painel esquerdo) e absorção não linear. Absorção de multifótons (painel central) e ionização por avalanche (painel direito) (56).	49
Figura 3.3: Esquema simplificado do aparato experimental para microestruturação. Os elementos principais são o laser, o estágio de translação e lentes objetivas.	53
Figura 3.4: Fotografia do aparato experimental utilizada para a microestruturação das amostras vítreas.	54
Figura 3.5: Espectro de absorção linear das amostras BPP50, BMZ e BSi.	56
Figura 3.6: Curvas de DSC dos vidros BPP50, BMZ e BSi.	57
Figura 3.7: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BPP50, usando objetivas de NA= 0,65 e 0,25. Os símbolos representam os dados	

experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (:) 500 e (▼) 1000 $\mu\text{m/s}$. A linha contínua é o ajuste teórico.....	58
Figura 3.8: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BMZ, usando objetivas de NA= 0,65 e 0,25. Os símbolos representam os dados experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (:) 500 e (▼) 1000 $\mu\text{m/s}$. A linha contínua é o ajuste teórico.....	58
Figura 3.9: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BSi, usando objetivas de NA= 0,65 e 0,25. Os símbolos representam os dados experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (:) 500 e (▼) 1000 $\mu\text{m/s}$. A linha contínua é o ajuste teórico.....	58
Figura 3.10: Variação da largura do dano em função da velocidade de varredura do feixe utilizando objetivas de NA = 0,65 e 0,25, para a amostra BPP50. A Energia do pulso foi fixada em 4 μJ	60
Figura 3.11: Microscopia eletrônica de varredura e fotografia do vidro BPP50 na direção perpendicular ao feixe de laser com E = 3,5 μJ , NA =0,65 e v= 100 $\mu\text{m/s}$	60
Figura 4.1: a) Vidro BSi irradiado superficialmente (NA=0,25, E=258 μJ , v=1000 $\mu\text{m/s}$, d = 15 μm); b) após o tratamento térmico à 570 °C/1h.....	65
Figura 4.2: MEV da região irradiada após o tratamento térmico.	66
Figura 4.3: Espectro do coeficiente de absorção (K) em relação ao coeficiente de espalhamento (S) do vidro BSi como preparado (linha contínua) e após a irradiação com laser de fs e tratamento térmico (linha pontilhada).	67
Figura 4.4: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi como preparado (A) e das áreas irradiadas com 154 (C), 99 (D) e 34 μJ mW (E), usando NA=0,25, v = 1000 $\mu\text{m/s}$, d = 13 μm . A região B foi irradiada com energia do pulso igual a E=289 μJ e apresentou a propagação de trincas, por esse motivo o experimento foi interrompido.....	68
Figura 4.5: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi após irradiação no volume e tratamento térmico a 450°C/1h. A região A representa o vidro não irradiado e as regiões B, C, D e E foram irradiadas com energia do pulso de 289 μJ para 154 (C), 99 (D) e 34 μJ (E), respectivamente (NA=0,25, v = 1000 $\mu\text{m/s}$, d = 13 μm).	69
Figura 4.6: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi como preparado (região A) e após irradiação no volume com NA=0,65, d = 15 μm , v = 100 $\mu\text{m/s}$ e E =92 μJ (região B).	71
Figura 4.7: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi após a irradiação (NA=0,65, d = 15 μm , v = 100 $\mu\text{m/s}$ e E =92 μJ) e tratamento térmico a 600 °C/1h. A banda em 570 nm é devido a ressonância de plasma das nanopartículas.	71
Figura 4.8: Região do vidro BSi após a irradiação (NA=0,65, d = 15 μm , v = 100 $\mu\text{m/s}$ e E =92 μJ) e tratamento térmico (600 °C/1h), e imagens de MET, que demonstram a presença de nanopartículas de diâmetro de ~ 15 nm.	72
Figura 4.9: a) Fotografia da superfície superior e b) inferior do vidro após a irradiação (NA=0,65, v = 100 $\mu\text{m/s}$) e tratamento térmico em 600 °C/1h, usando d = 3 μm (região A) e d = 70 μm (região B). Propagação de trincas ocorre devido ao pequeno valor de d na região A.	74

SUMÁRIO

Introdução	17
Capítulo 1. Materiais vítreos	23
1.1 Vidros oxifluoroborato de chumbo e borosilicato dopado com cobre	25
1.2 Preparação das amostras.....	26
Capítulo 2. Não linearidades de terceira ordem de vidros oxifluoroborato de chumbo...	29
2.1 Introdução.....	29
2.2 Alguns conceitos de óptica não linear	30
2.2.1 A polarização de terceira ordem	31
2.3 Técnica de varredura-Z	33
2.3.1 Varredura-Z refrativa.....	34
2.3.2 Varredura-Z absorptiva	36
2.4 Metodologia	37
2.4.1 Aparato experimental da técnica de varredura-Z	37
2.4.2 Limitação óptica	38
2.5 Resultados e discussões.....	39
2.5.1 Índice de refração não linear e coeficiente de absorção de dois fótons do sistema vítreo BPP	39
2.5.2 Limitação óptica	44
2.6 Conclusões do capítulo	45
Capítulo 3. Microestruturação com laser de femtossegundos	47
3.1 Introdução.....	47
3.2 Fundamentação teórica.....	47
3.2.1 Mecanismos da modificação do material com pulsos de fs.....	49
3.2.2 Influência dos parâmetros experimentais na microestruturação	51
3.3 Metodologia	53

3.4 Resultados	55
3.5 Conclusões do capítulo	61
Capítulo 4. Produção de nanopartículas de Cu ⁰ pela irradiação com laser de femtossegundos	63
4.1 Introdução	63
4.2 Metodologia.....	64
4.3 Resultados e discussões	65
4.3.1 Microestruturação superficial.....	65
4.3.2 Microestruturação volumétrica.....	67
4.4 Conclusões do capítulo	75
Capítulo 5. Conclusões	77
Capítulo 6. Referências bibliográficas	79

Introdução

O laser tem sido um instrumento fundamental no processamento de materiais desde sua criação em 1960. As primeiras aplicações estavam voltadas para sua utilização como uma ferramenta de corte e soldagem, que tornaram a manufatura de materiais mais eficiente devido à velocidade e qualidade da produção (1). No entanto, a necessidade de se produzir dispositivos cada vez mais compactos levou ao desenvolvimento de novas técnicas para o processamento de materiais na escala micrométrica, na qual o laser também tem tido um papel essencial. A microfabricação ou microestruturação a laser é uma técnica que consiste na utilização do laser para a produção de estruturas com dimensões micrométricas (microestruturas) através da ablação ou modificação do material (2). Esta técnica tem possibilitado, por exemplo, produzir microengrenagens e microperfurações com diferentes aplicações na área da engenharia, física e medicina (3). Os lasers comumente utilizados para microfabricação incluem os sistemas de Nd:YAG, CO₂ e excimer, que operam no modo contínuo ou possuem larguras de pulso que vão de mili até nanossegundos. Embora existam inúmeras vantagens no uso destes lasers para a microfabricação, uma elevada resolução espacial não pode ser obtida por conta do intenso efeito térmico, que resulta na difusão de calor para fora da região irradiada. Como o comprimento de difusão é proporcional a raiz quadrada do tempo ($l_{th} \approx \sqrt{D t}$, onde D é a difusividade térmica), este comprimento deveria diminuir com a redução da duração do pulso. Com isso, os avanços na geração e amplificação de pulsos ultracurtos (≤ 1 ps) trouxeram novas perspectivas para as pesquisas no campo da óptica e no processamento de materiais (4, 5). Graças ao advento do laser de femtossegundos, foi possível estudar os fenômenos físicos que ocorrem em escalas de tempo muito curtas e ampliar as aplicações da microfabricação para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Devido a sua curta duração temporal, os pulsos de femtossegundos (fs) apresentam larga banda espectral e elevadas intensidades de pico. Tais intensidades são suficientemente altas para promover absorção multifotônica e outros efeitos ópticos não lineares, que favorecem a produção de microestruturas com distintas propriedades ópticas. A absorção de multifótons ocorre apenas na região focal do feixe de laser, confinando as alterações ao volume de materiais sem

causar danos na sua superfície. Deste modo, a microfabricação com pulsos de femtossegundos possibilitou o desenvolvimento de estruturas tridimensionais, que estão sendo utilizadas para guias de ondas, memórias e chaves ópticas, amplificadores e outros dispositivos para a óptica integrada (6, 7). Além disso, a natureza não linear deste fenômeno aliada com a redução do efeito térmico permite controlar com precisão a ablação ou modificação do material em escalas muito menores, com resolução inferior a 1 μm , sem causar danos térmicos apreciáveis nas regiões ao redor da área irradiada. Por este motivo, o laser de femtossegundos tem sido utilizado em diversas aplicações biológicas, como as nanocirurgias, e no processamento de materiais, viabilizando novos e inovadores resultados (6).

Por exemplo, polímeros microestruturados a laser podem ser utilizados em dispositivos biomédicos, como na produção de microagulhas e plataformas para engenharia de tecidos. Foi observado um crescimento celular sobre as plataformas microfabricadas, e testes mostraram que as microagulhas penetram na pele de suínos sem fraturar (8). A microfabricação de materiais poliméricos com laser de femtossegundos também permitiu o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas. A produção de diferentes morfologias superficiais resultou em distintas propriedades de molhamento, o que possibilita o controle do grau de hidrofobicidade (9). Materiais semicondutores também têm sido alvo da microfabricação a laser, como é o caso do silício, o semicondutor mais empregado na microeletrônica. Os estudos estão voltados para o entendimento dos padrões gerados na superfície deste material quando expostos a irradiação do laser de femtossegundos. Em geral, observam-se estruturas com formatos de picos ou cones, e dependendo das condições da irradiação estes picos possuem pontas da ordem de centenas de nanômetros, que tem potencial para aplicações em emissores de elétrons e fotodetectores no infravermelho (10, 11).

Uma ampla variedade de materiais está sendo explorada pela técnica de microestruturação a laser e certamente estão contribuindo com o desenvolvimento científico e tecnológico. Contudo, os materiais vítreos têm atraído a atenção de pesquisadores desta área devido a algumas vantagens que apresentam em relação aos sólidos cristalinos e poliméricos. Eles são transparentes em uma larga região espectral, são química e mecanicamente estáveis, e ainda podem ser facilmente produzidos em um amplo intervalo de composição, o que permite ajustar as

propriedades em função da aplicação desejada (12, 13). Sobretudo, os vidros possuem processos ópticos com tempos de resposta ultra-rápidos (13), característica que os tornam interessantes para as aplicações em dispositivos fotônicos. A utilização do laser de femtossegundos para a produção de guias de onda em materiais vítreos foi primeiramente demonstrada em 1996, por K. M. Davis e colaboradores (14). Desde então, os estudos sobre a microfabricação de vidros com pulsos de femtossegundos têm atingido considerável avanço.

Pesquisadores conseguiram obter uma estrutura fortemente birrefringente, capaz de guiar a luz de 633 nm com perda inferior 0,7 dB/cm em vidros $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. As regiões atingidas pelo laser apresentaram um aumento do índice de refração, da ordem de 5×10^{-3} (15). O laser com pulsos ultracurtos também tem sido usado para induzir cristalização volumétrica em vidros. A formação de cristais $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ e LiNbO_3 , que possuem propriedades ópticas não lineares, foi observada no volume destes materiais após a irradiação do laser de fs com elevada taxa de repetição (16). Diferentes fases cristalinas, como CaF_2 , $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ e nanocristais de Si e Pb, também foram relatados (17-20). Nestes casos o aquecimento provocado pela alta taxa de repetição do laser faz com que o material atinja sua temperatura de cristalização. Uma vez que a absorção é multifotônica, os cristais são formados apenas no volume focal, que confina as intensidades necessárias para os processos ópticos não lineares, permitindo assim a cristalização volumétrica em regiões controladas. Outra área promissora é o uso do laser de fs para a produção de nanopartículas metálicas em regiões pré-determinadas no volume de vidros. A irradiação de vidros dopados com íons de Au e Ag, seguida por um tratamento térmico leva a formação de regiões bem definidas que contém nanopartículas metálicas. Devido à intensa não linearidade óptica associada com a ressonância de plasma das nanopartículas, é possível desenvolver dispositivos de chaveamento óptico não linear (21).

De modo geral, o laser com pulsos de femtossegundos permitiu que os materiais fossem submetidos a intensidades de luz nunca antes experimentadas. Como foi dito, esta disponibilidade abriu portas não apenas para as aplicações tecnológicas, mas também para o entendimento dos aspectos fundamentais da interação da luz com a matéria em um novo regime, como é o caso da óptica não linear. Efeitos ópticos não lineares estão associados à distorção da nuvem

eletrônica, alinhamento molecular ou surgem de transições eletrônicas para estados excitados (22). No entanto, a resposta óptica não linear de um material depende de suas condições de simetria. Efeitos de geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequências são observadas em materiais não centro-simétricos, como é o caso de muitos cristais. Já os sólidos não cristalinos, que possuem simetria de inversão, além da geração de terceiro harmônico, apresentam efeitos ópticos não lineares de terceira ordem relacionados com a absorção de dois fótons e com o efeito Kerr óptico (dependência do índice de refração com a intensidade da luz) (23). Estas duas últimas características envolvem os conceitos físicos fundamentais que há por trás do processo de microfabricação a laser. São estes fenômenos que possibilitam a produção de microestruturas no volume de materiais transparentes através da modificação do índice de refração do material. Sendo assim, a caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem dos sólidos amorfos tem uma contribuição importante na área da microfabricação, uma vez que ainda não foram criados materiais que forneçam tempos de respostas e não linearidades suficientemente altas para as aplicações práticas em dispositivos fotônicos.

Considerando os interesses científicos e tecnológicos que envolvem a óptica não linear (ONL), este trabalho foi desenvolvido de modo a explorar a utilização do laser de femtossegundos tanto para a caracterização, quanto para o processamento de materiais vítreos. Do ponto de vista da caracterização, o objetivo foi determinar o espectro do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção de dois fótons (A2F), na região do visível e infravermelho próximo, de vidros oxifluoroboratos de chumbo. O sistema vítreo $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 25, 35, 50$ %catiônica, chamado de BPP, foi analisado a fim de identificar como a composição altera a resposta ONL deste material. Adicionalmente, efetuou-se uma avaliação sobre as possibilidades da utilização destes vidros em dispositivos de limitação e chaveamento óptico. O segundo aspecto deste trabalho, processamento de materiais com laser de fs, foi baseado na técnica de microfabricação e voltado para o entendimento do processo de ablação superficial de três vidros boratos. Um deles é o vidro $50\text{BO}_{1,5} - 50\text{PbO}$ (denominado BPP50), que apresentou a melhor resposta ONL. Os outros dois sistemas são vidros borosilicatos dopados com cobre, em que diferentes matrizes vítreas foram analisadas. A primeira matriz é composta

principalmente por B_2O_3 -MgO-ZnO, contendo um pequeno teor de SiO_2 , chamada de BMZ, e a segunda tem composição baseada em SiO_2 e B_2O_3 , contendo menores proporções de óxidos modificadores, sendo denominada BSi. Esta segunda matriz borosilicato foi utilizada para estudar o processo de obtenção de nanopartículas de cobre, através da microfabricação com laser de fs. Os resultados mostraram que há uma combinação ótima entre a velocidade de varredura do laser e a temperatura do tratamento térmico subsequente, que promove a produção de nanopartículas nas áreas irradiadas.

Este trabalho está organizado da seguinte maneira: O Capítulo 1 aborda os conceitos básicos que envolvem os materiais vítreos e a metodologia de preparação das amostras. O Capítulo 2 apresenta alguns conceitos sobre ONL e os resultados e discussões referentes à caracterização das propriedades ONLs de terceira ordem dos vidros oxifluoroborato de chumbo, através da técnica de varredura-Z. Na sequência, o Capítulo 3 envolve o estudo da microfabricação com pulsos de femtossegundos dos vidros BPP50, BMZ e BSi. O Capítulo 4 é composto pela metodologia e os resultados referentes à obtenção de nanopartículas de cobre no vidro BMZ. Por fim, no Capítulo 5 apresentamos as conclusões e perspectivas do trabalho.

Capítulo 1. Materiais vítreos

Na linguagem cotidiana a palavra vidro é sinônimo de transparência, brilho e fragilidade. No entanto, do ponto de vista científico “*vidro é um sólido amorfo (não-cristalino), com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro*” (24). Dentro desta definição duas características são fundamentais: a ausência de ordem a longo alcance e a transição vítrea. A presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional é o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. A estrutura dos materiais cristalinos é caracterizada pela existência de uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço gerando ordem a longo alcance. A ausência desta ordem a longo alcance caracteriza os materiais não-cristalinos, que podem ainda apresentar ordens locais, representadas por unidades estruturais. A Figura 1.1 é uma representação bidimensional de um composto hipotético A_2O_3 , em que fica evidente a diferença entre o arranjo atômico de um cristal (Fig. 1.1a) e um vidro de mesma composição (Fig. 1.1b) (25).

Figura 1.1: Representação bidimensional: a) arranjo cristalino e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; b) representação da rede do vidro do mesmo composto (25).

Esta diferença do arranjo atômico entre vidros e cristais resulta do processo de solidificação, que é essencialmente distinto para cada um deles. Durante o resfriamento, o líquido formador de vidro torna-se continuamente cada vez mais viscoso, e não há uma temperatura definitiva na qual o líquido se transforma

em um sólido vítreo, como acontece para os cristais (26). Por outro lado, os vidros exibem o fenômeno denominado de transição vítrea, que representa o intervalo de temperatura no qual um sistema, durante o resfriamento, transforma-se gradualmente de um estado líquido super-resfriado para o estado vítreo (27). A transição vítrea pode ser explicada através do comportamento do volume específico ($V_e = 1/\rho$, onde ρ é a densidade) em função da variação da temperatura, tal como é mostrado no diagrama $V \times T$ da Figura 1.2. Considerando o material no estado líquido, duas transições podem ocorrer: uma transição líquido/cristal ou uma transição líquido/vidro, o que significa que o arranjo estrutural interno do material pode trilhar diferentes caminhos de acordo com a taxa de resfriamento.

Figura 1.2: Comportamento do volume específico em função da temperatura de um vidro (curva azul) e de um material cristalino (curva vermelha), baseada na ref. (26).

Para os líquidos que não formam vidro, a diminuição da temperatura leva a uma variação abrupta do volume na temperatura de fusão (T_m). No entanto, se o volume do líquido sofrer um decréscimo contínuo e se a taxa de resfriamento for suficientemente elevada, a cristalização não ocorre em T_m e o material chega a

uma região instável, sendo denominado líquido super-resfriado. O resfriamento subsequente resulta no aumento da viscosidade e uma mudança da inclinação da curva $V \times T$ é observada na região denominada de transição vítrea T_g . Abaixo da transição vítrea, não há mais possibilidade de rearranjos atômicos e as características fluídicas são perdidas, prevalecendo as características de um sólido não-cristalino (25). A temperatura de transição T_g não é fixa como é T_m , mas varia em função da taxa com que o líquido é resfriado. O resfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, sendo que o contrário acontece quando se esfria lentamente (24). O estado metaestável dos vidros pode ser facilmente alterado pela aplicação de um campo eletromagnético (28). Por esse motivo, os vidros tem sido uma classe de material bastante empregada nas pesquisas dentro da ONL. Neste trabalho, o campo óptico proveniente de um laser de femtossegundos foi utilizado tanto para determinar as propriedades ONLs de vidros oxifluoroborato de chumbo (BPP), quanto para a microfabricação de vidros borosilicatos dopados com cobre.

1.1 Vidros oxifluoroborato de chumbo e borosilicato dopado com cobre

Dentro da óptica não linear, o interesse em vidros contendo átomos de metais pesados é baseado na hiperpolarizabilidade destes metais, que favorecem a resposta do material. Particularmente, a presença de chumbo tem sido investigada em vidros teluretos, silicatos, germanatos e boratos (15, 29-31). Guias de ondas foram produzidas em vidros $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3-GeO_2$ (15). Vidros silicatos de chumbo foram usados para a fabricação de fibras não lineares com baixa perda (30). Estudos de sistemas binários, TeO_2-PbO e B_2O_3-PbO , mostraram que o aumento do conteúdo de chumbo leva a um engrandecimento das não linearidades de terceira ordem devido aos íons Pb^{+2} (29, 31). Adicionalmente, os vidros de borato de chumbo são bons formadores de vidros frente a uma ampla região composicional, baixa temperatura de fusão e alta transparência na região do visível e infravermelho próximo (32).

Vidros borosilicatos possuem baixo coeficiente de expansão térmica e são altamente resistentes ao ataque químico. São materiais comerciais, usados principalmente na produção de vidraria de laboratório e utensílios de cozinha (27). No entanto, o fato de suportarem elevadas intensidades de luz sem que sofram

fratura tem impulsionado sua utilização na área de microfabricação a laser. Trabalhos voltados para o entendimento do processo de ablação, formação de nanopartículas e nanocristais, têm empregado vidros borosilicatos (18, 33, 34). Os resultados indicaram que o tamanho da perfuração proveniente da irradiação de um único pulso de femtossegundos não está restrito pelo limite de difração, mas é determinado pela estabilidade do laser e pelas propriedades do material, como o coeficiente de absorção e o índice de refração (33). Por outro lado, a taxa de repetição do laser de femtossegundos é um parâmetro fundamental na formação de nanocristais e nanopartículas, uma vez que estes processos são explicados em parte pelo efeito térmico acumulativo (18, 34).

1.2 Preparação das amostras

Considerando os interesses nos vidros de metais pesados e matrizes borosilicatos, neste trabalho foram preparadas três amostras do sistema oxifluoroborato de chumbo e dois vidros borosilicatos, de acordo com as composições e denominações apresentadas na Tabela 1.1. Os precursores foram utilizados na forma de óxido, exceto o fluoreto de chumbo e os metais alcalinos (Na e K), em que se utilizou seus respectivos carbonatos, todos eles com pelo menos 99% de pureza. Para os vidros oxifluoroborato de chumbo, a concentração de PbO e PbF₂ foi variada a fim de identificar o papel do oxigênio nas propriedades ONL (Capítulo 2). Os dois vidros borosilicatos (BMZ e BSi) e a amostra do sistema BPP com x=50, chamada de BPP50, foram utilizados no estudo da microfabricação com pulsos de femtossegundos (Capítulo 3). O vidro BSi também foi utilizado para a produção de nanopartículas metálicas, conforme descrito no Capítulo 4. O sistema vítreo BPP foi proposto em 1989 por C. A Gressler e J. E. Shelby em decorrência de seus estudos sobre a condutividade iônica em vidros (35). Mais recentemente, trabalhos desenvolvidos no grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos - CCMC (IFSC-USP) contribuíram para o entendimento da estrutura local, condutividade iônica e do fenômeno de cristalização induzida abaixo da T_g dos vidros BPP (36-38). As composições dos vidros borosilicatos, também explorados no grupo de pesquisa CCMC, foram escolhida de forma a evitar a formação de fases de cristalização e produzir amostras química e mecanicamente estáveis.

Tabela 1.1: Composições dos materiais em estudo.

Denominação	Composição
Sistema BPP	$50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$ $x = 25, 35, 50$ (%catiônica)
BMZ	$(53\text{B}_2\text{O}_3 - 6,5\text{SiO}_2 - 14\text{MgO} - 13\text{ZnO} - 4\text{PbO} - 1,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5\text{Nb}_2\text{O}_5 - 2,5\text{Na}_2\text{O} - 4,5\text{K}_2\text{O} - 0,5\text{Sb}_2\text{O}_3): 0,1\text{CuO}$ (% mol)
BSi	$(50\text{SiO}_2 - 17\text{B}_2\text{O}_3 - 11,5\text{MgO} - 10\text{Na}_2\text{O} - 11,5\text{Al}_2\text{O}_3): 0,1\text{CuO}$ (% mol)

Todas as amostras foram preparadas pelo método tradicional de fusão e moldagem, usando cadinho de platina e forno resistivo de atmosfera aberta. Trabalhos anteriores mostraram que o formador B_2O_3 pode absorver água e formar ácido bórico, o que acarreta em perda de massa durante a fusão (39). Para garantir a quantidade desejada de óxido de boro na composição das amostras vítreas, primeiramente produziu-se uma peça vítrea deste material. Para isso, o precursor B_2O_3 foi fundido a 1000°C e posteriormente aquecido até 1100°C durante 2h30min, de modo a obter fluidez suficiente para verter o líquido. O B_2O_3 vítreo foi então armazenado em ambiente seco para evitar a absorção de água. A Figura 1.3 ilustra o processo de preparação do vidro de óxido de boro, seguido pela preparação das amostras com as composições indicadas na Tabela 1.1.

Figura 1.3: Fluxograma do processo de preparação das amostras vítreas.

O preparo das amostras iniciou-se com a fusão do vidro de boro, a fim de evitar o contato direto dos reagentes com o cadinho, evitando possíveis reações com a platina. A mistura dos demais reagentes foi adicionada e fundida à temperatura e tempo característicos para cada composição, conforme descrito na Tabela 1.2. Após a fusão, realizou-se a homogeneização do líquido através de movimentos circulares do cadinho. O material foi mantido a uma temperatura e tempo de refino, para eliminação de possíveis bolhas e/ou descarbonatação. Por fim, o líquido foi vertido em molde de aço inoxidável pré-aquecido, e levado a um segundo forno com temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea para o recozimento. Um vidro do sistema oxifluoroborato de chumbo (BPP50) e outro borosilicato (BMZ), estão ilustrados na Figura 1.4 como exemplo das amostras preparadas.

Tabela 1.2: Temperaturas e tempos de fusão e refino utilizados na preparação das amostras.

Amostra	Temperatura e tempo de fusão	Temperatura e tempo de refino	Temperatura e tempo de recozimento
Sistema BPP	780 °C/ 5 min	780 °C/ 25 min	250 °C/ 22h
BMZ	1100 °C/ 90 min	1150 °C/ 15 min	450 °C/ 12h
BSi	1400 °C / 60 min	1450 °C/ 10 min	400 °C/ 12h

Figura 1.4: Fotografia das amostras BPP50 e BMZ, como preparadas.

Capítulo 2. Não linearidades de terceira ordem de vidros oxifluoroborato de chumbo

2.1 Introdução

A fim de avaliar a potencialidade de um dado material para aplicações em dispositivos fotônicos, uma análise de suas não linearidades absorptivas e refrativas, em um amplo intervalo espectral é necessária. Contudo, a maioria dos trabalhos sobre a caracterização ONL de vidros relatam essas propriedades apenas em um único comprimento de onda, ou em um intervalo bastante limitado (40). O conhecimento do espectro, tanto do índice de refração quanto do coeficiente de absorção não linear, pode, por exemplo, ajudar a encontrar um comprimento de onda adequado para utilização de um determinado material em dispositivos ópticos. Outra característica dos trabalhos desta área é o estudo da variação das propriedades ONLs em função do aumento da concentração de óxidos de metais pesados, como é o caso dos sistemas binários $\text{TeO}_2\text{-PbO}$ e $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$, em que foi observado um engrandecimento dessas propriedades com o conteúdo de Pb (29, 31). Por outro lado, pouco se sabe sobre a influência dos átomos de oxigênio nas propriedades ópticas não lineares.

Este capítulo apresenta a caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de vidros $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 25, 35, 50$ %catiônica, para comprimentos de onda do visível até o infravermelho próximo (470 - 1550 nm). Além disso, investigou-se como o índice de refração e o coeficiente de absorção não linear são afetados pela substituição de átomos de flúor por oxigênio, enquanto a concentração de chumbo é mantida constante. O conhecimento do espectro das propriedades ONLs de terceira ordem e do efeito do oxigênio nestas propriedades é uma contribuição importante dentro da ONL, uma vez que estes aspectos foram pouco explorados. Tanto o índice de refração não linear quanto o coeficiente de absorção de dois fótons (A_2F), representados respectivamente por γ (m^2/W) e β (m/W), foram determinados pela técnica de varredura-Z, que tem sido útil na caracterização de diversos materiais ópticos não lineares (41-43). Os valores de γ das amostras estudadas superam o da sílica fundida em uma ordem de grandeza, sendo que o vidro com $x = 50$ (BPP50) possui os valores mais intensos.

Considerando, a melhor resposta ONL da amostra com $x=50$, a possibilidade de sua utilização em dispositivos puramente ópticos foi avaliada por meio do fator de mérito $2\beta\lambda/\gamma < 1$, onde λ é o comprimento de onda. Adicionalmente, investigamos as propriedades de limitação óptica do sistema BPP, sendo que os resultados mostram que estes materiais podem ser explorados para o desenvolvimento de limitadores ópticos de pulsos ultracurtos. Neste capítulo, faremos inicialmente uma abordagem sucinta dos conceitos principais que envolvem a ONL. Em seguida, descrevemos a técnica de varredura-Z juntamente com o sistema laser utilizado para efetuar as medidas. Por fim, apresentamos os resultados obtidos para o índice de refração não linear e o coeficiente de A2F em função do comprimento de onda, seguido pelos resultados de limitação óptica e a avaliação do fator de mérito para a amostra BPP50.

2.2 Alguns conceitos de óptica não linear

No regime da óptica linear, a aplicação de um campo eletromagnético de baixa intensidade em um material promove a refração e outros fenômenos que estão associados com a polarização induzida no meio. Esta polarização depende linearmente do campo elétrico, $\vec{E}$, e pode ser escrita como $\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E}$, onde $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear. Por outro lado, os efeitos ópticos não lineares são observados quando estes campos são bastante intensos, da ordem dos campos interatômicos ($\sim 10^{11}$ V/m) (22, 44). Nesta condição a polarização do material tem um comportamento não linear, e pode ser descrita, de forma aproximada, em termos de uma série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}^2 + \chi^{(3)}\vec{E}^3 + \dots \equiv \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (2.1)$$

A partir da susceptibilidade elétrica de primeira ordem, $\chi^{(1)}$, pode-se obter a curva de dispersão do índice de refração e da absorção do material. Já as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$, respectivamente, representam grandezas não lineares, associadas com os processos ópticos não lineares de segunda e terceira ordem. Os termos pares e ímpares na expansão da polarização dão origem a diferentes tipos de processos não lineares e estão relacionados com as condições de simetria do material. Por exemplo, a polarização

de segunda ordem é observada em meios não centrossimétricos, e resulta na geração de segundo harmônico (GSH), soma e diferença de frequências (SF e DF). Por outro lado, os termos de ordem ímpares independem do fato do meio apresentar alguma simetria especial. Por esse motivo, líquidos, gases e sólidos amorfos, como os vidros, não apresentam propriedades ONL de segunda ordem. No entanto, sua resposta não linear está associada com a polarização de terceira ordem, que pode resultar na geração de terceiro harmônico (GTH), no efeito Kerr óptico e na absorção de dois fótons (22, 44, 45). A determinação destes dois últimos processos ONLs de terceira ordem foi o objetivo principal deste capítulo da dissertação. Por esse motivo, as propriedades relacionadas a $\chi^{(3)}$ serão evidenciadas.

2.2.1 A polarização de terceira ordem

Considerando o campo elétrico de uma fonte de luz intensa e monocromática, $\vec{E} = \mathcal{E} \cos \omega t$, a polarização não linear de terceira ordem pode ser escrita como (23):

$$\vec{P}^3 = \frac{1}{4} \chi^3 \mathcal{E}^3 \cos 3\omega t + \frac{3}{4} \chi^3 \mathcal{E}^3 \cos \omega t \quad (2.2)$$

O primeiro termo da eq. 2.2 descreve a resposta do meio na frequência 3ω frente a aplicação de um campo na frequência ω . Este termo corresponde ao processo de GTH, onde três fótons de frequência ω são destruídos e um fóton de frequência 3ω é criado, conforme ilustra a Figura 2.1a. O segundo termo da eq. 2.2 descreve a contribuição não linear da polarização na mesma frequência que o campo incidente, ω , que acarreta a alteração momentânea do índice de refração do material (n) e o processo de absorção de dois fótons (Figura 2.1b) (23).

a) Geração de terceiro harmônico

b) Absorção de dois fótons

Figura 2.1: Efeitos óticos não lineares de terceira ordem, a) GTH e b) A2F.

Como a susceptibilidade é uma grandeza complexa, diferentes efeitos ONLs estão associados com a parte real e imaginária da susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}$). A alteração momentânea do índice de refração (n), conhecida como Efeito Kerr óptico, está associada com a parte real de $\chi^{(3)}$, e representa a dependência do n com a intensidade:

$$n = n_0 + \gamma I \quad (2.3)$$

onde, I é a intensidade da luz, n_0 é o índice de refração linear e γ é índice de refração não linear (23). A dependência de γ com $\chi_R^{(3)}$ é dada pela eq. 2.4, onde ϵ_0 e c representam, respectivamente, a permissividade elétrica e a velocidade da luz no vácuo.

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0\epsilon_0 c\gamma \quad (2.4)$$

Uma manifestação interessante do índice de refração dependente da intensidade é fenômeno denominado autofocalização, muito observado nos estudos sobre microfabricação com laser de femtossegundos. Considerando a propagação de um feixe Gaussiano, e que o material apresente um $\gamma > 0$, haverá um efeito de lente positiva atuando sobre a luz, que pode ser explicado pela alteração da fase do campo elétrico. Quando $\gamma < 0$, o efeito de lente negativa (autodesfocalização) é observado (23). A Figura 2.2 é uma representação do efeito de autofocalização.

Figura 2.2: Representação do efeito de autofocalização. O feixe Gaussiano induz um perfil de índice de refração no material que depende da distribuição radial da intensidade.

De maneira similar ao índice de refração, no caso de uma não linearidade de terceira ordem a absorção do material, α , passa a ter uma dependência com a intensidade da luz (23):

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.5)$$

onde, α_0 é o coeficiente de absorção linear e β é o coeficiente de absorção de dois fótons. A A2F é um processo ONL relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ (eq. 2.6) e envolve a alteração do estado energético do material. Desde que a energia associada à combinação de dois fótons de frequência ω seja equivalente à energia da transição eletrônica, estes dois fótons serão simultaneamente absorvidos, levando o material ao estado excitado (Figura 2.1b) (23).

$$\chi_I^{(3)} = \frac{2n_0^2\epsilon_0c^2}{\omega}\beta \quad (2.6)$$

A A2F é um processo importante para o conhecimento dos estados excitados de diversos materiais. Contudo, este efeito também tem sido empregado no desenvolvimento de dispositivos limitadores de potência. A limitação óptica consiste na redução da transmissão da luz quando sua intensidade atinge um determinado limiar, onde o material passa a ter absorção multifônica, geralmente A2F (46).

2.3 Técnica de varredura-Z

A técnica de varredura-Z foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores com a finalidade de se determinar a magnitude e o sinal do índice de refração não linear de materiais (47). No ano seguinte, os autores fizeram uma adaptação da técnica que permitiu obter também o coeficiente de absorção não linear (48). A técnica de varredura-Z baseia-se no efeito de autofocalização (ou autodesfocalização) de um feixe laser ao passar por um meio tipo Kerr. Esta técnica tornou-se bastante útil devido a sua sensibilidade e simplicidade experimental. No entanto, seu principal aspecto consiste na possibilidade de calcular γ por meio de uma relação simples entre a variação da potência transmitida durante a varredura da

amostra ao longo da direção de propagação de um feixe focalizado, e a distorção de fase causada pela geração da polarização de terceira ordem. A focalização do feixe produz uma distribuição de intensidade na direção z , na qual a amostra é transladada, cujo máximo se localiza na região do foco. A não linearidade induzida no material é proporcional a essa distribuição de intensidade, que passa a ser função da posição em relação ao foco. Para a eliminação de efeitos lineares, a potência transmitida pela amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $TN(z)=P(z)/P(z_{\infty})$. Assim, o resultado observado, é uma curva da transmitância normalizada em função da posição da amostra.

2.3.1 Varredura-Z refrativa

Para a determinação das não linearidades refrativas, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura, quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move no seu eixo de propagação. Quando a amostra está distante da região focal não há efeitos NL e tanto para o caso absoritivo quanto refrativo obtém-se $TN=1$. A Figura 2.3 ilustra o efeito de autofocalização em diferentes posições e a assinatura Z obtida para o caso refrativo. A aproximação de um material com não linearidade positiva da região pré-focal ($z<0$) acarreta na formação do efeito de lente positiva. Isso faz com que o feixe seja focalizado antes da posição $z=0$, resultando na diminuição da transmitância normalizada ($TN<1$), conforme a Figura 2.3a. No plano focal ($z=0$), a amostra age como uma lente muito fina, não alterando a transmitância na abertura (Figura 2.3b). Ao passar pela região pós-focal ($z>0$) o efeito de autofocalização diminui a divergência do feixe, aumentando assim a transmitância normalizada (Figura 2.3c). No caso em que a não linearidade é negativa, $\gamma < 0$, é observada a inversão da assinatura Z, devido ao efeito de lente divergente induzido na amostra.

Figura 2.3: Varredura-Z refrativa para um material com $\gamma > 0$ (45).

Considerando a utilização de um laser pulsado, o cálculo do valor do índice de refração não linear é baseado na fase não linear adquirida pelo feixe quando a amostra se encontra no foco (48):

$$\Delta\phi_0 = \frac{k \cdot \gamma \cdot I_0 \cdot L}{\sqrt{2}} \quad (2.7)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$, I_0 é a intensidade do feixe no foco e L é o comprimento da amostra que apresenta refração não linear. Através da curva de transmitância normalizada pode-se medir a diferença entre a transmitância normalizada máxima (pico) e mínima (vale), ΔT_{P-V} , estando esta grandeza relacionada com a fase não-linear $\Delta\phi_0$ adquirida no foco, através da relação:

$$\Delta T_{P-V} = 0,406 \cdot \Delta\phi_0 \quad (2.8)$$

Sendo assim, a partir das eq. (2.7) e eq. (2.8) pode-se determinar o valor do índice de refração não linear, sendo este dado por:

$$\gamma = \frac{\Delta T_{P-V} \cdot \lambda \cdot \sqrt{2}}{2\pi \cdot 0,406 \cdot I_0 \cdot L} \quad (2.9)$$

2.3.2 Varredura-Z absorptiva

Se a abertura utilizada no experimento de varredura-Z refrativo for substituída por uma lente convergente, de modo que a transmitância total do feixe seja monitorada, é possível obter o coeficiente de absorção não linear. Esta extensão da técnica de varredura-Z está ilustrada na Figura 2.4. Novamente, nas regiões distantes do foco nenhum efeito NL ocorrerá e, portanto, a TN é igual a unidade. Com a aproximação da amostra ao volume focal o processo de A2F irá ocorrer, levando a uma diminuição na transmitância normalizada. No ponto focal, a intensidade do feixe é máxima, e para um valor positivo de β , a transmitância do feixe é mínima, gerando uma assinatura-z de absorção, conforme ilustra o gráfico da Figura 2.4. Para pequenas não linearidades, a transmitância obtida pela varredura-Z absorptiva pode ser escrita como (48):

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_o(z,0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_o(z,0)e^{-\tau^2} \right] d\tau \quad (2.10)$$

com,

$$q_o = \beta I_o L \left(1 + \left(z^2 / z_o^2 \right) \right)^{-1} \quad (2.11)$$

em que z_o é o parâmetro de Rayleigh e z é a posição da amostra.

Figura 2.4: Varredura-Z absorptiva. A remoção da abertura elimina a sensibilidade da técnica a efeitos refrativos permitindo a caracterização da absorção não-linear (45).

2.4 Metodologia

2.4.1 Aparato experimental da técnica de varredura-Z

As medidas de varredura-z foram feitas utilizando um laser de Ti:safira (Clark-MXR) que emite pulsos em 775 nm, com duração de 150 fs e taxa de repetição de 1 kHz. Para a obtenção tanto do espectro de γ quanto de β , o comprimento de onda da luz proveniente do laser de Ti:safira foi alterado através da utilização de um amplificador óptico paramétrico - AOP (TOPAS-Quantronix), que permite selecionar pulsos de 120 fs entre 470 e 2000 nm. O espectro de γ foi obtido no intervalo de 470 a 1550 nm e o espectro de β entre 470 e 800 nm.

A Figura 2.5 ilustra o aparato experimental utilizado nas medidas de varredura-Z absorptiva. Após passar pelo AOP o feixe é direcionado para um sistema de espelhos que reflete apenas o comprimento de onda desejado. Devido à amplificação e à geração de novas frequências, o modo transversal da radiação proveniente do TOPAS não é totalmente gaussiano (TEM_{00}). Por isso, esse feixe passa por um filtro espacial que elimina consideravelmente os outros modos. Após a filtragem do modo, que agora pode ser considerado gaussiano, o feixe passa por um divisor, que direciona cerca de 90% da potência para o experimento de varredura-Z e o restante para um fotodetector que compensa as flutuações do laser. A montagem do experimento de varredura-Z absorptiva consiste em uma lente convergente de distância focal $f = 11$ cm e de um sistema de translação de amostra controlado via *software* (elaborado em LabView 7.0). A detecção da potência transmitida pelo material é feita por um fotodetector conectado a um amplificador, sendo o sinal direcionado para o mesmo *software* de controle da varredura.

O aparato experimental utilizado para a varredura-Z refrativa foi o mesmo descrito para determinação do coeficiente de A2F (Figura 2.5). No entanto, adicionou-se após o sistema de translação da amostra um divisor de feixes, que direciona parte da luz para um terceiro fotodetector posicionado logo após uma íris (chamada de abertura na seção 2.3.1). Com isso, obteve-se simultaneamente as não linearidades absorptivas e refrativas. O sinal referente a este último detector foi então dividido pelo sinal do detector que mede não linearidades de absorção, de modo que a transmitância normalizada resultasse apenas nas não linearidades refrativas. Esta adaptação foi necessária para que o efeito de A2F não interferisse

na determinação do índice de refração não linear. Para verificar a validade dos valores de γ , sílica fundida foi utilizada como material de referência. Os valores encontrados ficaram em torno de $1,9 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$, que está de acordo com os dados disponíveis na literatura (49). O erro estimado para a determinação de γ e β foi de $\pm 30\%$ e $\pm 10\%$, respectivamente.

Figura 2.5: Montagem experimental utilizada na determinação do coeficiente de A2F (varredura-Z absorptiva) (46).

2.4.2 Limitação óptica

A limitação de potência óptica refere-se a habilidade de um material não linear reduzir fortemente a transmissão de luz acima de um determinado limiar, mantendo-a constante. Efeitos de limitação de potência óptica são amplamente utilizados no desenvolvimento de dispositivos para proteção dos olhos e filtros estáticos seletivos. Para um material ser empregado nestes dispositivos é necessário que ele possua transparência óptica, rápido tempo de resposta e baixo limiar de limitação (46). Levando em conta que os materiais vítreos são transparentes em uma ampla região espectral e tempos de respostas ultra-rápidos, investigamos a possibilidade de sua aplicação em dispositivos limitadores de potência.

A medida de limitação óptica consiste na variação da potência de um feixe focalizado na amostra e no monitoramento de sua potência transmitida, também chamada de potência de saída. Se o material apresentar absorção multifotônica, a partir de uma determinada intensidade onde esta não linearidade passa a acontecer,

a potência transmitida permanecerá constante. Desse modo, a potência de saída do material ficará limitada quando essa intensidade de limiar for alcançada.

As medidas de limitação óptica foram feitas em 650 nm, utilizando o mesmo sistema laser e AOP descrito na seção anterior (Ti:Safira, 775 nm, 150 fs e 1 kHz). Uma lente com $f = 10$ cm foi usada para focalizar a luz na amostra e a potência incidente foi controlada através de um polarizador acoplado a um motor de passos. A potência de saída foi verificada utilizando um fotodetector conectado a um amplificador *lock-in*. Uma parcela do feixe de entrada foi utilizada como sinal de referência para compensar flutuações do laser. A sílica fundida, que não apresenta absorção multifotônica e consequentemente não tem efeito de limitação óptica, foi utilizada para fins comparativos.

2.5 Resultados e discussões

2.5.1 Índice de refração não linear e coeficiente de absorção de dois fótons do sistema vítreo BPP

As não linearidades de terceira ordem do sistema vítreo $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 25, 35, 50$ (%catiônica) foram determinadas pela técnica de varredura-Z (Seção 2.3) na região do visível e infravermelho próximo. O índice de refração não linear foi medido para comprimentos de onda de 470 nm a 1550 nm. De acordo com a adição de PbO, os vidros com $x = 25, 35$ e 50 apresentaram o efeito de absorção de dois fótons no intervalo de 470 até 760, 780 e 790 nm, respectivamente. A fim de exemplificar as assinaturas-z obtidas nesse trabalho, a Figura 2.6 ilustra as curvas de varredura-z absorptiva (Figura 2.6a) e refrativa (Figura 2.6b) em 700 nm obtidas para a amostra com $x = 50$. Os símbolos representam os dados obtidos experimentalmente e a linha contínua é o ajuste teórico usado para o cálculo de γ e β . As demais composições estudadas apresentaram assinaturas que diferem essencialmente na intensidade da não linearidade.

Figura 2.6: Assinatura- z (a) absorptiva e (b) refrativa medidas em 700 nm, para a amostra do sistema $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 50$.

O espectro de absorção linear (eixo da esquerda) e não linear (eixo da direita) dos vidros BPP, são apresentados na Figura 2.7. A partir dos espectros de absorção linear, calculou-se a energia associada ao *gap* óptico, $E_{gap} = hc/\lambda_c \cong 1239,8/\lambda_c$, onde λ_c corresponde ao comprimento de onda da borda de absorção. O parâmetro λ_c foi determinado pela extrapolação linear da região na qual a absorbância assumi valores entre 1 e 2. Os valores de λ_c e E_{gap} para cada amostra estão apresentados na Tabela 2.1.

Figura 2.7: Espectro de absorção linear (esquerda) e não linear (direita) dos vidros $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 25, 35, 50$.

Tabela 2.1: Comprimento de onda da borda de absorção, λ_c , e energia de gap óptico das amostras do sistema $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$.

Amostra	λ_c (nm)	E_{gap} (eV)
x = 25	342±2	3,63±0,02
x = 35	368±2	3,37±0,02
x = 50	395±2	3,14±0,02

Observa-se na Figura 2.7 que a substituição de PbF_2 por PbO ocasiona um deslocamento do espectro de absorção para comprimentos de onda no vermelho. Para vidros óxidos, esse deslocamento tem sido atribuído ao aumento de oxigênios não ligantes (NBO, do inglês *non-bridging oxygens*) na matriz vítrea. Estes NBOs são átomos de oxigênio com carga negativa ligados a apenas um cátion da rede. As alterações no conteúdo de NBO podem ser verificadas através de espectroscopia Raman. Pan et al. relataram que a adição de PbX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ or I) no sistema $(65-x)\text{PbO}-x\text{PbX}_2-35\text{B}_2\text{O}_3$ leva à redução da vibração $\text{B}-\text{O}^-$ e ao desaparecimento do pico Raman em 570 cm^{-1} , os quais tem sido atribuídos aos grupos metaboratos (50). Cada unidade metaborato contém três NBOs. Portanto, o deslocamento na direção do vermelho observado no espectro de absorção dos vidros BPP (Figura 2.7) pode ser atribuído ao aumento de oxigênios não ligantes na rede vítrea.

Os espectros de A2F apresentam um crescimento abrupto quando a energia de excitação se aproxima da energia de *gap* óptico. Este efeito, conhecido como engrandecimento ressonante, ocorre quando a frequência do laser se aproxima da absorção linear do material (43). Por exemplo, para as amostras com $x = 25, 35$ e 50 , é possível notar que os coeficientes de A2F tendem a um valor constante, equivalente a $0,03, 0,04$ e $0,05\text{ cm/GW}$, para comprimentos de onda maiores do que $580, 610$ e 650 nm respectivamente. Este comportamento indica que o efeito de A2F possui uma pequena dependência com a composição das amostras para comprimentos de onda distantes da ressonância de um fóton. As diferenças nos valores de β , entre as três amostras, na região do engrandecimento acompanham as mudanças no espectro de absorção linear causada pela substituição de PbF_2 por PbO .

O espectro do índice de refração não linear (γ) para amostra com $x = 50$ está ilustrado na Figura 2.8. Como se pode notar, γ é praticamente constante no intervalo de comprimento de onda analisado, ficando em torno de $4,7 \times 10^{-19}\text{ m}^2/\text{W}$. Este resultado se aproxima dos dados encontrados na literatura para o vidro $30\text{B}_2\text{O}_3-$

70PbO (%mol), em que os valores de γ foram de $5,9 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ (29) e $5,2 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ (51) para os comprimentos de onda de 770 e 1064 nm, respectivamente. As amostras com $x = 25$ e 35 apresentaram um comportamento similar ao do vidro $x = 50$. No entanto, os valores do índice de refração não linear são em média $2,6 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ e $3,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$, respectivamente. Comparando com os valores obtidos para a sílica fundida, a magnitude de γ dos vidros BPP é uma ordem de grandeza superior. Mais especificamente, γ dos vidros com $x = 25$, 35 e 50 são respectivamente 14, 16 e 25 vezes maiores do que o da sílica.

Figura 2.8: Espectro do índice de refração não linear do vidro com $x = 50$ ($50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$).

Uma análise da variação das propriedades ópticas de terceira ordem em função da energia do *gap* óptico é apresentada na Figura 2.9. A magnitude de β representa a média dos valores entre 500 e 550 nm, e os valores de γ , por serem praticamente constantes, são a média do espectro inteiro. Tanto o índice de refração não linear quanto o coeficiente de A2F aumentam de maneira não linear com a diminuição de E_{gap} . No estudo de Pan e colaboradores (29), o índice de refração não linear aumentou linearmente com o conteúdo de PbO em vidros $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{PbO}$. Este aumento foi atribuído aos íons Pb^{+2} , que são altamente polarizados devido a presença de elétrons $6s^2$ na camada de valência e ao maior raio iônico. No entanto, os resultados ilustrados na Figura 2.9 indicam que os metais pesados não

são exclusivamente responsáveis pela respostas ONLs do material. Os oxigênios não ligantes também têm um papel essencial nessas propriedades. Uma vez que os NBOs são menos estáveis e fracamente ligados aos átomos de boro ou chumbo, seus elétrons de valência são facilmente deformados pelo campo eletromagnético do laser, resultando em maiores não linearidades ópticas (40). Observa-se na Figura 2.9, que a intensidade de γ possui uma maior dependência com a energia do *gap* do que o coeficiente de A2F. Este resultado sugere que a refração não linear é mais sensível à presença de NBOs do que o efeito de absorção multifotônica.

Figura 2.9: Variação do coeficiente de A2F, β , (círculos) e do índice de refração não linear, γ , (quadrados) em função da energia do *gap* óptico das amostras do sistema BPP. Os valores de γ representam a média de todo o espectro, e β é a média no intervalo de 500-550 nm.

Diferentes critérios têm sido propostos para avaliar a potencialidade de um material não linear frente a uma determinada aplicação (44). Para dispositivos de chaveamento óptico, o fator de mérito $F = 2\beta\lambda/\gamma$ tem sido proposto; se a condição $F < 1$ é satisfeita, o material pode ser usado para desempenhar essa função (52). A Figura 2.10 mostra a dependência do fator de mérito com o comprimento de onda para o vidro com $x = 50$, uma vez que essa amostra apresentou as maiores não linearidades de terceira ordem. Observa-se que F se aproxima de 1 para comprimentos de onda entre 650 e 800 nm. Este resultado faz desse material um

importante candidato para as aplicações em dispositivos fotônicos, especialmente em chaves ópticas para a região do infravermelho.

Figura 2.10: Fator de mérito para o vidro $50\text{BO}_{1,5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$ com $x = 50$ no intervalo de 450-800 nm

2.5.2 Limitação óptica

Outra possível aplicação para este sistema vítreo é em limitadores ópticos. A Figura 2.11 mostra as curvas de limitação óptica (símbolos fechados) em função da intensidade de entrada. As três amostras analisadas apresentam o comportamento de limitação de potência quando comparadas com a sílica fundida (círculos abertos). No entanto, o vidro com $x = 50$ apresenta uma menor intensidade de limiar de limitação óptica do que as demais amostras. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a substituição de PbF_2 por PbO ocasiona a formação de oxigênios não ligantes consequentemente aumentando o efeito de A2F, resultando na melhor atenuação de potência transmitida. A adição gradual de PbO na matriz leva à diminuição do limiar de limitação óptica de 90 para 72 e 40 GW/cm^2 para as amostras com $x = 25, 35$ e 50 , respectivamente.

Na Figura 2.11 as linhas sólidas representam o ajuste das curvas de limitação óptica considerando somente o efeito de A2F (53), em que o coeficiente de A2F foi obtido a partir das medidas de varredura-Z. Nota-se que o efeito de absorção

de dois fótons não é suficiente para descrever o comportamento de limitação óptica. Com isso, um ajuste considerando tanto o efeito de A2F quando um processo de absorção de três fótons (A3F) foi utilizado e está representado na Figura 2.11 pelas linhas tracejadas (53, 54). Os valores estimados para o coeficiente de A3F ficaram em torno de $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{GW}^2$, para as três amostras. Embora estes dois mecanismos tenham sido adequados para explicar os resultados obtidos para guias de onda de silício (55), eles não descrevem apropriadamente o efeito de limitação óptica obtido para as amostras do sistema BPP. As diferenças entre os resultados experimentais e o ajuste teórico sugerem que outro mecanismo, além do fenômeno de A2F e A2F + A3F esteja contribuindo para o efeito de limitação óptica. Sobretudo, os vidros oxifluoroboratos de chumbo investigados neste trabalho podem ser usados no desenvolvimento de dispositivos limitadores de potência para laser de pulsos ultracurtos.

Figura 2.11: Curvas de limitação óptica para o sistema vítreo $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$ (símbolos fechados) com $x = 25$ (a), 35 (b) e 50 (c), e sílica fundida (círculos abertos), em 650 nm . As linhas sólidas representam o ajuste teórico considerando o efeito de A2F, e as linhas pontilhadas são o efeitos de A2F + A3F.

2.6 Conclusões do capítulo

As propriedades ONLs de terceira ordem de vidros oxifluoroborato de chumbo $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, $x = 25, 35$ and 50 % catiônica) foram determinadas para um amplo intervalo espectral, desde o visível até o infravermelho próximo. A dependência destas propriedades com a composição foi investigada em função do conteúdo de oxigênio, em que a quantidade de metal pesado foi mantida constante. A magnitude do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção de dois fótons aumentam de acordo com a adição de PbO na matriz. Os resultados sugerem que a substituição de PbF_2 por PbO leva à formação de oxigênios não ligantes, sendo eles os responsáveis pelo aumento das não

linearidades de terceira ordem. Contudo, o índice de refração não linear parece ter uma maior dependência com o conteúdo de NBOs do que o efeito de absorção multifotônica.

O índice de refração não linear dos vidros oxifluoroborato de chumbo é uma ordem de grandeza superior do que o da sílica fundida, sendo que o vidro com $x = 50$ (BPP50) possui γ 25 vezes maior. Todas as amostras apresentaram o efeito de limitação óptica para medidas feitas em 650 nm. No entanto, o limiar de limitação pode ser melhorado com a diminuição do comprimento de onda de excitação, uma vez que para $\lambda < 650 \text{ nm}$ o efeito de A2F é mais elevado. Além disso, a análise do fator de mérito, $F = 2\beta\lambda/\gamma$, mostrou que a amostra BPP50 é um material com potencial para aplicação em chaves ópticas no intervalo de 650-800 nm. Em síntese a determinação do espectro das não linearidades de terceira ordem de vidros oxifluoroborato de chumbo foi importante para o entendimento do papel dos átomos de oxigênio na resposta ONL dos vidros de metais pesados, e também para identificar o intervalo de frequências em que o material apresenta o melhor desempenho frente a uma determinada aplicação. O vidro BPP50 ($x=50$) pode ser explorado em limitadores ópticos para $\lambda < 650 \text{ nm}$, e acima deste intervalo pode ser usado no desenvolvimento de chaves puramente ópticas.

Capítulo 3. Microestruturação com laser de femtossegundos

3.1 Introdução

Os interesses no processamento de materiais com o uso do laser de femtossegundos, juntamente com uma breve revisão dos trabalhos explorados nesta área, foram apresentados na introdução desta dissertação. Neste capítulo abordaremos os aspectos teóricos que envolvem a microestruturação com laser de fs, a metodologia e o aparato experimental utilizado para a microestruturação superficial de três amostras vítreas distintas. A primeira amostra é o vidro BPP50, do sistema oxifluoroborato de chumbo $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbF}_2 - x\text{PbO}$, com $x = 50$ que, conforme os resultados do Capítulo 2, apresentou a melhor resposta ONL. As demais amostras são vidros borosilicatos dopados com CuO, em que duas matrizes distintas foram exploradas: a matriz BMZ, que contém principalmente B_2O_3 -MgO-ZnO e um pequeno teor de SiO_2 , e a matriz BSi, constituída basicamente por B_2O_3 - SiO_2 e óxidos modificadores (Mg, Na e Al).

3.2 Fundamentação teórica

A microfabricação com laser de femtossegundos é um processo pelo qual pulsos de um laser de femtossegundos são usados para induzir estruturas de tamanho micrométrico na superfície ou no volume de materiais. Tanto a microestruturação volumétrica quanto superficial ocorrem devido à ruptura óptica (do inglês *optical breakdown*), que consiste na transferência de energia de um campo óptico para um material, causando ionização de um grande número de elétrons. Nos sólidos, os elétrons transferem energia para a matriz, resultando em um dano permanente (56). Para que a microestruturação aconteça, a intensidade do campo óptico deve ser alta o suficiente para promover a absorção multifotônica. Como foi dito, a geração de efeitos ONLs só é possível com intensidades equivalentes a interação do campo interatômico, que correspondem a uma intensidade de luz laser $\sim 10^{20} \text{ W/m}^2$. Por exemplo, para alcançar tal intensidade, um pulso de 100 fs e 1 μJ deve ser focalizado em uma área de 200 μm^2 (6). Por este motivo, a microfabricação é feita utilizando-se osciladores laser ou sistemas amplificados de Ti:safira, em que

o feixe é focalizado na amostra através de uma objetiva de microscópio. A Figura 3.1 ilustra o efeito da interação do laser com o material, utilizando um sistema cw (do inglês *continuous wave*) e um feixe de laser pulsado focalizado (elevada intensidade). Considerando um feixe de laser de baixa intensidade (cw), cuja energia do fóton é inferior a energia do *gap* óptico, a luz será transmitida pelo material (Fig. 3.1.a). Por outro lado, no regime de intensidades elevadas ocorre absorção não linear, que pode resultar em dano permanente (Fig. 3.1.b) (21).

Figura 3.1: Representação da interação da luz com a matéria em regime de baixa (a) e levada (b) intensidade. A ruptura óptica ocorre no regime de altas intensidades levando a modificação permanente do material.

Uma vez que a intensidade necessária para gerar efeitos não lineares acontece apenas no volume focal do feixe de laser, essa interação NL e o subsequente dano ocorrem apenas localmente, ou seja, dentro de uma região confinada no material, limitada pela dimensão do volume focal. Assim, através da movimentação da amostra em relação ao feixe de laser é possível produzir padrões no volume ou na superfície dos sólidos em escalas micrométricas. A região modificada do vidro difere do restante do material em uma ampla variedade de propriedades que incluem o índice de refração, coeficiente de absorção, susceptibilidade não linear, estrutura local, morfologia, etc. Estas estruturas têm diversas aplicações na fotônica, principalmente no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos (6, 21).

3.2.1 Mecanismos da modificação do material com pulsos de fs

O processo pelo qual a energia de um laser é absorvida pelo material e a maneira pela qual o material responde são a chave para o entendimento do processo de microfabricação. O mecanismo de absorção depende da intensidade do laser e, portanto, da largura do pulso, τ , para uma dada fluência, F , relacionados à área do feixe (A) através das eqs. 3.1 e 3.2:

$$I = \frac{F}{\tau} = \frac{E}{\tau.A} \quad (3.1)$$

$$A = \frac{\pi.w_0^2}{4} \quad (3.2)$$

onde, w_0 é a cintura do feixe no foco (21). Para materiais opacos, enquanto a absorção linear é o principal mecanismo de absorção considerando pulsos longos com baixa intensidade (Figura 3.2 painel esquerdo), a absorção não linear pode tornar-se dominante para pulsos ultracurtos de elevada intensidade. Para materiais transparentes, a absorção origina-se de um processo não linear através da indução da ruptura óptica (2).

Figura 3.2: Representação da promoção do elétron da banda de valência para a banda de condução por: absorção linear (painel esquerdo) e absorção não linear. Absorção de multifótons (painel central) e ionização por avalanche (painel direito) (57).

A ruptura óptica induzida pelo laser é um processo onde, em geral, primeiramente gera-se um plasma no material transparente pelo pulso laser intenso. A absorção subsequente da energia do laser pelo plasma causa um dano irreversível da área atingida, resultando principalmente na mudança do índice de refração ou ablação (2). A dinâmica de transferência da energia de plasma para a rede, que é responsável pela alteração permanente do material, não é bem entendida. No entanto, o processo de absorção não linear é melhor compreendido, e consiste na fotoionização e ionização por avalanche. Considerando um material dielétrico transparente, a absorção de um feixe intenso com pulsos de fs acontece de acordo com as seguintes etapas: 1) produção de elétrons sementes através da fotoionização não linear (Figura 3.2 painel central); 2) fotoionização por avalanche (Figura 3.2 painel direito); e 3) formação de plasma.

A etapa 1) envolve a promoção dos elétrons de valência para a banda de condução através da absorção multifotônica. Estes elétrons funcionam como semente para a etapa seguinte. Através de um processo chamado de absorção de portadores livres, os elétrons semente podem continuar a absorver fótons (absorção linear) sendo promovido para estados de maior energia dentro da banda de condução. Quando essa energia exceder o mínimo da banda de condução por um valor maior do que a energia do *gap*, esse elétron pode ionizar outro elétron da banda de valência por colisão (ionização de impacto), deixando dois elétrons no estado de menor energia da banda de condução. Este processo se repete enquanto o campo do laser estiver presente, causando um aumento exponencial da densidade de elétrons na banda de condução, que consiste no efeito de ionização por avalanche (etapa 2). O consequente aumento da densidade de elétrons na banda de condução devido à ionização por avalanche leva à formação de plasma no material (etapa 3). Por fim, a energia do laser é absorvida pelo plasma, resultando no dano permanente do material na região do volume focal (21).

Considerando pulsos ultracurtos, a absorção descrita acima ocorre numa escala de tempo muito menor que a escala de tempo para transferir energia para a rede, desacoplando a absorção de processos de aquecimento da rede. Ao final do pulso laser, teremos essencialmente elétrons “quentes” e uma rede “fria” (56).

3.2.2 Influência dos parâmetros experimentais na microestruturação

Os parâmetros do laser e as propriedades do material têm um efeito significativo na interação da luz com a matéria e, portanto, no resultado do processo de microestruturação. A energia, taxa de repetição e duração do pulso tem um papel importante no processo de absorção de um material por estarem relacionadas com a intensidade de pico da luz laser, que pode ser escrita através da eq. 3.1, onde E é a energia do pulso, dada pela razão entre a potência média e a taxa de repetição do laser ($E = \bar{P}/f$). Essa dependência da energia do pulso com a taxa de repetição permite que tanto osciladores laser, que fornecem nJ de energia para taxa de repetição da ordem de MHz, quanto sistemas amplificados (μ J de energia para taxa de repetição de kHz) sejam utilizados para a microfabricação com pulsos de fs em vidros. Contudo, acredita-se que o mecanismo por trás deste processo seja diferente em cada caso. Principalmente porque com taxas de repetição de MHz o intervalo de tempo entre pulsos é menor do que o tempo de difusão térmica (1μ s), de tal forma que a energia depositada por pulso será acumulada na posição focal, formando uma fonte pontual de calor. Com isso, o acúmulo de calor devido à deposição de energia de pulsos sucessivos pode danificar uma região muito maior do que o volume focal, além de gerar efeitos que levem em conta o aquecimento local. Por outro lado, uma maior separação entre os pulsos, por conta da baixa taxa de repetição, não permite este acúmulo de calor (6, 21).

Dentre os parâmetros experimentais que envolvem a microfabricação, deve-se também considerar a focalização da luz através de objetivas de microscópio, cuja cintura do feixe gaussiano no foco é dada por:

$$w_0 = \frac{\lambda}{\pi \cdot NA} \sqrt{1 - NA^2} \quad (3.3)$$

onde NA é a abertura numérica da objetiva (58). Assim, a intensidade do feixe de laser necessária para provocar danos em um material passa a ser escrita como:

$$I \propto \frac{E \cdot NA^2}{\tau \cdot \lambda^2 \cdot (1 - NA^2)} \quad (3.4)$$

Porém, cabe ressaltar que a dependência da intensidade limiar de dano para microfabricação, I_{th} , com esses parâmetros geralmente não segue o comportamento esperado. Por exemplo, a dependência de I_{th} com τ foi investigada para valores até próximos a 10 fs, e não foi observada a relação inversa mostrada na eq. (3.4). Para τ

> 10 ps, I_{th} varia com $\tau^{1/2}$, indicando que efeito Joule dos elétrons excitados no início do pulso é responsável pelo dano óptico. Para $\tau < 10$ ps, I_{th} aumenta três vezes quando τ é aumentado por um fator de dez (59). Esta baixa dependência com τ se deve ao processo de ionização em avalanche; a ionização não linear cria os elétrons-semente, porém a dependência linear do processo de avalanche com a intensidade é a responsável pela alta densidade de excitação necessária para a microfabricação.

Quando τ e NA são fixos, o processo apresenta uma forte dependência em E . A energia mínima necessária para absorção não linear que produz elétrons sementes é denominada de energia limiar. Quando a irradiação é feita no volume do material e E é mantida próxima a esse limiar, a absorção produz uma mudança no índice de refração confinada ao volume focal. A magnitude da mudança do índice de refração depende do material em estudo, sendo que tanto aumento quanto diminuição no índice de refração tem sido observada. Em geral, a mudança de índice de refração é da mesma ordem de grandeza daquela obtida em fibras ópticas (10^{-3}). Tal mudança não é espacialmente homogênea, e os mecanismos responsáveis pela dependência do índice de refração com a posição ainda precisam ser mais bem entendidos; *stress*, densificação, mudanças de temperatura e formação de centros de cor contribuem diferentemente para cada material e para cada conjunto de condições de processamento. O aumento de E acima da energia limiar aumenta o tamanho da área afetada do material e a energia média do plasma. Na medida em que a energia do plasma aumenta, a blindagem iônica é reduzida causando repulsão Coulombiana entre os íons que, quando tem energia suficiente, leva a formação de um espaço vazio (6).

Uma vez que, em geral, o comprimento de onda, a taxa de repetição, a largura temporal e a energia máxima do pulso são determinados pelo laser utilizado, apenas a NA é um parâmetro livre (eq. 3.4). Porém, o intervalo de NAs que pode ser utilizado é limitado. Para valores baixos de NA , dois processos não lineares distintos competem com a deposição de energia: autofocalização e geração de luz branca. A autofocalização se manifesta quando a potência do pulso excede um valor crítico (~ 4 MW para sílica fundida), levando o pulso a colapsar em um filamento cujo diâmetro é menor do que aquele esperado por focalização externa. A geração de luz branca causa um alargamento espectral do pulso na medida em que ele se propaga.

Para NAs menores do que 0.1, o limiar de intensidade para ambos os processos é menor do que I_{th} . Os efeitos não lineares reduzem a reprodutibilidade e o controle sobre o processo de microfabricação, resultando em tamanhos característicos que não podem ser mais determinados pela focalização externa (6, 59, 60). Além de alterar a intensidade I , a NA também afeta a geometria da estrutura final em experimentos com pulsos únicos. Para NA acima de 0.6, as microestruturações tem características com simetria esférica; abaixo deste valor as estruturas resultantes tornam-se maiores e assimétricas (6).

3.3 Metodologia

O aparato experimental para a microfabricação com pulsos ultracurtos é constituído por três elementos fundamentais: o sistema laser, o estágio de translação nas direções XYZ e lentes de foco curto, em geral objetivas de microscópio, para gerar elevadas intensidades de luz na amostra. A Figura 3.3 apresenta um esquema simplificado do aparato experimental de microfabricação, em que além dos três elementos principais, utiliza-se também uma câmera CCD para visualizar a microestruturação em tempo real.

Figura 3.3: Esquema simplificado do aparato experimental para microestruturação. Os elementos principais são o laser, o estágio de translação e lentes objetivas.

Para a microestruturação das amostras vítreas analisadas neste trabalho, utilizamos um sistema laser Ti:safira amplificado, cujo comprimento de onda é 775 nm, com taxa de repetição de 1 kHz e pulso com duração de 150 fs, sendo o mesmo sistema utilizado para os experimentos do Capítulo 2. O estágio de translação em XYZ é composto por três motores (THORLABS), que suporta deslocamentos de até 2,5 cm, com precisão de 0,5 μm . A Figura 3.4 é uma fotografia do aparato experimental, que foi desenvolvido durante o trabalho apresentado na ref. (57). A montagem consiste de duas colunas dispostas ortogonalmente em relação à mesa óptica e paralelamente entre si, que são usadas para a fixação dos componentes ópticos, que consistem de espelhos e lentes. A câmera CCD também foi posicionada em uma dessas colunas. Para a visualização das microestruturas um sistema de iluminação foi colocado abaixo da amostra, que fica posicionada sobre os estágios de translação (xyz), cujos movimentos são controlados por computador.

Figura 3.4: Fotografia do aparato experimental utilizada para a microestruturação das amostras vítreas.

Para o entendimento do processo de microestruturação superficial das amostras BPP50, BMZ e BSi, investigamos a influência da focalização (NA), da energia do pulso (E) e da velocidade de varredura (v) do feixe. Para isso duas objetivas de microscópio foram utilizadas, cujas especificações estão apresentadas na Tabela 3.1. A energia do pulso foi controlada através de filtros de intensidade e verificada com um medidor de potência, posicionado anteriormente ao sistema experimental. No entanto os valores de E foram corrigidos com base na transmitância de cada objetiva (Tabela 3.1). As amostras foram transladadas na direção perpendicular ao feixe de laser (plano xy), com quatro velocidades distintas: 50, 100, 500 e 1000 $\mu m/s$, sendo estas consideradas como velocidade de varredura do feixe.

Tabela 3.1: Aumento, abertura numérica e transmitância em 775 nm das objetivas de microscópio utilizadas na microestruturação das amostras.

Aumento	Abertura numérica	Transmitância (%)
10x	0,25	63
40x	0,65	23

Em todos os experimentos, utilizou-se amostras polidas com espessura de 2 mm. Para a determinação das dimensões das microestruturas utilizamos um microscópio óptico confocal da Carl Zeiss, modelo LSM700, e um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da HITACHI, modelo TM3000, que não exige a deposição metálica na superfície da amostra. O espectro de absorção das amostras foi obtido através de um espectrômetro SHIMADZU UV-1800. A temperatura de transição vítrea das amostras foi determinada pela técnica de calorimetria exploratória de varredura (DSC), usando um calorímetro da TA Instruments-DSC 2910, com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}C/min$, atmosfera de ar sintético e cadinho de platina.

3.4 Resultados

Motivados pela possibilidade de desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos, a maioria dos trabalhos sobre microestruturação com laser de fs trata da modificação do índice de refração de vidros. No entanto, a microestruturação superficial tem um papel importante no entendimento do processo de ablação com

pulsos ultracurtos. Além dos parâmetros do laser, as propriedades do material também influenciam no resultado da microestrutura. Por esse motivo, analisamos três amostras diferentes, um vidro borato de chumbo (BPP50) e dois borosilicatos (BMZ e BSi), cujo espectro de absorção linear e as curvas de análise térmica estão ilustrados, respectivamente, nas Figuras 3.5 e 3.6. A Tabela 3.2 apresenta o comprimento de onda de corte, a energia do *gap* óptico e a temperatura de transição vítrea das amostras. Observa-se que os dois vidros borosilicatos possuem uma ampla banda de absorção no intervalo de $\sim 550 - 1000$ nm, que confere a cor azul ao vidro e é decorrente da transição eletrônica associada aos íons Cu^{2+} no nível 3d (61). Com relação à borda de absorção na região UV, observa-se que λ_c decresce para as amostras $\text{BPP50} > \text{BMZ} > \text{BSi}$. Nesta região, as transições eletrônicas são geralmente de dois tipos: a transição interbanda, onde os elétrons da banda de valência são transferidos para a banda de condução, e a transição interiônica, que é um processo de transferência de cargas entre íons vizinhos (27). Contudo, a principal influência no comprimento de onda dessa borda de absorção é atribuída a presença de oxigênios não ligantes (28). Tanto os íons de Cu^{+2} quanto os íons Pb^{+2} atuam como modificadores da rede, induzindo a formação de NBOs, que tem o efeito de diminuir a conectividade da rede vítrea resultando em menores valores de temperatura de transição vítrea (24, 61). A T_g do vidro BPP50 é cerca de 190°C inferior a dos vidros BMZ e BSi, que por outro lado possuem T_g bastante próximas.

Figura 3.5: Espectro de absorção linear das amostras BPP50, BMZ e BSi.

Figura 3.6: Curvas de DSC dos vidros BPP50, BMZ e BSi.

Tabela 3.2: Comprimento de onda de corte (λ_c), energia de *gap* óptico (E_{gap}) e temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras BPP50, BMZ e BSi.

Amostra	λ_c (nm)	E_{gap} (eV)	T_g (°C)
BPP50	395±2	3,14±0,02	318 ±2
BMZ	346±2	3,58±0,02	511±2
BSi	329±2	3,77±0,02	500±2

As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 ilustram a variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para as amostras BPP50, BMZ e BSi, respectivamente. A influência da varredura do feixe também está representada no gráfico. Os valores de L foram determinados através de imagens de microscopia óptica e representam a média de quatro medidas. Para todos os casos analisados, os resultados mostraram uma dependência logarítmica de L com E . Embora o processo de ablação seja bastante complexo, um modelo simplificado tem sido proposto para explicar a dependência das dimensões do dano com a fluência:

$$L \approx \alpha^{-1} \ln (F_a/F_{th}) \quad (3.5)$$

onde F_a é a fluência absorvida e F_{th} é a fluência de limiar de dano (56). A eq. 3.5 foi utilizada para ajustar os dados experimentais, no entanto, ao invés de fluência, os dados foram ajustados em relação à energia do pulso. As linhas contínuas nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 representam o ajuste teórico, e os símbolos são os resultados experimentais para diferentes velocidades.

Figura 3.7: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BPP50, usando objetivas de $NA = 0,65$ e $0,25$. Os símbolos representam os dados experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (▲) 500 e (▼) 1000 $\mu m/s$. A linha contínua é o ajuste teórico.

Figura 3.8: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BMZ, usando objetivas de $NA = 0,65$ e $0,25$. Os símbolos representam os dados experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (▲) 500 e (▼) 1000 $\mu m/s$. A linha contínua é o ajuste teórico.

Figura 3.9: Variação da largura do dano óptico (L) em função da energia do pulso (E), para a amostra BSi, usando objetivas de $NA = 0,65$ e $0,25$. Os símbolos representam os dados experimentais para velocidade de (■) 50, (●) 100, (▲) 500 e (▼) 1000 $\mu m/s$. A linha contínua é o ajuste teórico.

A partir do ajuste teórico, determinou-se a energia de limiar de dano (E_{th}) para cada amostra, apresentados na Tabela 3.3. Os valores de E_{th} representam a média das quatro velocidades para os experimentos usando a objetiva de NA = 0,25, que apresentaram o melhor ajuste. Observa-se que a energia de limiar de dano aumenta para as amostras BPP50 < BSi < BMZ. No entanto, dentro do erro estimado, a E_{th} dos dois vidros borosilicatos são praticamente iguais. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos para a temperatura de transição vítrea (Tabela 3.2), que também sofre um aumento de BPP50 < BSi < BMZ. A T_g é um indicativo da energia das ligações químicas do material, onde as ligações mais fracas estão associadas com os menores valores de T_g . Este fato explica a relação encontrada para a energia de limiar de dano e a temperatura de transição vítrea. O vidro BPP50 apresentou um valor de E_{th} inferior ao das demais amostras em decorrência de suas ligações químicas mais fracas. Consequentemente, uma menor energia por pulso foi necessária para romper essas ligações, resultando no dano permanente da região irradiada.

Tabela 3.3: Energia de limiar de dano para os vidros BPP50, BMZ e BSi. Os valores foram obtidos a partir do ajuste teórico das curvas de NA = 0,25 e representam a média das velocidades.

Amostra	E_{th} (μJ)
BPP50	0,15 ± 0,01
BMZ	0,46 ± 0,07
BSi	0,38 ± 0,03

Para um valor fixo de E , observa-se nas Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 que a objetiva de NA = 0,65 causa um dano maior no material do que a objetiva de NA = 0,25. Este resultado é esperado, uma vez que o aumento da abertura numérica provoca uma maior focalização do feixe, e consequentemente o aumento da intensidade. O aumento da abertura numérica também tende a aumentar a dependência de L com a velocidade de varredura do feixe. O aumento da velocidade tem o efeito de diminuir o tamanho do dano devido ao menor tempo em que a mesma região do material fica exposta à radiação. Contudo, este efeito é mais pronunciado para a NA=0,65. Conforme ilustra a Figura 3.10, para o valor de E fixo em 4 μJ, a largura do dano variou 8 μm quando a velocidade foi elevada de 50 para 1000 μm/s, enquanto que para a NA de 0,25 esta variação foi de apenas 3 μm.

Figura 3.10: Variação da largura do dano em função da velocidade de varredura do feixe utilizando objetivas de NA = 0,65 e 0,25, para a amostra BPP50. A Energia do pulso foi fixada em 4 μJ .

A fim de verificar as características da região danificada pela varredura do laser, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas. Um exemplo típico dos danos obtidos após a irradiação com o laser de femtossegundos é apresentado na Figura 3.11, que ilustra o MEV e a fotografia do vidro BPP50 na direção perpendicular ao feixe de laser ($E = 3,5 \mu\text{J}$, $NA = 0,65$ e $v = 100 \mu\text{m/s}$). Duas características relevantes podem ser observadas: i) a ablação da região central da área irradiada, e ii) a formação de estruturas com uma certa regularidade ao redor dessa região.

Figura 3.11: Microscopia eletrônica de varredura e fotografia do vidro BPP50 na direção perpendicular ao feixe de laser com $E = 3,5 \mu\text{J}$, $NA = 0,65$ e $v = 100 \mu\text{m/s}$.

A ablação é um dos tipos de mudança permanente que ocorre no material após a irradiação com o laser. Experimentos recentes mostraram que a ablação com pulsos ultracurtos é um processo que envolve a emissão de partículas em pelo menos dois estágios. No primeiro estágio uma fina camada superficial, da ordem da profundidade de penetração óptica, é ablacionada pela emissão de elétrons, sublimação e transição para o estado de plasma. Este processo inicial ocorre na escala de tempo de nanossegundos ou inferior a isso. O segundo estágio envolve a difusão de calor para dentro da amostra e a emissão de partículas e gotículas após várias dezenas de nanossegundos, devido ao processo de ebulição. É importante notar que a ejeção de material na etapa inicial pode consumir a maior parte da energia depositada pelo laser, especialmente quando essa energia é bastante próxima ao limiar de dano. Com isso, o efeito térmico é minimizado, o que resulta na redução do dano colateral ao redor da zona de ablação (56).

A formação de estruturas periódicas após a irradiação com pulsos de fs, tal como na Figura 3.11, tem sido observada em semicondutores e é explicada com base na interferência entre o feixe incidente e a luz que é espalhada na superfície do material devido a suas imperfeições. Esta interferência leva a modulação periódica da intensidade absorvida, que ocasiona a formação de estruturas periódicas com dimensões da ordem do comprimento de onda (62). Este fenômeno tem sido estudado principalmente em placas de silício cristalino e é conhecido como LIPSS, sigla proveniente do inglês *laser induced periodic surface structures*. Estruturas com formatos de cones, colunas e ondulações foram observadas. A morfologia da estrutura depende, principalmente, da atmosfera em que a amostra está inserida e da quantidade de pulsos laser que atingem a mesma área (62). As estruturas induzidas pelo laser na superfície dos vidros analisados neste trabalho possuem um formato oval, cujo diâmetro, em geral, é inferior a 1 μm .

3.5 Conclusões do capítulo

Este capítulo apresentou o estudo da microestruturação superficial de três vidros distintos com laser de femtossegundos. A energia do pulso, a focalização e a velocidade de varredura do laser foram alteradas a fim de determinar as condições experimentais para a obtenção de microestruturas em vidros e identificar a dependência destes parâmetros com o dano óptico causado pela irradiação. Em

todos os casos analisados, este dano envolve a ablação do material, ocasionada pela elevada intensidade do laser. Adicionalmente, observou-se a formação de estruturas com formatos regulares ao redor da região ablacionada, que são induzidas pela interferência entre o feixe de laser incidente e a luz espalhada na superfície da amostra. A largura do dano apresentou um comportamento logarítmico com a energia do pulso e um ajuste teórico deste comportamento mostrou que a energia de limiar de dano para cada amostra aumenta de acordo com a relação $BPP50 < BSi < BMZ$, também observada para a temperatura de transição vítrea.

Capítulo 4. Produção de nanopartículas de Cu^0 pela irradiação com laser de femtossegundos

4.1 Introdução

Desde o surgimento da óptica não linear, cientistas do mundo todo têm trabalhado na preparação de materiais com elevadas respostas ONL visando o desenvolvimento de diversos dispositivos fotônicos. Nos últimos anos, pesquisas voltadas para a produção e caracterização de nanopartículas metálicas têm revelado o potencial destas partículas dentro dessa área. Elas têm atraído a atenção de pesquisadores devido a sua elevada polarizabilidade e tempo de resposta ultrarápido. O aumento do campo local devido a ressonância de plásmon propiciado pelas nanopartículas causa o engrandecimento da susceptibilidade não linear de terceira ordem (63). Estas não linearidades não dependem apenas do tipo, do tamanho e da forma da nanopartícula, mas também da constante dielétrica, condutividade térmica e da capacidade calorífica da matriz que as hospeda (64). Dentre os diversos materiais usados para a produção de nanopartículas metálicas, os vidros têm sido bastante explorados, pois além de possuírem propriedades que favorecem a resposta ONL, eles podem ser produzidos no formato de fibras, que possibilita sua utilização na área das telecomunicações ópticas e no desenvolvimento de lasers de fibra (65).

Diferentes metodologias têm sido usadas para a obtenção de nanopartículas metálicas em vidros. Em geral as nanopartículas em vidros são produzidas através dos métodos de fusão e moldagem, sol-gel, troca iônica e implantação iônica, seguidos por um processo de tratamento térmico. No entanto, nenhum destes procedimentos permite o controle espacial da formação das nanopartículas, o que é desvantajoso para muitas aplicações práticas. Neste contexto, a microestruturação com laser de femtossegundos é um método que confere elevada resolução espacial e tem possibilitado a formação de nanopartículas metálicas em estruturas tridimensionais com resolução na escala micrométrica. Adicionalmente, o tamanho e a distribuição das nanopartículas podem ser manipulados pela modificação das condições de irradiação (66).

A produção de nanopartículas em vidros através da microfabricação com laser de femtossegundos ocorre em dois estágios: a primeira etapa é conhecida como fotoredução, onde os íons metálicos usados como dopantes são reduzidos para átomos através do efeito ONL causado pela irradiação com pulsos ultracurtos. Posteriormente, um tratamento térmico é aplicado para promover a difusão e agregação destes átomos levando a formação de nanopartículas (67). A maioria dos trabalhos mostra a produção de nanopartículas de Au e Ag (67-71). Embora nanopartículas de metais nobres forneçam boas respostas ONLs e sejam relativamente fáceis de serem preparadas, sua utilização em dispositivos fotônicos pode ser inviável devido ao preço associado à sua produção.

Desta forma, neste capítulo apresentamos a produção de nanopartículas de Cu^0 no volume e na superfície do vidro BSi, pela técnica de microestruturação com laser de femtossegundos. O cobre, além de ser mais barato, é estável, apresenta excelentes propriedades ONLs e tempo de resposta ultra-rápido, no intervalo de μs a ps . Apesar dessas vantagens, foram encontrados na literatura apenas três trabalhos que demonstram a obtenção de nanopartículas de Cu em vidros (34, 72, 73). Estas pesquisas foram desenvolvidas por duas equipes, que apesar de serem independentes, trabalharam em conjunto nos trabalhos pioneiros sobre a produção de nanopartículas metálicas em vidros pela irradiação com laser de fs. Com isso, a obtenção deste resultado é ainda bastante restrita, e os fenômenos envolvidos não são completamente entendidos.

4.2 Metodologia

A estabilidade da ligação Si–O–B faz com que os vidros borosilicatos apresentem excelentes propriedades mecânicas e elevada tolerância a ambientes corrosivos (74). Por esse motivo, a amostra BSi foi utilizada para a obtenção das nanopartículas de Cu^0 . Amostras polidas, de 2 mm de espessura, foram irradiadas utilizando o mesmo sistema laser e montagem experimental apresentados na seção 3.3. A amostra foi transladada em relação ao feixe de modo a formar um padrão de grade, com cerca de 250 linhas de $3500\ \mu\text{m}$ de comprimento. Para identificar a influência dos parâmetros experimentais na obtenção das nanopartículas, diferentes condições de irradiação foram exploradas. A velocidade de varredura do feixe, abertura numérica da objetiva, energia do pulso e o espaçamento entre as linhas

foram variados. Um forno elétrico de atmosfera aberta (EDG 1800) foi utilizado para o tratamento térmico, efetuado logo após a irradiação. A influência da temperatura de tratamento térmico também foi investigada. Na tentativa de verificar a presença de nanopartículas na superfície ou no volume do vidro, utilizamos as técnicas de espectroscopia de absorção UV-VIS (Cary 17 e SHIMADZU-UV1800), microscopia eletrônica de transmissão (JEOL, JEM 2010 URP do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), microscopia eletrônica de varredura (JEOL, JSM 6610, do departamento de física da UFG) e reflectância difusa (Minolta, CM2600d).

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Microestruturação superficial

A Figura 4.1a ilustra o vidro BSi após a irradiação com o laser de fs. Pulsos de $258 \mu\text{J}$ foram focalizados na superfície da amostra utilizando uma objetiva de abertura numérica de 0,25. A velocidade de varredura do feixe foi de $1000 \mu\text{m/s}$, mantendo o espaçamento entre as linhas (d) em $15 \mu\text{m}$. Uma estimativa dos resultados do Capítulo 3 (Fig. 3.9), indica que a largura da linha é da ordem de $20 \mu\text{m}$ e, portanto, estas linhas se sobrepõem umas as outras devido ao espaçamento utilizado. Observa-se que a área irradiada ficou opaca (branca) por conta do processo de ablação do material. Em seguida, o vidro foi levado para o tratamento térmico à 570°C durante 1 h e, conforme ilustra a Figura 4.1b, a área irradiada mudou de cor ficando avermelhada. A Figura 4.2 é uma micrografia eletrônica de varredura desta região vermelha, que sugere que ocorreu uma fusão e resolidificação da área irradiada.

Figura 4.1: a) Vidro BSi irradiado superficialmente ($NA=0,25$, $E=258 \mu\text{J}$, $v=1000 \mu\text{m/s}$, $d = 15 \mu\text{m}$);
b) após o tratamento térmico à $570^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Figura 4.2: MEV da região irradiada após o tratamento térmico.

É conhecido que a presença de nanopartículas causa alteração da cor do material, dependendo de sua forma e tamanho. Vidros da antiguidade (século XIII e XIV) de cor vermelha intensa, chamados de vidro de rubi, foram recentemente investigados e os resultados demonstram que esta cor é devido a presença de nanocristais de cobre (75). De fato, o cobre é um corante tradicional de vidros comerciais, cuja cor resultante depende de seu estado de oxidação: Cu^{2+} resulta em um vidro azul, vidros com Cu^+ são incolores e Cu^0 confere coloração vermelha intensa. O espectro de absorção destes vidros vermelhos é caracterizado por uma banda relativamente ampla em 450 nm e um pico estreito em 570 nm, que de acordo com a referência (76) são atribuídos respectivamente aos átomos de cobre livre (Cu^0) e à presença de nanocristais de cobre. O pico de absorção em 570 nm é uma consequência da oscilação coletiva dos elétrons, sendo denominada de ressonância de plásmons superficiais (RPS). A posição exata e a largura desse pico dependem do tamanho e da distribuição de tamanho dos nanocristais, respectivamente (76). O aumento do raio das nanopartículas desloca a banda de ressonância de plásmons para maiores comprimentos de onda (77, 78).

Como a região irradiada do vidro BSi ficou opaca, não foi possível efetuar medidas de absorção UV-VIS. Contudo, utilizamos a técnica de refletância difusa para obter o espectro de absorção, que está ilustrado na Figura 4.3 (linha pontilhada), em que o eixo y representa a razão entre o coeficiente de absorção pelo coeficiente de espalhamento. A linha contínua no gráfico da Figura 4.3 representa o vidro antes da irradiação com o laser de fs. Embora o equipamento não ofereça uma boa resolução (10 nm), é possível identificar que a área irradiada e tratada

termicamente apresenta uma banda de absorção centrada em 565 nm, que pode ser identificada com a ressonância de plásmon das nanopartículas de cobre.

Figura 4.3: Espectro do coeficiente de absorção (K) em relação ao coeficiente de espalhamento (S) do vidro BSi como preparado (linha contínua) e após a irradiação com laser de fs e tratamento térmico (linha pontilhada).

Amostras irradiadas na superfície utilizando a objetiva de $\text{NA} = 0,65$ também apresentaram mudança de coloração após o tratamento térmico. A diminuição da velocidade de varredura do feixe ($100 \mu\text{m/s}$) e o aumento da temperatura de tratamento térmico também resultam neste efeito de mudança de cor. Com base nos resultados obtidos, acreditamos que a irradiação com o laser de fs juntamente com o tratamento térmico induz a formação de nanopartículas de cobre na superfície do vidro.

4.3.2 Microestruturação volumétrica

A obtenção e o controle de nanopartículas metálicas no volume dos vidros é mais interessante do ponto de vista de aplicações fotônicas. Para atingir tal objetivo, o vidro BSi foi irradiado cerca de $500 \mu\text{m}$ abaixo da superfície utilizando os seguintes parâmetros: $\text{NA} = 0,25$, $E = 289 \mu\text{J}$, $v = 1000 \mu\text{m/s}$ e $d = 13 \mu\text{m}$. No entanto, estes parâmetros provocaram a propagação de trincas na amostra. Para evitar este

problema e investigar a influência da energia do pulso no processo de microfabricação, E foi diminuída para 154, 99 e 34 μJ . A Figura 4.4 apresenta uma fotografia da amostra irradiada no volume utilizando esses quatro valores de E , juntamente com o espectro de absorção destas regiões. Observa-se que independente do valor de E , a área atingida pelo laser muda de cor. Tal mudança corresponde a uma larga banda no espectro de absorção no intervalo de 490 – 670 nm. É importante notar que quando a energia do pulso foi diminuída de 154, para 99 e 34 μJ , a intensidade dessa banda de absorção decresce, enquanto seu centro desloca-se para maiores comprimentos de onda, de 558nm para 567 e 586 nm, respectivamente.

Figura 4.4: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi como preparado (A) e das áreas irradiadas com 154 (C), 99 (D) e 34 μJ mW (E), usando $\text{NA}=0,25$, $v = 1000 \mu\text{m/s}$, $d = 13 \mu\text{m}$. A região B foi irradiada com energia do pulso igual a $E=289 \mu\text{J}$ e apresentou a propagação de trincas, por esse motivo o experimento foi interrompido.

Após a irradiação, a amostra foi levada para o tratamento térmico (TT) em 450 °C por 1h. Este tratamento resultou no desaparecimento da cor gerada pela irradiação e, conseqüentemente, o espectro de absorção dessas áreas ficou equivalente ao do vidro como preparado, conforme ilustra a Figura 4.5. A única alteração observada após o tratamento térmico são as trincas ocasionadas pela elevada energia de pulso na região B. Com base no fato da banda de absorção entre 490 – 670 nm (Figura 4.4) estar posicionada no mesmo intervalo de λ

correspondente à RPS, em princípio poderíamos supor que somente a irradiação com o laser de fs levaria a formação de nanopartículas no volume do vidro (34), e que o tratamento térmico subsequente teria o efeito de transformar essas nanopartículas em íons de cobre, com já foi relatado na literatura (72). No entanto, no presente trabalho essa banda de absorção foi associada com a formação de centros de cor, tais como armadilhas de vacâncias de oxigênios não ligantes, processo que também foi observada em vidros silicatos após a irradiação com laser de fs (66).

Figura 4.5: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi após irradiação no volume e tratamento térmico a $450^{\circ}\text{C}/1\text{h}$. A região A representa o vidro não irradiado e as regiões B, C, D e E foram irradiadas com energia do pulso de $289\text{ }\mu\text{J}$ para 154 (C), 99 (D) e $34\text{ }\mu\text{J}$ (E), respectivamente ($\text{NA}=0,25$, $v = 1000\text{ }\mu\text{m/s}$, $d = 13\text{ }\mu\text{m}$).

Experimentos variando a velocidade de varredura do feixe revelaram que a banda entre $490 - 670\text{ nm}$, associada à formação de centros de cor, também diminuí de intensidade com a redução da velocidade da irradiação. Além de variar a energia do pulso e a velocidade de varredura do feixe, investigamos também a influência da temperatura de tratamento térmico para a obtenção de nanopartículas de Cu no volume dos vidros. A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais para a irradiação com a objetiva de $\text{NA}=0,25$ e $d=13\text{ }\mu\text{m}$. No entanto, em todos esses casos a irradiação com laser de fs gerou a formação de centros de cor no material, que desapareceram após o tratamento térmico.

Tabela 4.1: Velocidade de varredura (v), energia do pulso (E) e temperatura de tratamento térmico para a irradiação volumétrica usando objetiva de $NA=0.25$ e espaçamento entre as linhas de $13\text{ }\mu\text{m}$.

Velocidade $\mu\text{m/s}$	Energia do pulso (μJ)	Temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$) por 1h
1000	289	450
	154	
	99	
	34	
2000	288	550
1000		
500		
50	261	570

A fim de investigar a influência da abertura numérica no processo de obtenção de nanopartículas no volume do vidro BSi, utilizamos a objetiva com $NA = 0.65$ e variamos as condições de velocidade de varredura e temperatura de tratamento térmico. Para evitar problemas com a propagação de trincas, a distância entre as linhas foi fixada em $15\text{ }\mu\text{m}$. A Figura 4.6 apresenta o espectro de absorção e a fotografia da amostra após a irradiação com $v= 100\text{ }\mu\text{m/s}$ e $E= 92\text{ }\mu\text{J}$ ($NA=0,65$ e $d =15\text{ }\mu\text{m}$). Observa-se que o espectro da região irradiada (B) apresenta maiores valores de absorbância no intervalo 400-700 nm, que também pode ser atribuída a formação de centros de cor. No entanto, esta banda bastante larga não é tão intensa e nítida quanto à banda obtida após a irradiação com a objetiva de $NA=0,25$ (Fig. 4.4). De fato, a fotografia da Figura 4.6 mostra apenas uma leve alteração da cor da área atingida pelo laser.

Essa amostra foi levada ao tratamento térmico a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h. Após este procedimento notamos que a região irradiada mudou de cor, permanecendo vermelha, o que pode estar relacionado com a formação de nanopartículas de cobre no volume do vidro. Conforme ilustra a Figura 4.7, o espectro de absorção dessa região vermelha apresenta uma banda em 570 nm , que pode ser uma consequência da ressonância de plásmom das nanopartículas de cobre.

Figura 4.6: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi como preparado (região A) e após irradiação no volume com $\text{NA}=0,65$, $d = 15 \mu\text{m}$, $v = 100 \mu\text{m/s}$ e $E = 92 \mu\text{J}$ (região B).

Figura 4.7: Espectro de absorção e fotografia do vidro BSi após a irradiação ($\text{NA}=0,65$, $d = 15 \mu\text{m}$, $v = 100 \mu\text{m/s}$ e $E = 92 \mu\text{J}$) e tratamento térmico a $600 \text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$. A banda em 570 nm é devido a ressonância de plasma das nanopartículas.

A fim de verificar se a área vermelha gerada após a irradiação e tratamento térmico é realmente devido à presença de nanopartículas de cobre no volume do vidro, medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas.

Para isso, a região irradiada foi separada do restante do vidro e transformada em pó. A Figura 4.8 apresenta a amostra que foi triturada e as imagens de MET, em que fica evidente a presença de nanopartículas, cujo diâmetro é aproximadamente 15 nm. É possível notar os planos cristalinos das nanopartículas, onde o padrão observado na imagem da direita sugere a sobreposição de 3 ou mais partículas.

Figura 4.8: Região do vidro BSi após a irradiação ($NA=0,65$, $d = 15 \mu m$, $v = 100 \mu m/s$ e $E = 92 \mu J$) e tratamento térmico ($600 \text{ }^{\circ}C/1h$), e imagens de MET, que demonstram a presença de nanopartículas de diâmetro de $\sim 15 \text{ nm}$.

Com o objetivo de identificar a dependência das condições de irradiação e da temperatura de tratamento térmico no processo de produção de nanopartículas no volume dos vidros, diferentes parâmetros experimentais foram investigados, de acordo com os dados da Tabela 4.2. A obtenção da cor vermelha no volume do vidro só foi observada quando a irradiação foi feita com $v = 100 \mu m/s$ e temperatura de tratamento térmico de $600 \text{ }^{\circ}C$. Velocidades de varredura mais rápidas e/ou tratamento térmico em temperaturas inferiores não causaram a alteração da cor da área irradiada, sugerindo que não ocorre a formação de nanopartículas. A influência da energia do pulso também foi estudada, no entanto este parâmetro parece não influenciar significativamente os resultados. Mesmo com a diminuição de E , mantendo fixo $v = 100 \mu m/s$ e $TT = 600 \text{ }^{\circ}C$, observou-se a formação de estruturas vermelhas no volume do vidro. Com isso, nossos resultados indicam que velocidades de varredura do feixe mais lentas e temperaturas de tratamento térmico mais elevadas favorecem a obtenção de nanopartículas de cobre em vidros.

Tabela 4.2: Velocidade de varredura (v), energia do pulso (E) e temperatura de tratamento térmico para a irradiação volumétrica usando objetiva de $\text{NA}=0.65$ e espaçamento entre as linhas de $15\text{ }\mu\text{m}$.

Velocidade $\mu\text{m/s}$	Energia do pulso (μJ)	Temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)
1000	92	570
500		
1000	92	580
100		
1000	92	600
100		
100	104	
	83	
	18	

Observou-se que existe uma tendência da formação das nanopartículas na superfície inferior da área irradiada. A Figura 4.9 ilustra a fotografia de ambos os lados de uma amostra após a microfabricação e tratamento térmico ($\text{NA}=0,65$, $v = 100\text{ }\mu\text{m/s}$ e $\text{TT} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$), utilizando dois espaçamentos distintos: $d = 3\text{ }\mu\text{m}$ (região A) e $d = 70\text{ }\mu\text{m}$ (região B). Nas imagens da região A, fica evidente que a precipitação das nanopartículas ocorre na superfície inferior da área irradiada. Este fato pode estar associado com a redistribuição do perfil de intensidade do feixe, onde provavelmente ocorre um efeito de autofocalização que favorece maiores intensidades na região inferior da área irradiada. Este fenômeno foi recentemente relatado na literatura (34). A fotografia da região B na Figura 4.9 permite visualizar que somente as áreas atingidas pelo laser ficam vermelhas, indicando a potencialidade da técnica de microfabricação no controle espacial das nanopartículas.

Figura 4.9: a) Fotografia da superfície superior e b) inferior do vidro após a irradiação ($NA=0,65$, $v = 100 \mu m/s$) e tratamento térmico em $600^\circ C/1h$, usando $d = 3 \mu m$ (região A) e $d = 70 \mu m$ (região B). Propagação de trincas ocorre devido ao pequeno valor de d na região A.

A obtenção de nanopartículas metálicas em vidros pela técnica de microfabricação com laser de femtossegundos é explicada com base no processo de ionização multifotônica. Como na matriz vítrea existem íons de cobre, a reação de foto-redução, $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu^0$ pode ocorrer nas regiões atingidas pelo laser. Posteriormente, a aplicação do tratamento térmico promove a difusão atômica, e os átomos de Cu^0 se agregam formando as nanopartículas. Nos experimentos em que não foi observada a formação de nanopartículas, acreditamos que a elevada velocidade de varredura do feixe favorece a formação de centros de cor e não gera elétrons livres em quantidade suficiente para promover a foto-redução de um número significativo de íons de cobre. Além disso, a energia fornecida pelo tratamento térmico abaixo de $600^\circ C$ apenas excita os elétrons armadilhados (centros de cor), fazendo com que eles retornem para o seu estado energético fundamental (79).

4.4 Conclusões do capítulo

Neste capítulo mostramos as condições experimentais necessárias para se obter nanopartículas de cobre na superfície e no volume de vidros através da técnica de microestruturação com laser de femtossegundos. Amostras do vidro BSi foram irradiadas na superfície usando objetivas de $\text{NA}=0,25$ e $0,65$ e velocidade de varredura do feixe de 100 e $1000 \mu\text{m/s}$. Em ambos os casos, após o tratamento térmico em $570^\circ\text{C}/1\text{h}$, a área atingida pelo laser ficou vermelha, cujo espectro de absorção apresenta uma banda em 565 nm , atribuída a ressonância de plásmon de nanopartículas de cobre. Para a obtenção de nanopartículas no volume do vidro, foi necessário a utilização de velocidades de varredura de $100 \mu\text{m/s}$ e temperatura de tratamento térmico de $600^\circ\text{C}/1\text{h}$.

A produção de nanopartículas de cobre pela irradiação com laser de femtossegundos decorre de um processo óptico não linear, onde a foto-redução dos íons de Cu^{+2} deve-se ao processo de ionização multifotônica. O tratamento térmico subsequente promove a difusão e agregação dos átomos de cobre, resultando na formação de nanopartículas. Nossos resultados mostraram que a velocidade de varredura do feixe e a temperatura de tratamento térmico são parâmetros fundamentais na produção das nanopartículas. Existe uma combinação ótima, envolvendo menores velocidades de varredura e elevadas temperaturas de tratamento térmico, que permite a produção dessas nanopartículas em vidros borosilicatos. O controle de nanopartículas metálicas em espaços muito bem definidos tem um papel importante no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, uma vez que microestruturas com elevadas propriedades ópticas não lineares podem ser preparadas.

Capítulo 5. Conclusões

Esta dissertação apresentou o estudo das propriedades ópticas não lineares e a microfabricação com laser de femtossegundos em vidros boratos. O sistema vítreo oxifluoroborato de chumbo possui elevada susceptibilidade ONL de terceira ordem, que é favorecida pela substituição dos íons de flúor por oxigênio. O aumento do coeficiente de absorção de dois fótons e do índice de refração não linear das amostras foi atribuído a formação de oxigênios não ligantes. Os resultados revelaram que este sistema vítreo é interessante para aplicação em limitadores ópticos para comprimentos de onda abaixo de 650 nm e o vidro BPP50 pode ser usado em chaves puramente ópticas no intervalo de 650-800 nm.

Os experimentos de microfabricação com laser de femtossegundos revelaram que é possível produzir microestruturas com formato de linhas na superfície dos vidros, com dimensões de 3 a 35 μm de largura e até 25 mm de comprimento. A largura dessas microestruturas pode ser controlada através dos parâmetros do laser, como a focalização, velocidade de varredura e energia por pulso. As menores microestruturas podem ser fabricadas utilizando energias próximas ao limiar de dano, que é mais elevada para vidros borosilicatos do que vidros boratos de chumbo. Adicionalmente, a microestruturação feita no volume e na superfície do vidro BSi, revelou que é possível produzir nanopartículas de cobre nas regiões atingidas pelo laser. No entanto, existe uma combinação ótima entre a velocidade de varredura do laser e a temperatura de tratamento térmico efetuado após irradiação que permite a formação dessas nanopartículas. Menores velocidades de varredura e temperaturas mais elevadas favorecem esse processo.

Futuramente, pretendemos utilizar os conhecimentos adquiridos durante este trabalho para produzir guias de onda monomodo nos vidros boratos de chumbo e investigar as possibilidades de produzir nanopartículas de diferentes metais no volume de vidros, identificando como varia o tamanho e a distribuição dessa nanopartículas. Pretendemos também estudar, com mais detalhes, o processo de ablação em vidros através da irradiação com pulsos ultracurtos.

Capítulo 6. Referências bibliográficas

- 1 ELIJAH KANNATEY-ASIBU, J., *Principles of laser materials processing*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, p. 819, 2009.
- 2 LIU, X.; DU, D.; MOUROU, G. Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 33, n.10, p. 1706-1716, 1997.
- 3 GOWER, M. C. Industrial applications of laser micromachining. *Optics Express*, v. 7, n.2, p. 56-67, 2000.
- 4 PRONKO, P. P.; DUTTA, S. K.; SQUIER, J.; RUDD, J. V.; DU, D.; MOUROU, G. Machining of Submicron Holes Using a Femtosecond Laser at 800-Nm. *Optics Communications*, v. 114, n.1-2, p. 106-110, 1995.
- 5 VAREL, H.; ASHKENASI, D.; ROSENFELD, A.; WAHMER, M.; CAMPBELL, E. E. B. Micromachining of quartz with ultrashort laser pulses. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 65, n.4-5, p. 367-373, 1997.
- 6 GATTASS, R. R.; MAZUR, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. *Nature Photonics*, v. 2, n.4, p. 219-225, 2008.
- 7 TONG, L. M.; GATTASS, R. R.; MAXWELL, I.; ASHCOM, J. B.; MAZUR, E. Optical loss measurements in femtosecond laser written waveguides in glass. *Optics Communications*, v. 259, n.2, p. 626-630, 2006.
- 8 DORAISWAMY, A.; JIN, C.; NARAYAN, R. J.; MAGESWARAN, P.; MENTE, P.; MODI, R.; AUYEUNG, R.; CHRISEY, D. B.; OVSIANIKOV, A.; CHICHKOV, B. Two photon induced polymerization of organic-inorganic hybrid biomaterials for microstructured medical devices. *Acta Biomaterialia*, v. 2, n.3, p. 267-275, 2006.
- 9 CARDOSO, M. R.; TRIBUZI, V.; BALOGH, D. T.; MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R. Laser microstructuring for fabricating superhydrophobic polymeric surfaces. *Applied Surface Science*, v. 257, n.8, p. 3281-3284, 2011.
- 10 SHEN, M. Y.; CROUCH, C. H.; CAREY, J. E.; MAZUR, E. Femtosecond laser-induced formation of submicrometer spikes on silicon in water. *Applied Physics Letters*, v. 85, n.23, p. 5694-5696, 2004.
- 11 HER, T. H.; FINLAY, R. J.; WU, C.; DELIWALA, S.; MAZUR, E. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses. *Applied Physics Letters*, v. 73, n.12, p. 1673-1675, 1998.
- 12 HIRAO, K.; MITSUYU, T.; SI, J.; QIU, J., eds. *Active glass for photonic devices: photoinduced structures and their application*. 2001, Springer: New York. 234.
- 13 YAMANE, M.; ASAHARA, Y., *Glasses for Photonics*, Port Chester, NY: Cambridge University Press, 2000.
- 14 DAVIS, K. M.; MIURA, K.; SUGIMOTO, N.; HIRAO, K. Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Optics Letters*, v. 21, n.21, p. 1729-1731, 1996.
- 15 SIEGEL, J.; FERNANDEZ-NAVARRO, J. M.; GARCIA-NAVARRO, A.; DIEZ-BLANCO, V.; SANZ, O.; SOLIS, J.; VEGA, F.; ARMENGOL, J. Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold. *Applied Physics Letters*, v. 86, n.12, p. 121109 1-3, 2005.

- 16 MIURA, K.; QIU, J. R.; MITSUYU, T.; HIRAO, K. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses. *Optics Letters*, v. 25, n.6, p. 408-410, 2000.
- 17 DAI, Y.; ZHU, B.; QIU, J.; MA, H.; LU, B.; CAO, S.; YU, B. Direct writing three-dimensional Ba₂TiSi₂O₈ crystalline pattern in glass with ultrashort pulse laser. *Applied Physics Letters*, v. 90, n.18, 2007.
- 18 LIN, G.; PAN, H.; DAI, Y.; HE, F.; CHEN, D.; CHENG, Y.; JIANG, X.; ZHANG, L.; QIU, J.; ZHAO, Q. Formation of Si nanocrystals in glass by femtosecond laser micromachining. *Materials Letters*, v. 65, n.23-24, p. 3544-3547, 2011.
- 19 LIN, G.; PAN, H.; QIU, J.; ZHAO, Q. Nonlinear optical properties of lead nanocrystals embedding glass induced by thermal treatment and femtosecond laser irradiation. *Chemical Physics Letters*, v. 516, n.4-6, p. 186-191, 2011.
- 20 LIU, Y.; ZHU, B.; DAI, Y.; QIAO, X.; YE, S.; TENG, Y.; GUO, Q.; MA, H.; FAN, X.; QIU, J. Femtosecond laser writing of Er³⁺-doped CaF₂ crystalline patterns in glass. *Opt. Lett.*, v. 34, n.21, p. 3433-3435, 2009.
- 21 KROL, D. M. Femtosecond laser modification of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n.2-9, p. 416-424, 2008.
- 22 BONI, L. D., *Não linearidades ópticas em azocompostos*. 2004, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 23 BOYD, R. W., *Nonlinear Optics*, San Diego: Academic Press Inc, 1992.
- 24 SHELBY, J. E., ed. *Introduction to glass Science and Technology*. ed. C.T.R.S.o. Chemistry. 1997.
- 25 ROJAS, S. S., *Propriedades térmicas e estruturais do sistema CaB₄O₇-CaB₂O₄ visando o desenvolvimento de dosímetro termoluminescente*. 2005, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 26 CALLISTER, W. D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- 27 VARSHNEYA, A. K., *Fundamentals of inorganic glasses*, San Diego: Academic Press, Inc, 1994.
- 28 FUXI, G., *Optical and spectroscopic properties of glass* Berlin: Springer-Verlag, 1992.
- 29 PAN, Z. D.; MORGAN, S. H.; LONG, B. H. Raman-scattering cross-section and nonlinear-optical response of lead borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 185, n.1-2, p. 127-134, 1995.
- 30 PETROPOULOS, P.; EBENDORFF-HEIDEPRIEM, H.; FINAZZI, V.; MOORE, R. C.; FRAMPTON, K.; RICHARDSON, D. J.; MONRO, T. M. Highly nonlinear and anomalously dispersive lead silicate glass holey fibers. *Optics Express*, v. 11, n.26, p. 3568-3573, 2003.
- 31 RAI, V. K.; MENEZES, L. D. S.; DE ARAUJO, C. B. Two-photon absorption in TeO₂-PbO glasses excited at 532 and 590 nm. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 91, n.3, p. 441-443, 2008.
- 32 JANA, S.; KARMAKAR, B.; KUNDU, P. Unusual visible absorption in high PbO lead borate glass. *Materials Science-Poland*, v. 25, n.4, p. 1127-1134, 2007.

- 33 DELOBELLE, B.; SALUT, R.; COURVOISIER, F.; DELOBELLE, P. A detailed study through the focal region of near-threshold single-shot femtosecond laser ablation nano-holes in borosilicate glass. *Optics Communications*, v. 284, n.24, p. 5746-5757, 2011.
- 34 TENG, Y.; ZHOU, J.; LUO, F.; LIN, G.; QIU, J. Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 357, n.11-13, p. 2380-2383, 2011.
- 35 GRESSLER, C. A.; SHELBY, J. E. Properties and Structure of Pbo-Pbf₂-B₂O₃ Glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 66, n.3, p. 1127-1131, 1989.
- 36 SOUZA, A. G.; GUEDES, I.; FREIRE, P. T. C.; MENDES, J.; CUSTODIO, M. C. C.; LEBULLENGER, R. M.; HERNANDES, A. C. Raman spectroscopy study of high B₂O₃ content lead fluoroborate glasses. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 30, n.7, p. 525-529, 1999.
- 37 M'PEKO, J. C.; DE SOUZA, J. E.; ROJAS, S. S.; HERNANDES, A. C. Fluoride-modified electrical properties of lead borate glasses and electrochemically induced crystallization in the glassy state. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n.4, p. 044908 1-10, 2008.
- 38 SOUZA, J. E. D., *Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros B₂O₃-PbO-PbF₂ abaixo da temperatura de transição vítrea*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2010, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 166.
- 39 FEITOSA, C. A. C., *Síntese, cristalização e caracterização de vidros do sistema TiO₂ – BaO – B₂O₃*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2004, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 40 EL-DIASTY, F.; ABDEL-BAKI, M.; ABDEL-WAHAB, F. A. Tuned intensity-dependent refractive index $n(2)$ and two-photon absorption in oxide glasses: Role of non-bridging oxygen bonds in optical nonlinearity. *Optical Materials*, v. 31, n.2, p. 161-166, 2008.
- 41 GU, B.; JI, W.; HUANG, X. Q.; PATIKL, P. S.; DHARMAPRAKASH, S. M. Nonlinear optical properties of 2,4,5-Trimethoxy-4'-nitrochalcone: observation of two-photon-induced excited-state nonlinearities. *Optics Express*, v. 17, n.2, p. 1126-1135, 2009.
- 42 SAMINENI, P.; PERRET, Z.; WARREN, W. S.; FISCHER, M. C. Measurements of nonlinear refractive index in scattering media. *Optics Express*, v. 18, n.12, p. 12727-12735, 2010.
- 43 SMOLORZ, S.; KANG, I.; WISE, F.; AITKEN, B. G.; BORRELLI, N. F. Studies of optical nonlinearities of chalcogenide and heavy-metal oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 257, p. 310-317, 1999.
- 44 BOYD, G. T. Applications Requirements for Nonlinear-Optical Devices and the Status of Organic Materials. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 6, n.4, p. 685-692, 1989.
- 45 SIQUEIRA, J. D. P., *Implementação da técnica de varredura-Z com luz branca supercontínua gerada em fibras fotônicas na determinação do espectro de não-linearidades*, in *Instituto de Física de São Carlos*. 2008, UNiversidade de São Paulo: São Carlos.
- 46 VIVAS, M. G., *Relação entre a estrutura molecular e as propriedades de absorção de multi-fótons em compostos orgânicos π -conjugados* in *Instituto de Física de São Carlos*. 2011, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 47 SHEIKBAHAE, M.; SAID, A. A.; VANSTRYLAND, E. W. High-Sensitivity, Single-Beam N₂ Measurements. *Optics Letters*, v. 14, n.17, p. 955-957, 1989.
- 48 SHEIKBAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T. H.; HAGAN, D. J.; VANSTRYLAND, E. W. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n.4, p. 760-769, 1990.

- 49 MILAM, D. Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. *Applied Optics*, v. 37, n.3, p. 546-550, 1998.
- 50 PAN, Z. D.; HENDERSON, D. O.; MORGAN, S. H. A Raman Investigation of Lead Haloborate Glasses. *Journal of Chemical Physics*, v. 101, n.3, p. 1767-1774, 1994.
- 51 TERASHIMA, K.; SHIMOTO, T. H.; YOKO, T. Structure and nonlinear optical properties of PbO-Bi₂O₃-B₂O₃. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 38, n.4, p. 211-217, 1997.
- 52 MIZRAHI, V.; DELONG, K. W.; STEGEMAN, G. I.; SAIFI, M. A.; ANDREJCO, M. J. 2-Photon Absorption as a Limitation to All-Optical Switching. *Optics Letters*, v. 14, n.20, p. 1140-1142, 1989.
- 53 CORREA, D. S.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; COHANOSCHI, I.; HERNANDEZ, F. E.; MENDONCA, C. R. Z-scan theoretical analysis for three-, four- and five-photon absorption. *Optics Communications*, v. 277, n.2, p. 440-445, 2007.
- 54 PEARL, S.; ROTENBERG, N.; VAN DRIEL, H. M. Three photon absorption in silicon for 2300-3300 nm. *Applied Physics Letters*, v. 93, n.13, p. 3, 2008.
- 55 LIU, X. P.; OSGOOD, R. M.; VLASOV, Y. A.; GREEN, W. M. J. Mid-infrared optical parametric amplifier using silicon nanophotonic waveguides. *Nature Photonics*, v. 4, n.8, p. 557-560, 2010.
- 56 CERAMI, L.; MAZUR, E.; NOLTE, S.; SCHAFFER, C. B., *Femtosecond laser micromachining*.
- 57 CARDOSO, M. R., *Microestruturação de superfícies poliméricas a laser: fabricação de superfícies superhidrofóbicas*, in Instituto de Física de São Carlos. 2010, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 58 GOMES, V. T. R. P., *Microfabricação por fotopolimerização via absorção de dois fótons*, in Instituto de Física de São Carlos. 2009, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- 59 TIEN, A. C.; BACKUS, S.; KAPTEYN, H.; MURNANE, M.; MOUROU, G. Short-pulse laser damage in transparent materials as a function of pulse duration. *Physical Review Letters*, v. 82, n.19, p. 3883-3886, 1999.
- 60 ASHCOM, J. B.; GATTASS, R. R.; SCHAFFER, C. B.; MAZUR, E. Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, v. 23, n.11, p. 2317-2322, 2006.
- 61 RAO, N. S.; RAO, L. S.; GANDHI, Y.; RAVIKUMAR, V.; VEERAIHAH, N. Copper ion as a structural probe in lead bismuth arsenate glasses by means of dielectric and spectroscopic studies. *Physica B-Condensed Matter*, v. 405, n.19, p. 4092-4100, 2010.
- 62 BONSE, J.; BAUDACH, S.; KRUGER, J.; KAUTEK, W.; LENZNER, M. Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, v. 74, n.1, p. 19-25, 2002.
- 63 TOKIZAKI, T.; NAKAMURA, A.; KANEKO, S.; UCHIDA, K.; OMI, S.; TANJI, H.; ASAHARA, Y. Subpicosecond time response of third-order nonlinearity of small copper particles in glass. *Applied Physics Letters*, v. 65, n.8, p. 941-943, 1994.
- 64 WANG, Y. H.; Y.M.WANG; C.J.HAN; J.D.LU; L.L.JI Experimental analysis of optical limiting properties of Cu nanoclusters. *Physica B*, v. 405, p. 2664-2667, 2010.

- 65 JU, S.; WATEKAR, P. R.; KANG, S. G.; CHUNG, J. K.; KIM, C. J.; HAN, W. T. Effect of TEOS addition on formation of Au metal nano-particles in Au-doped optical fiber and its optical nonlinearity. *Journal of non-crystalline solids*, v. 356, p. 2578-2582, 2010.
- 66 ZENG, H.; QIU, J.; YUAN, S.; YANG, Y.; CHEN, G. Precipitation of metallic nanoparticles inside silicate glasses by femtosecond laser pulses. *Ceramics International*, v. 34, n.3, p. 605-608, 2008.
- 67 HAMZAOU, H. E.; BERNARD, R.; CHAHADIH, A.; CHASSAGNEUX, F.; BOIS, L.; JEGOUSO, D.; HAY, L.; CAPOEN, B.; BOUAZAOU, M. Room temperature direct space-selective growth of gold nanoparticles inside a silica matrix based on a femtosecond laser irradiation. *Materials Letters*, v. 64, p. 1279-1282, 2010.
- 68 ZENG, H.; QIU, J.; YUAN, S.; YANG, Y.; CHEN, G. Precipitation of metallic nanoparticles inside silicate glasses by femtosecond laser pulses. *Ceramics International*, v. 34, p. 605-608, 2008.
- 69 HU, X.; ZHAO, Q.; JIANG, X.; ZHU, C.; QIU, J. Space-selective co-precipitation of silver and gold nanoparticles in femtosecond laser pulses irradiated AgC, Au3C co-doped silicate glass. *Solid State Communications*, v. 138, p. 43-46, 2006.
- 70 QIU, J.; SHIRAI, M.; NAKAYA, T.; SI, J.; JIANG, X.; ZHU, C.; HIRAO, K. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses. *Applied Physics Letters*, v. 81, n.16, p. 3040-3042, 2002.
- 71 LIN, A.; KIM, B. H.; MOON, D. S.; CHUNG, Y.; HAN, W. T. Cu²⁺-doped germano-silicate glass fiber with high resonant nonlinearity. *Optics Express*, v. 15, n.7, p. 3667-3672, 2007.
- 72 HUA, B.; SHIMOTSUMA, Y.; NISHI, M.; MIURA, K.; HIRAO, K. Micro-modification of Metal-doped Glasses by a Femtosecond Laser. *Journal of Laser Micro Nanoengineering*, v. 2, n.1, p. 36-39, 2007.
- 73 TENG, Y.; QIAN, B.; JIANG, N.; LIU, Y.; LUO, F.; YE, S.; ZHOU, J.; ZHU, B.; ZENG, H.; QIU, J. Light and heat driven precipitation of copper nanoparticles inside Cu(2+)-doped borate glasses. *Chemical Physics Letters*, v. 485, n.1-3, p. 91-94, 2010.
- 74 PARASHAR, V. K.; ORHAN, J. B.; SAYAH, A.; CANTONI, M.; GIJS, M. A. M. Borosilicate nanoparticles prepared by exothermic phase separation. *Nature nanotechnology*, v. 3, p. 589-594, 2008.
- 75 COLOMBAN, P.; TOURNIE, A.; RICCIARDI, P. Raman spectroscopy of copper nanoparticle-containing glass matrices: ancient red stained-glass windows. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, n.12, p. 1949-1955, 2009.
- 76 SCHREIBER, H. D.; STONE, M. A.; SWINK, A. M. Novel red-blue dichroic glass containing copper nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n.6-7, p. 534-538, 2006.
- 77 MANIKANDAN, D.; MOHAN, S.; MAGUDAPATHY, P.; NAIR, K. G. M. Blue shift of plasmon resonance in Cu and Ag ion-exchanged and annealed soda-lime glass: an optical absorption study. *Physica B-Condensed Matter*, v. 325, n.1-4, p. 86-91, 2003.
- 78 COLOMBAN, P.; SCHREIBER, H. D. Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 36, n.9, p. 884-890, 2005.
- 79 QIU, J. R.; JIANG, X. W.; ZHU, C. S.; SHIRAI, M.; SI, J.; JIANG, N.; HIRAO, K. Manipulation of gold nanoparticles inside transparent materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 43, n.17, p. 2230-2234, 2004.