



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

# FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS EM NIOBATO DE LÍTIO ( $\text{LiNbO}_3$ )

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

por

*Valdeci Bosco dos Santos*

Orientador: Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes

Co-orientadores: Dr. Dmitrii Vassilievitch Petrov

Recife- Pe, Brasil  
Junho-2003



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS EM  
NIOBATO DE LÍTIO (LiNbO<sub>3</sub>)**

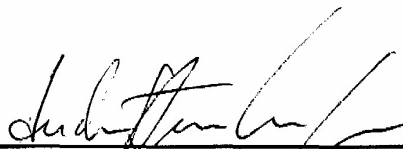
***Valdeci Bosco dos Santos***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**Banca Examinadora :** Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes (Orientador)  
Prof. Dr. Elio Meneses-Pacheco  
Prof. Dr. Ricardo Emmanuel de Souza

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada:



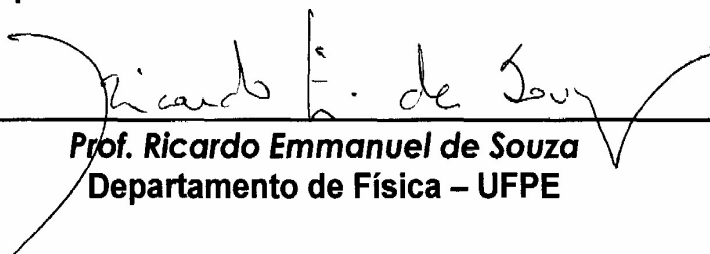
---

**Prof. Anderson Stevens Leonidas Gomes**  
Departamento de Física - UFPE  
(Orientador)



---

**Prof. Élio Meneses Pacheco**  
Departamento de Eletrônica e Sistemas - UFPE



---

**Prof. Ricardo Emmanuel de Souza**  
Departamento de Física - UFPE

***Fabricação e Caracterização de Guias de Ondas em Niobato de Lítio (LiNbO<sub>3</sub>)***

por

***Valdeci Bosco dos Santos***

Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Pós-Graduação em Ciência de Materiais  
Recife - PE - Brasil  
03 de Junho de 2003

Dedico esta tese a minha mãe, **Valdira**, pela sua dedicação, apoio e presença em todos os meus momentos. A minha irmã, **Valéria**, por seu apoio e compreensão e **amigos** que verdadeiramente compartilham a vida comigo.

Obrigada!

---

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela oportunidade em conjunto com todo o meu esforço, de aqui estar aprendendo e adquirindo mais e novos conhecimentos. Acredito que ter conseguido transpor todos os obstáculos, para que assim pudesse dar termino a este trabalho, fez-me uma pessoa vitoriosa. Acredito ser uma pessoa iluminada por Deus. Cabe a mim agradecer cada vez mais por tantas coisas que já possuo neste plano e que ainda falta adquirir concretamente em algum outro, porém que já existem.

A meu pai, que sei que de onde ele está, tem torcido por mim e vibrando a cada momento meu. Está enviando luz para mim! O meu agradecimento vai pelo Senhor continuar olhando e protegendo a mim, a minha mãe e a Valéria.

A minha mãe, Valdira, que é a melhor mãe que eu poderia ter. Se tivesse que nascer de novo e pudesse escolher uma mãe, com certeza seria ela. Mãe sou extremamente grata, por tudo, por minha educação, pelos meus princípios. Sabemos que não foi nada fácil a minha chegada até aqui, mas nunca ouvi uma só palavra de desânimo, pelo contrario. É a melhor e maior incentivadora e torcedora que eu poderia ter. Sei que nunca poderei retribuir tudo que tenha feito e faz por mim. Sei que sou seu orgulho, e espero a cada dia atravessar mais e mais fronteiras e atingir os meus objetivos. Que Deus permita que eu tenha muitas conquistas, pois sei que as minhas conquistas serão as suas também. Que Deus permita que a Senhora esteja em muitas e/ou em todas elas. Obrigada, mãe!

A minha irmã, Valéria, que do jeito dela e na minha ausência em casa, tomou conta da minha mãe. Obrigada pelo seu apoio, pela torcida e pelo seu humor em determinadas situações. Acho que o estar afastada de casa, nos ajudou a ficarmos mais amigas e unidas. Valeu irmãzinha!

Ao meu orientador, Anderson, que nos momentos que considero crucial em todo o tempo de mestrado, mostrou-se humano comigo. Nem todos os orientadores têm a sensibilidade que ele teve. Isto fez com que a minha permanência aqui e o desenvolvimento do meu trabalho pudesse ser mais tranquilo. É um profissional competente. Sou grata por sua orientação, disposição em ajudar-me, atenção, generosidade e paciência.

Ao meu co-orientador Mike, com que sempre me senti à vontade para falar sobre tudo. Agradeço pela orientação, por sua paciência em ouvir-me, pela generosidade, humor, atenção. Ajudou-me em todos os momentos da minha tese. É um profissional muito competente.

---

Ao também meu co-orientador Dimitrii, por quem tenho muito respeito pela sua competência e que me ajudou nos momentos iniciais do meu trabalho. Sou lhe grata pela orientação, por sua paciência, humor, generosidade, atenção e observações.

A todo os professores do programa de materiais, que a mim deram aula. Em especial ao professor Antonio Azevedo, que desde os primeiros contatos quando ainda estava em Aracaju até hoje, pessoalmente, encontrei nele sempre atenção e disposição em ajudar-me.

Aos técnicos do Departamento de Física: Blênio, pelas suas observações, ajuda e o suporte para que o nosso trabalho transcorresse da melhor forma possível. Aos técnicos (João Carlos, André e Clécio), pela disposição em realizar as medidas experimentais e a ajuda no que foi preciso e a Virgínia, profissional e principalmente mulher, que teve paciência comigo no laboratório de química e que foi sensível e atenciosa em perceber-me como pessoa.

Aos funcionários do DF: Carlos, Breno, Claudécio, Linet, Simone e serviços gerais, pela atenção, competência e disposição em também me ajudar.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

Aos colegas de curso, em particular a primeira e a segunda turma de Ciências de Materiais, pelos momentos de estudos, ajuda, conversas e almoços de turma.

Aos colegas do laboratório de fotônica pela ajuda em coisas triviais, mas que nem sempre sabemos, conversas importantes e as brincadeiras também.

Aos colegas e amigos do DF, DQF e Materiais, em especial: Geraldo, Sidney, Glória, Gustavo e Luís Geraldo por todas as nossas conversas, por toda a ajuda e atenção.

Aos meus familiares e colegas em Aracaju que torceram para que tudo transcorresse bem por aqui.

As amigas (Bia, Renata e Dina) que deixei fisicamente em Aracaju e as mestras (Cristiane e Carla) que, assim como eu, também estão longe de casa. À distância não nos separou. Nos contatos ainda que relâmpago, pude perceber a preocupação e todo o esforço para que sempre estivesse bem. O conforto, o respeito, o bem querer que tem para comigo, fez-me senti-las bem pertinho de mim. Mesmo à distância, contribuíram para que conseguisse chegar ao fim.

As minhas grandes amigas que aqui formei: Paola, Patrícia Nóbrega, Paula Teresa e Rosanne. Milton Nascimento canta em sua música: “amigo é coisa pra gente guardar, debaixo de sete chaves...”. Sei que deixo um pedacinho de mim com elas e levo um pedacinho delas

---

comigo. O novo sempre assusta, e nunca vou esquecer de uma frase da Patrícia: Você não esta sozinha, você tem amigos aqui!. Pois é, até então duvidava. Mas, são nos momentos em que mais precisamos que reconhecemos quem são os verdadeiros amigos, e obtive a resposta com estas quatro meninas. Bastava alguma situação, e lá estava senão todas juntas, mas pelo menos uma delas. Poderia dizer as qualidades a cada uma delas individualmente, porém prefiro falar às coisas que são comuns a todas e que com certeza me uniram a elas. São companheiras, conselheiras, fieis, divertidas e simplesmente amigas. Por mais que venha agradecê-las, jamais poderei retribuir o que fizeram por mim em todos os momentos. E que momentos! Posso dizer que foram a minha família aqui. Que Deus abençoe a cada uma. Muito obrigada!

Agradeço também as famílias da Patrícia Nóbrega e Paula Teresa. Sempre senti falta da minha casa, da minha mãe. Tanto a Patrícia quanto a Paula, me proporcionaram estar entre as suas famílias. Talvez, vocês não saibam o bem que me fizeram, levando me para as suas casas. Acho que família é o que mais precisamos quando estamos longe da nossa família. Portanto, agradeço a D. Carol, seu Garibalde e ao Marconi (mãe, pai e irmão da Patrícia) e a D. Luzinete e a Dani (mãe e irmã da Paula Teresa), por todo carinho, atenção, hospitalidade e a sensação de bem estar que vocês me ofereceram.

Continuarei sempre agradecendo e me lembrando de todos que direta ou indiretamente me ajudaram, mesmo que não tenha registrado seus nomes aqui.

---



## ÍNDICE

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas .....	v
Lista de Abreviações .....	vi
<b>Capítulo 1 – Introdução</b>	
1.1– Introdução	1
<b>Capítulo 2 – Guias de Onda em Substrato de LiNbO<sub>3</sub></b>	
2.1 – Guia de Onda Planar	5
2.1.1 – Modos de Propagação: Óptica Geométrica	7
2.2 – Niobato de Lítio (LiNbO <sub>3</sub> )	16
2.3 – Características Gerais	17
2.3.1 – Propriedades Cristalinas	17
2.3.2 – Propriedades Ópticas	20
2.4 – Referências Bibliográficas	22
<b>Capítulo 3 – Processos de Fabricação e Caracterização de Guias de Ondas em LiNbO<sub>3</sub></b>	
3.1 – Introdução	25
3.2 – O Processo da Troca Protônica	26
3.3 – Tratamento Térmico	36
3.4 – Procedimento Experimental e Método da Fabricação do Guia de Onda	39
3.4.1 – Processo de Limpeza e Preparação da Amostra	40
3.4.2 – Processo de Fabricação de Guias de Ondas pela Método do Refratário	41
3.4.3 – Processo de Fabricação de Guias de Ondas pela Método de Ampola Selada	43

3.5 – Técnicas de Caracterização	45
3.5.1 – Caracterização por Acoplamento de Luz	46
3.5.1.1 –Princípio da Medida Experimental	47
3.5.2 – Caracterização por Difração de Raios-X	50
3.5.3 – Caracterização por Microscopia de Varredura(SEM)	51
3.6 – Referências Bibliográficas	53
<b>Capítulo 4 – Resultados</b>	
4.1 – Resultados e Discussão	57
4.1.1 – Método do Refratário	63
4.1.2 – Método da Ampola Selada	69
4.1 – Referências Bibliográficas	75
<b>Capítulo 5 – Conclusões</b>	77
Perspectivas .....	80
Apresentação de Trabalhos em Eventos .....	81
Apêndice .....	82

---

## RESUMO

Nos últimos anos, o cristal de niobato de lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ), vem sendo amplamente usado em dispositivos óptico-integrados, devido as suas características como: altos coeficientes eletro-ópticos e não-lineares, piezoelectricidade, ferroelectricidade, grande birefringência entre outros. Neste presente trabalho, estamos utilizando este cristal como substrato na fabricação de guias de ondas ópticos, que são estruturas capazes de guiar a onda eletromagnética e confiná-la na superfície de um material. Para a fabricação dos guias de onda planares, estamos utilizando o simples processo já bem conhecida há mais de um século, que é a troca protônica, TP (em inglês, proton exchange, PE), com tratamento térmico posterior (em inglês, annealed proton exchange, APE). O tratamento térmico é necessário devido às modificações estruturais na rede cristalina realizadas pela introdução de prótons. Para a manufatura dos guias, estamos fazendo o uso de dois métodos: um recipiente de vidro refratário e ampola de vidro selada. O ácido benzóico puro, foi utilizado tanto no refratário quanto nos tubos. Já a mistura de ácido benzóico diluído em benzoato de lítio foi usado somente nas ampolas. A caracterização óptica das amostras foi realizada por acoplamento de prisma e os resultados obtidos concordam com outros discutidos na literatura. Tentativas de medidas experimentais de curva “rocking” para investigarmos as modificações da estrutura cristalina, foram realizadas pela técnica de difração de raios-X. Através de microscopia de varredura, foi realizada medidas de análise quantitativa para saber a quantidade de prótons existentes na amostra com TP.

**ABSTRACT**

In the last several years, the crystal of lithium niobate ( $\text{LiNbO}_3$ ), has become widely used in integrated-optic devices, due to its characteristics such as: high electro-optic and nonlinear coefficients, piezoelectric and ferroelectric properties, and large birefringence, among others. In this present work, we are using this crystal as a substrate in the manufacture of optical waveguides, which are structures capable of guiding the electromagnetic wave and confining it in the surface of a material. For the manufacture of the slab waveguides, we are using a simple, well-known process already known for more than a century, which it is proton exchange (PE), with subsequent annealing (APE). Annealing is necessary to correct the structural modifications in the crystalline lattice caused by the introduction of protons. For the manufacture of the guides, we make use of two methods: of a refractory glass container and a closed glass ampoule. Pure benzoic acid, was used in both methods. Whereas a diluted mixture of benzoic acid and lithium benzoate was used only in the ampoules. Optical characterization of the samples by prism coupling shows that the results obtained agree with those expected from the literature. Attempts of experimental measures of rocking curve to investigate the modifications of the crystalline structure, have been carried out by the technique of X-ray diffraction. Scanning electron microscopy, was carried out in an attempt to quantitatively measure the amount of protons existing in the sample with PE.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b>	Desenho esquemático do guia de onda indicando sistema de coordenadas utilizado.....	5
<b>Figura 2.2:</b>	Modos de propagação em guias de ondas.[2,3,4] a)Modos Radiativos, b)Modos de Substrato, c)Modos Guiados.....	7
<b>Figura 2.3:</b>	Ilustração da condição de fase [1] .....	10
<b>Figura 2.3.1:</b>	Demonstração da distância entre os pontos B e C.....	11
<b>Figura 2.4:</b>	Solução gráfica dos auto-valores das constantes de propagação da equação (2.23) [1] .....	14
<b>Figura 2.5:</b>	Cristal de $\text{LiNbO}_3$ ao longo do eixo cristalográfico c. Bolas grandes claras: oxigênio; bolas grandes escuras: nióbio e bolas pretas: lítio. Posições dos átomos de Lítio e Nióbio no cristal de $\text{LiNbO}_3$ com relação aos octaedros formados pelos átomos de oxigênio, na fase ferroelétrica ( $T < T_c$ ). As linhas horizontais representam os planos formados pelos átomos de oxigênio[9].....	18
<b>Figura 2.6:</b>	Planos de espelho do cristal de $\text{LiNbO}_3$ [9] .....	19
<b>Figura 3.1:</b>	Diagrama esquemático da mudança de índice de refração versus profundidade de um típico perfil tipo degrau.....	29
<b>Figura 3.2:</b>	Típico perfil de diferentes guias de onda com respectivos tipos de troca protônica ( $\text{TP}_I$ , $\text{TP}_{II}$ e $\text{TP}_{III}$ ).....	33
<b>Figura 3.3:</b>	Variação de $\Delta n_e$ com $e_{33}^*$ no diagrama de fase estrutural da TP mais tratamento térmico em guia de onda formadas por $H_x\text{Li}_{x-1}\text{NbO}_3$ em z-cut [18], onde respectivamente: – PE( $T=200 - 300^\circ\text{C}$ ); •, + –Trat. Térmico em 300 e $400^\circ\text{C}$ . As setas indicam a direção em que a concentração de prótons aumenta.....	34
<b>Figura 3.4:</b>	Transformação de fase durante o tratamento térmico dos guias de ondas [18].....	36

<b>Figura 3.5:</b>	Diagrama esquemático da mudança de índice de refração versus profundidade de um típico perfil para tratamento térmico..	38
<b>Figura 3.6:</b>	Aparato experimental para a fabricação de guias de ondas pelo método do refratário .....	42
<b>Figura 3.7:</b>	Esquema de tubos de vidro utilizado para a troca protônica e sugerido por Li et al[14] .....	44
<b>Figura 3.8:</b>	Arranjo experimental esquemático do acoplamento por prisma....	48
<b>Figura 3.9:</b>	Aparato experimental utilizado no acoplamento do guia de onda. a)componentes da caixa óptica; c) amostra acoplada na base do prisma.....	49
<b>Figura 3.10:</b>	Caracterização por microscopia de varredura (SEM): a) imagem do cristal de $\text{LiNbO}_3$ após troca protônica e b) os elementos presentes no guia, onde o principal pico é o do Nióbio .....	52
<b>Figura 4.1:</b>	Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência. Ângulos de acoplamentos com seus respectivos índices efetivos dos modos: $63.2495^{\circ}$ (2.3066), $62.2855^{\circ}$ (2.2868), $60.8364^{\circ}$ (2.2559) e $59.0188^{\circ}$ (2.2148) .....	58
<b>Figura 4.2:</b>	Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência.Ângulos de acoplamentos com seus respectivos modos dos índices efetivos: $62.9328^{\circ}$ (2.3003) e $59.6348^{\circ}$ (2.2287) .....	59
<b>Figura 4.3:</b>	Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência para o índice de refração do substrato.....	60
<b>Figura 4.4:</b>	Perfil de índices realizados para TP e Tratamento Térmico .....	61
<b>Figura 4.5:</b>	Perfil do guia de onda construído pelo programa de aquisição .....	62
<b>Figura 4.6:</b>	Perfil do guia de onda tipo $\text{TP}_{\text{II}}$ construído pelo programa de aquisição .....	63

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b>	Coeficientes da equação (2.18) para os índices refrativos ordinários e extraordinários do congruente $\text{LiNbO}_3$ [14].....	21
<b>Tabela 2.2:</b>	Dependência dos índices de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) do cristal de $\text{LiNbO}_3$ com alguns respectivos comprimento de onda em $T= 24.5^\circ\text{C}$ . *Refere-se a técnica do crescimento do cristal.....	21
<b>Tabela 3.1:</b>	Características do ácido benzóico[5].....	28
<b>Tabela 3.2:</b>	Condições para a realização da troca protônica para a formação de diferentes fases do $H_x\text{Li}_{x-1}\text{NbO}_3$ [17].....	35
<b>Tabela 4.1:</b>	Guias de onda planares fabricado (método do refratário) com ácido benzóico puro .....	65
<b>Tabela 4.2:</b>	Estatísticas dos guias de onda com a amostra 08 .....	66
<b>Tabela 4.2.1:</b>	Estatísticas do guias de onda sem a amostra 08 .....	67
<b>Tabela 4.3:</b>	Tratamento térmico dos guias de ondas planares fabricado .....	69
<b>Tabela 4.4:</b>	Guias de onda planares fabricado(método da ampola) com ácido benzóico puro e com concentrações de benzoato de lítio ...	71
<b>Tabela 4.5:</b>	Guias de onda (estatísticas) .....	74

## LISTA DE ABREVIÇÕES

<b>Nome</b>	<b>Abreviação</b>
Ácido Benzóico.....	AB
Annealing Proton Exchange .....	APE
Benzoato de Lítio.....	BL
Inverso Wentzel-kramers_Brillouin .....	IWKB
Modo Transversal Elétrico .....	TE
Modo Transversal Magnético .....	TM
Momento de Dipolo.....	P
Proton Exchange .....	PE
Reflexão Interna Total .....	RIT
Temperatura de Curie.....	T <sub>C</sub>
Troca Protônica .....	TP





## ***CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO***

## 1.1 – Introdução

A capacidade de transmissão e processamento de sinais em sistemas de comunicações ópticas tem crescido dramaticamente a partir do desenvolvimento dos primeiros lasers, na década de 60 e em particular com os lasers de semicondutores na década de 70. Avanços significativos ocorreram desde então em praticamente todos os componentes utilizados em tais sistemas.

Tipicamente, um sistema de comunicações ópticas inclui um transmissor, que deve ser modulado, um meio de transmissão, e um receptor que recebe o sinal após sua demodulação. O conjunto transmissor-modulador pode ser diretamente o próprio laser ou um laser seguido por um modulador. O meio de transmissão é uma fibra óptica e o receptor, um fotodiodo. Moduladores/demoduladores totalmente ópticos ainda são dispositivos de laboratório, e os dispositivos comercialmente disponíveis são optoeletrônicos.

Nas fibras ópticas, que é um elemento passivo, a propagação da luz ocorre devido à reflexão interna total (RIT), pois o índice de refração do núcleo é maior do que o da casca (que é maior do que o ar). Já os moduladores ópticos são elementos ativos, baseados também em guias de onda, mas com geometria canal. Neles, a luz é propagada e confinada em finas camadas (filmes) de um material (substrato) usando também o princípio da RIT. Os guias de onda planares e canais servem de base para o desenvolvimento de diversos componentes de óptica integrada, como: modulador, isolador, polarizador, acoplador, chaves ópticas e conversor de luz.

Assim como circuitos integrados têm miniaturização eletrônica, guia de onda tem chamado muita a atenção pela miniaturização de circuitos integrados ópticos. Um número maior de componentes estão sendo construídos cada vez mais em pequenos diâmetros, compactos, leves, requerem baixa potência e têm baixo custo econômico. Unido a isto, tem a grande eficiência, praticidade e rapidez no processo de fabricação, melhora significativa no atual processamento, transmissão e recepção de sinais, além da compatibilidade com fibras ópticas.

A capacidade de confinamento da luz dentro do material, é outro fator que prende a atenção de muitas outras áreas científicas. Os dispositivos têm uma resposta óptica que só depende do meio material por onde a luz se propaga. Esta interação da luz com o meio material produz efeito de não linearidade nos guias, ativando propriedades ópticas que são de grande interesse, principalmente do ponto de vista das aplicações fotônicas, contribuindo para o desenvolvimento tecnológico, como por exemplo conversores de frequência.

Como material utilizado para a construção dos dispositivos opto-integrados, o substrato pode apenas servir como suporte para a fabricação dos guias de onda ou até mesmo servir como próprio dispositivo, pois pode ter algumas características alteradas. Podem ser utilizados como substrato na fabricação: cristais, vidros, semicondutores ou até mesmo polímeros. Nos cristais se concentram os moduladores, chaves, geradores harmônicos e conversores de frequência. Em vidros, concentram-se os amplificadores, divisores e chaves ópticas.

A motivação para o desenvolvimento desta tese se deu ao grande interesse por guias de ondas planares em  $\text{LiNbO}_3$  no campo de comunicação ópticas. O cristal de  $\text{LiNbO}_3$ , apresenta características intrínsecas e excelente resposta não linear propícias para estas aplicações. O cristal utilizado foi adquirido comercialmente. A pesquisa consistiu na fabricação e caracterização de guias de onda fabricados nestes cristais através da técnica da troca protônica. A fabricação dos guias procedeu por dois métodos (refratário e ampola selada). Para a caracterização, empregamos a técnica de acoplamento por prisma, utilizando um prisma de cristal de Rutila. Todo o trabalho foi realizado no Laboratório de Optoeletrônica e Fotônica do Departamento de Física da UFPE. A preparação das amostras foi realizada no laboratório de apoio de química, também no Departamento de Física.

Durante o desenvolvimento do projeto, verificamos as propriedades ópticas relevantes do guia de onda, como: índice de refração, espessura, perfil, etc. Com o tratamento térmico, também foi possível verificarmos o tipo de perfil e suas variações no guia. Os resultados experimentais foram obtidos utilizando o equipamento Prism Coupler Model 2010 da Metricon, que consiste de um prisma, no qual fazemos a incidência do laser e também o acoplamento da amostra e que através de um software de aquisição dos dados permite a leitura imediata dos resultados a serem analisados.

No capítulo dois, descreveremos aspectos e o fenômeno dos modos guiados em um guia de onda planar. Mostraremos o comportamento da luz no mesmo, ou seja, como a luz se propaga através dos modos de propagação. Também apresentamos características e propriedades do cristal de Niobato de Lítio, o qual estamos utilizando como material para a construção dos guias de onda planares.

No capítulo três, falaremos sobre o processo de fabricação dos guias de onda planares, que envolve a troca protônica e o tratamento térmico. Fazemos uma abordagem sobre como se dá a troca protônica e os benefícios do tratamento térmico, após a troca. Em resumo, estamos dando uma abordagem sobre algumas das possíveis técnicas de caracterização para o guia de onda. Enfatizamos a técnica de caracterização por acoplamento de luz por prisma, a qual foi utilizado na tese para caracterizar o guia planar fabricado, qual o princípio de funcionamento do instrumento experimental utilizado e as informações que podemos obter quando caracterizamos o guia de onda.

Descreveremos no capítulo quatro, os resultados experimentais obtidos com os guias planares fabricados por nós. Expomos os resultados quanto à fabricação e a sua caracterização.

Por fim, daremos as conclusões sobre todo o trabalho no capítulo cinco, seguido das perspectivas.

***CAPÍTULO 2 – GUIA DE ONDA EM SUBSTRATOS  
DE LiNbO<sub>3</sub>***





## 2.1 – Guia de Onda Planar

Guias de ondas ópticos têm se tornado de grande importância, pois são dispositivos que estão sendo cada vez mais utilizados no campo das comunicações ópticas. São estruturas capazes de guiar a onda eletromagnética e confiná-la na superfície de um material. O guia planar é uma região na superfície de um substrato (com espessura da ordem de  $1\mu\text{m}$ ), e com índice de refração maior que a do volume (substrato) e ambiente. O confinamento da luz ocorre através RIT (reflexão interna total) nesta superfície. A figura 2.1, ilustra um esquema de um guia de onda planar e o sistema de coordenadas utilizadas para expressar as equações dos modos de propagação. O mesmo sistema de coordenadas coincide com as direções que estamos utilizando neste trabalho para o guia de onda planar. O confinamento da luz está se dando na direção  $z$  e com propagação na direção  $y$ . Na figura abaixo, consideramos três meios: o ambiente que envolve toda à amostra, cujo índice de refração é  $n_3$ ; um filme fino, cujo índice de refração  $n_1$  e o substrato com índice de refração  $n_2$ . É necessário que estes três meios satisfaçam à condição em que  $n_1 > n_2 \geq n_3$ , para que ocorra a propagação da luz em RIT na camada e assim haja modos guiados [1,2,3]. A figura apresentada não está em escala.

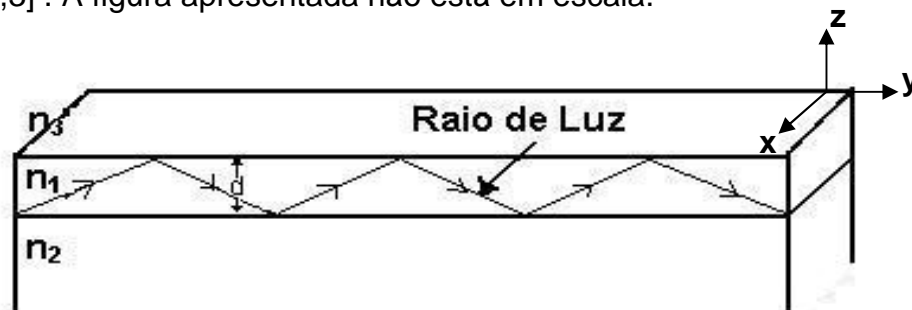


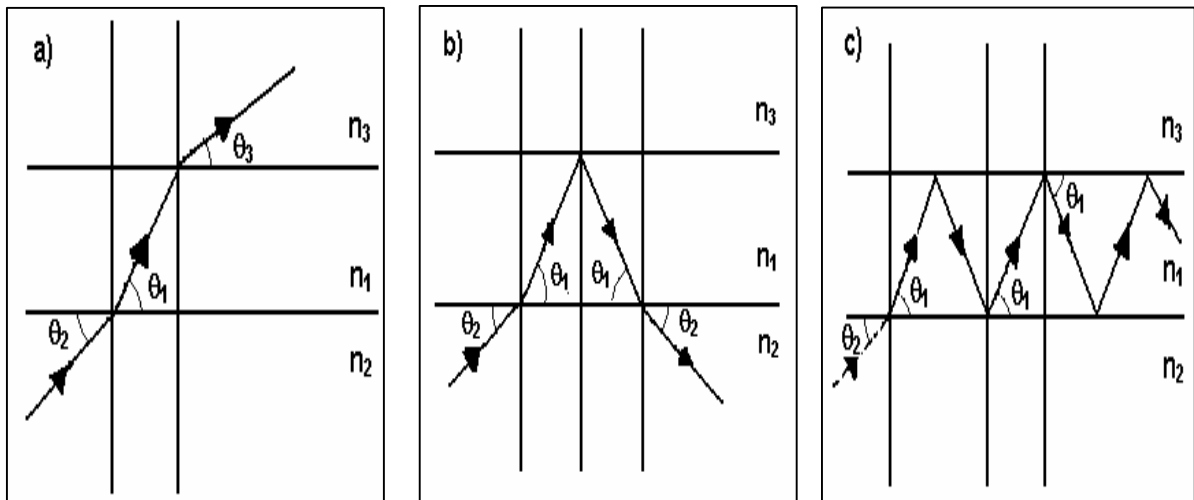
Figura 2.1: Desenho esquemático do guia de onda indicando o sistema de coordenadas utilizado.

Podemos dizer que o guia planar é simétrico, quando  $n_2=n_3$ . Quando  $n_3<n_2$ , o guia é denominado como assimétrico. Este é o mais comum, pois o ambiente em que está o filme normalmente é o próprio ar ( $n_3=1$ ).

Além da geometria planar, é possível construir guias de onda canal. Nos guias canais o confinamento da luz ocorre em duas direções. Para definição das propriedades geométricas é empregada a técnica de delineação fotolitográfica, utilizada na fabricação de circuitos integrados eletrônicos.

No guia planar, a luz é sempre guiada paralelo ao filme e pode ser explicada através da lei de refração (lei de Snell) e do fenômeno de reflexão interna total que ocorre nas interfaces (camada-substrato e camada-cobertura) do guia, mostrada na figura 2.2. O ângulo de incidência e refração,  $\theta_i$  ( $i = 1,2,3$ ) é definido entre o raio e as interfaces. No presente trabalho, o programa de aquisição de dados utiliza o ângulo complementar ( $90^\circ - \theta$ ). É possível estabelecer três situações distintas, quando mudamos o ângulo de incidência da luz sobre as interfaces [2,3,4]. Quando  $\theta_1 < \theta_2, \theta_3$ , a luz passa livremente por ambas interfaces, sofrendo refração e, portanto não se propagando dentro do guia, como pode visto na figura 2.2a, que corresponde ao caso dos modos radiativos. Quando  $\theta_1$  aumenta, tal que  $\theta_1 < \theta_2$  e  $\theta_1 > \theta_c$  (para a interface  $n_3, n_1$ ), a luz incidente torna-se parcialmente confinada, sendo refratada na interface filme-substrato e totalmente refletida na interface filme-cobertura, tornando a ser refratada para o substrato, correspondendo ao modo de substrato (figura 2.2 b). No caso em que  $\theta_1 < \theta_2$ ,  $\theta_1 > \theta_c$  ( $n_3, n_1$ ) e  $\theta_c$  ( $n_1, n_2$ ) a luz sofre reflexão interna total nas duas interfaces e fica confinada no guia de ondas. No modo guiado (figura 2.2c), o

fluxo de energia é então confinada dentro do filme e o raio propaga-se em movimento “zig-zag”.



**Figura 2.2: Modos de propagação em guias de ondas [2,3,4].  
a) Modos Radiativos, b) Modos de Substrato, c) Modos Guiados**

### 2.1.1 – Modos de Propagação: Óptica Geométrica

No modo guiado, faz-se necessário um vetor que dê o sentido de direção de propagação do raio, o qual chamamos-o de vetor de onda  $\mathbf{k}$  e cuja direção é a do raio. Este é definido como sendo  $k = 2\pi/l = \omega/c$ , onde  $l$ ,  $\omega$  e  $c$  são respectivamente, comprimento de onda em vácuo, frequência angular e velocidade da luz no vácuo [2,3,5,6].

A direção de propagação do modo é somente no plano horizontal e para cada modo, existe uma correspondente constante de propagação  $\beta$ , que é a projeção do  $\mathbf{k}$  no eixo  $y$ , na direção de propagação. Esta constante é dada por [4,6]:

$$\beta = kn_1 \cos \theta_1, \tag{2.1}$$

onde  $\theta_1$  é o ângulo entre o raio e a interface que corresponde aos modos de propagação. Entretanto, existe um número limite dos modos guiados, que é permitido para determinados valores de  $\beta$  que estejam entre [1,3,4]:

$$kn_2 \leq \beta \leq kn_1 \quad (2.2)$$

Somente quando  $\beta \geq kn_2$ , ocorrerá o confinamento dos modos. Já para valores menores que este, os modos são “cortados” (cut-off). A frequência de corte (cut-off),  $f_c$ , é a frequência mínima necessária para que possa haver modos no guia. O guiamento da luz apenas ocorrerá para luz que tenha frequências acima desta  $f_c$ .

Como a onda se propaga na horizontal, a sua velocidade de fase paralela ao filme é definida como:

$$v = c \left( \frac{k}{\beta} \right) \quad (2.3)$$

A partir da relação (2.1) e (2.3), podemos definir o índice de refração efetivo do modo ( $n_{\text{eff}}$ ), como sendo  $n_{\text{eff}} = c/v = \beta/k = n_1 \cos \theta_1$ . (2.4)

Um tratamento completo sobre a propagação da luz nos guia de onda pode ser obtido através das equações de Maxwell, a partir das quais pode-se obter além do índice de refração e espessura do guia, os perfis dos campos modais. A óptica geométrica também pode descrever a propagação da luz nos guias de onda, porém sem o conhecimento dos perfis dos campos. No presente trabalho, a óptica geométrica é suficiente para descrever a propagação da luz. Para explicar o comportamento dos raios ópticos, é necessário somente assumir que o raio da luz em um meio óptico homogêneo segue uma reta, o qual é associado a uma onda plana com frentes de fase perpendicular aos raios [1,4]. Quando um modo é guiado, a onda que é polarizada com um vetor do campo elétrico paralelo a interface filme-substrato, é denominada de modo TE( Modo Transversal Elétrico). A polarização do  $\mathbf{E}$  para este modo é perpendicular ao plano de incidência, e apresenta somente três componentes do campo  $E_x$ ,  $H_y$  e  $H_z$  [1,2,3,5]. Este modo TE, possui uma defasagem devida à reflexão  $n_1/n_i$  ( $i = 2,3$ ), dada por [1]:

$$\phi_i^{\text{TE}} = -2\arctan \left[ \left( \beta^2 - n_i^2 k^2 \right)^{1/2} / \left( n_1^2 k^2 - \beta^2 \right)^{1/2} \right] \quad (2.5)$$

Para a onda polarizada com um vetor do campo magnético paralelo à mesma interface filme-substrato, denominado de modo TM (Modo Transversal Magnético), o  $\mathbf{H}$  é transversal ao plano de incidência e também contém três componentes que são  $H_x$ ,  $E_y$  e  $E_z$  [1,2,7]. A defasagem é dada por [1]:

$$\phi_i^{\text{TM}} = -2\arctan \left[ \left( n_1^2 / n_i^2 \right) \left( \beta^2 - n_i^2 k^2 \right)^{1/2} / \left( n_1^2 k^2 - \beta^2 \right)^{1/2} \right] \quad (2.6)$$

A figura 2.3, apresenta as frentes de fase da onda plana como linhas tracejadas. A e B, são dois pontos quaisquer na figura. Os pontos C e D, estão nas mesmas frentes de fase que os pontos A e B, respectivamente. Os raios ópticos estão associados aos pontos C e B. O raio do ponto A para B (raio AB) ainda não sofreu reflexão interna total. Já o raio do ponto C para D (raio CD), sofre duas reflexões internas totais, pois a onda viaja com frente de fase sempre do ponto A para o ponto B.

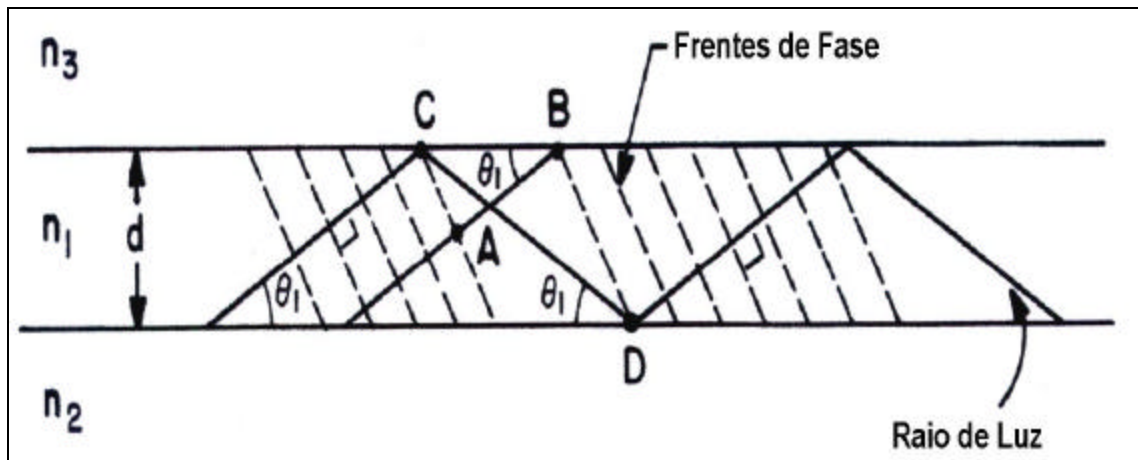


Figura 2.3: Ilustração da condição de fase [1].

Para que seja auto-consistente (em inglês, self-consistent), os pontos C e A, estão na mesma frente de fase da onda plana que as frentes dos pontos B e D e com isto, o comprimento do caminho óptico do raio AB é o mesmo que do ponto CD em relação à fase. Para que ocorra a superposição da onda (interferência construtiva) é necessário que a diferença entre a fase dos caminhos AB e CD, seja múltiplo de  $2\pi$ . A distância entre os pontos B e C é dada pela relação de triângulos retirada da figura 2.3, como segue a demonstração na figura 2.3.1. Como a reta formada pelos pontos CE e BD são paralelas, a distância entre DE e BC são iguais. Logo, denominamos a distância BC de  $x$ .

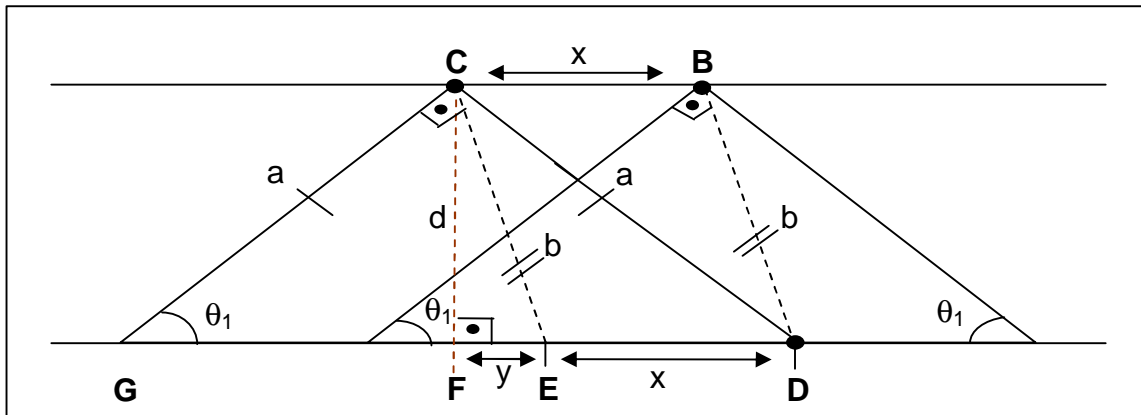


Figura 2.3.1: Demonstração da distância entre os pontos B e C.

Do triângulo formado pelos pontos FCD, podemos observar que :

$$x + y = d / \tan \theta_1 \quad (2.7)$$

Através de outros triângulos que podem ser formados, obtemos 3 relações. Do triângulo GCE, temos que:

$$b = a \tan \theta_1 \quad (2.8)$$

Com o triângulo GCF, podemos obter a seguinte relação:

$$a = d / \sin \theta_1 \quad (2.9)$$

Dos pontos FCE, obtemos que:

$$b^2 = y^2 + d^2 \quad (2.10)$$

Substituindo a relação (2.9) em (2.8) obtemos a relação abaixo:

$$b = d \sec \theta_1 \quad (2.11)$$

Fazendo a substituição da relação (2.11) em (2.10), obtemos que:

$$y^2 = d^2 (\sec^2 \theta_1 - 1) \quad (2.12)$$

Utilizando relação trigonométrica nesta equação, chegamos a equação (2.13) com a seguinte forma:

$$y^2 = d^2 \tan^2 \theta_1 \quad (2.13)$$

$$y = d \tan \theta_1 \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.14) em (2.7), obtemos a distância entre os pontos B e C, que é dada por:

$$x = d / \tan \theta_1 - d \tan \theta_1 \quad (2.15)$$

Através da figura 2.3, a distância entre os pontos A e B é, portanto:

$$S_1 = [(1/\tan \theta_1) - \tan \theta_1] d \cos \theta_1 = \left( \cos^2 \theta_1 - \sin^2 \theta_1 \right) d / \sin \theta_1 \quad (2.16)$$

O comprimento do raio longo entre os pontos C e D é:

$$S_2 = d / \sin \theta_1 \quad (2.17)$$

Com esta distância  $S_2$ , o raio CD sofre duas reflexões internas totais que resulta em mudança de fase  $\phi_2$ (reflexão da interface com a região 2) e  $\phi_3$ (reflexão da interface com a região 3). Dada a equação 2.5 ou 2.6 e usando os índices de refração apropriados, a condição em que ambos estejam na mesma onda plana, é, portanto a condição de auto-consistência, que é expressa na relação (2.18) [1,2,6].

$$n_1(S_2 - S_1) k + \phi_2 + \phi_3 = 2N\pi \quad (2.18)$$

onde N é um número inteiro, que identifica o número do modo. Esta equação é a condição que determina todos os ângulos do raio permitido ou os valores do parâmetro



$\beta$  permitido. Os  $\beta$ 's dos modos TE, podem ser obtidas através da combinação das equações (2.5), (2.16), (2.17) e (2.18), resultando na equação (2.19):

$$\arctan(\gamma/\kappa) + \arctan(\delta/\kappa) = \kappa d - N\pi, \quad (2.19)$$

onde  $d$  é a espessura do filme. Os símbolos  $\kappa$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  correspondem a auto-valores da constante de propagação  $\beta$ , dada por:

$$\kappa = \left( n_1^2 k^2 - \beta^2 \right)^{1/2} = n_1 k \sin \theta_1 \quad (2.20)$$

$$\gamma = \left( \beta^2 - n_2^2 k^2 \right)^{1/2} = \left[ \left( n_1^2 - n_2^2 \right) k^2 - \kappa^2 \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

$$\delta = \left( \beta^2 - n_3^2 k^2 \right)^{1/2} = \left[ \left( n_1^2 - n_3^2 \right) k^2 - \kappa^2 \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

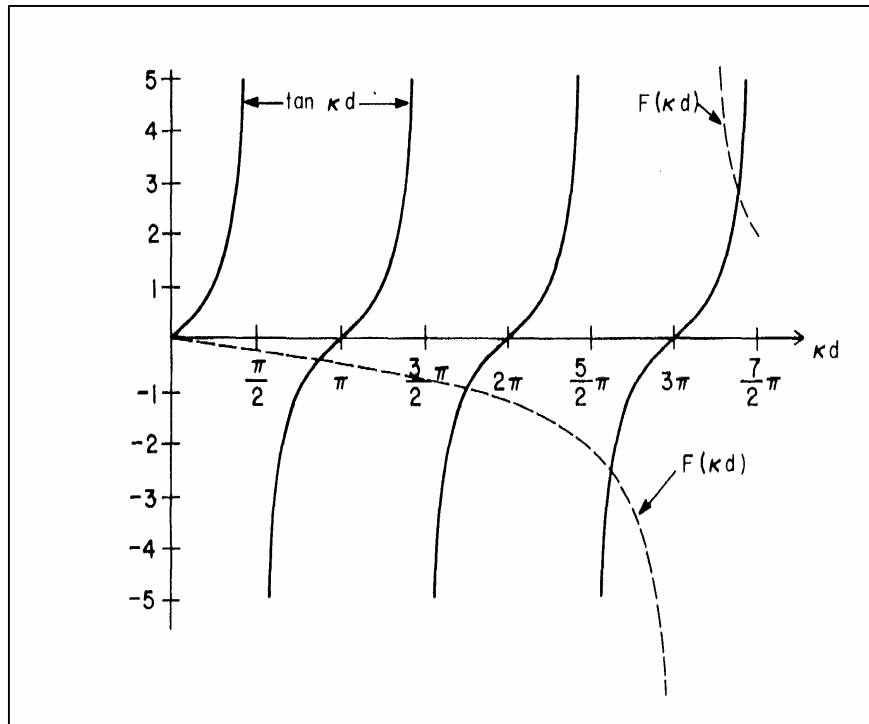
Tomando a tangente da equação (2.19), transformamos-a para um modo TE na forma de [1]:

$$\tan \kappa d = \kappa(\gamma + \delta) / \left( \kappa^2 - \gamma\delta \right), \quad (2.23)$$

Esta equação é uma equação transcendental, na qual  $\tan \kappa d$  está em função de  $\kappa d$ , sendo portanto:

$$F(\kappa d) = \left[ \kappa(\gamma + \delta)d^2 \right] / \left[ \left( \kappa^2 - \gamma\delta \right)d^2 \right], \quad (2.24)$$

A solução desta equação transcendental é possível graficamente, como pode ser visto na figura 2.4.



**Figura 2.4: Solução gráfica dos auto-valores das constantes de propagação da equação (2.23) [1]**

O cruzamento das linhas sólidas ( $\tan \kappa d$ ) com as pontilhadas ( $F(\kappa d)$ ), corresponde as soluções da equação (2.23). As coordenadas  $\kappa d$  correspondem aos  $\kappa$ 's dos modos com seu respectivo  $\beta$  que são substituídos na equação (2.20), encontrando o  $n_1$ . Através do gráfico também é possível obter o parâmetro  $V$ . Este parâmetro é responsável pela determinação dos números de modos no guia de onda. Logo, pode-se observar graficamente que se  $V$  decresce, a curva pontilhada move-se para a esquerda e portanto, poucos cruzamentos de  $F(\kappa d)$  com  $\tan \kappa d$  ocorrem, diminuindo também o número de modos. Com este parâmetro  $V$  que combina a diferença entre os quadrados dos índices de refração e do substrato, podemos também determinar  $d$ . O parâmetro  $V$  é expresso por [1]:

$$V = (2\pi/\lambda)d\sqrt{(n_1^2 - n_2^2)} \quad (2.25)$$

O mesmo procedimento para encontrar os  $\beta$ 's dos modos TE, pode ser aplicado para a onda TM. Para isto, deve-se utilizar a equação 2.6 como sua defasagem, e todas as substituições utilizadas para encontrar a equação 2.19. A equação para encontrar os  $\beta$ 's para a onda TM tem a forma abaixo e as suas soluções também podem ser visualizadas como o apresentado na figura 2.4 [1]:

$$\tan \kappa d = n_1^2 \kappa^2 (n_3^2 \gamma + n_2 \delta) / (n_2^2 n_3^2 \kappa^2 - n_1^4 \gamma \delta) \quad (2.26)$$

A depender do método pelo qual o guia de onda está sendo fabricado, pode-se ter estas duas polarizações ou somente uma delas. No guia de onda em  $\text{LiNbO}_3$  fabricado por troca protônica, para o modo TE, ocorre diminuição do índice de refração extraordinário. No modo TM, ocorre aumento do índice refrativo extraordinário enquanto que o índice de refração ordinário decresce. É um caso particular de guias fabricados por troca protônica e portanto, somente modos TM podem ser excitados. A técnica de troca protônica será descrita no próximo capítulo.

## **2.2 – Niobato de Lítio (LiNbO<sub>3</sub>)**

O LiNbO<sub>3</sub> é um cristal sintetizado, portanto não encontrado na natureza. Foi primeiro sintetizado em 1928, por Zachariasen, e em seguida outros pesquisadores descobriram suas propriedades ferroelétricas além de realizarem estudos sobre o seu fluxo de crescimento [8].

Sintetizado pela primeira vez em 1965 como cristal puro, nos laboratórios de Bell (EUA), o niobato de lítio, teve suas propriedades (estruturais, físicas e químicas) minuciosamente investigadas [9]. Muitos trabalhos foram realizados entre 1967 e 1970 para a melhoria da qualidade do material, e suas propriedades físicas e o sucesso do crescimento foram estabelecidas [8].

Por ser um excelente exemplo de inter-relação entre propriedades químicas, físicas e estruturais, o LiNbO<sub>3</sub> até hoje, vem sendo o alvo de grande interesse na área tecnológica. É considerado um dos materiais mais importantes a serem aplicados na óptica. Este fato se deve a um conjunto de características ópticas intrínsecas a este material. Alta homogeneidade óptica, altos coeficientes eletro-ópticos e não-lineares, piezoeletricidade, piroeletricidade, ferroeletricidade e natural birrefringência, são características que o torna um cristal linear e não linear com aplicação na fotônica, largamente empregado em uma variedade de aplicações, tais como: circuitos integrados ópticos, moduladores eletro-ópticos, memórias ópticas, filtros acústicos, defletores de feixe de alta eficiência, conversor de frequência, e guias de ondas.

## 2.3 – Características Gerais

### 2.3.1 – Propriedades Cristalinas

O  $\text{LiNbO}_3$ , apresenta duas fases cristalinas: a paraelétrica e a ferroelétrica. A fase paraelétrica ocorre acima de sua temperatura de transição de fase ( $T_C$ , temperatura de Curie,  $1143^\circ\text{C}$ ) [10]. Os íons positivos Lítio e Nióbio estão no centro dos planos dos oxigênios e, portanto não possuem dipolo permanente. Já a fase ferroelétrica se dá quando o cristal está a temperaturas abaixo do ponto de Curie. A figura 2.4 mostra as posições dos átomos de Li e Nb na fase ferroelétrica. A separação entre os planos de oxigênio (-) com os íons de Li (+) e os íons de Nb (+), que não estão no centro destes planos, causa um momento de dipolo ( $\mathbf{P}$ ) permanente [9]. Na fase ferroelétrica, a estrutura cristalográfica deste cristal pode ser visualizada como uma configuração hexagonal distorcida, a qual possui três átomos de oxigênio ligados. Nesta configuração dois terços dos sítios octaédricos são ocupados de forma alternada ( ... – Li – Nb – vacâncias – Li – Nb – vacâncias – ... ) pelos átomos de lítio e nióbio, na direção do eixo óptico do cristal (+c), como é mostrado na mesma figura 2.5. O eixo óptico, corresponde a direção em que os átomos são arrumados simetricamente. Podemos aqui representá-lo como também sendo o eixo z do cristal.

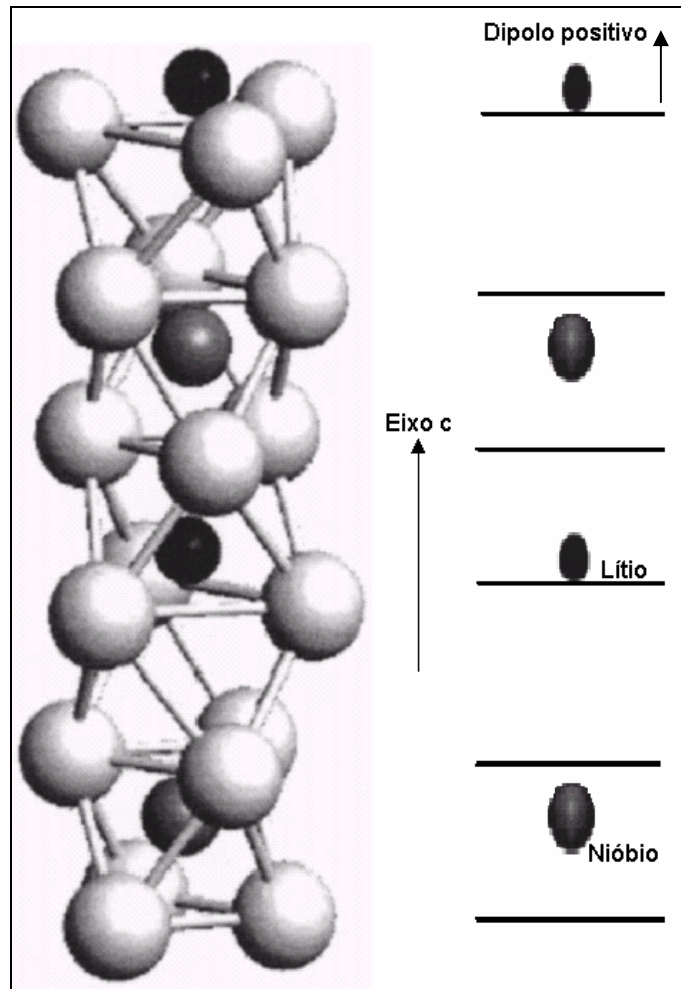


Figura 2.5: Cristal de  $\text{LiNbO}_3$  ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Bolas grandes claras: oxigênio; bolas grandes escuras: nióbio e bolas pretas: lítio. Posições dos átomos de Lítio e Nióbio no cristal de  $\text{LiNbO}_3$  com relação aos octaedros formados pelos átomos de oxigênio, na fase ferroelétrica ( $T < T_c$ ). As linhas horizontais representam os planos formados pelos átomos de oxigênio [9].

À temperaturas abaixo da  $T_c$ , o cristal exibe na sua estrutura uma simetria rotacional de 3 voltas em torno do eixo  $c$ , portanto classificando-se como um sistema trigonal (grupo pontual  $3m$ ). Além disto, a célula unitária para este sistema é a hexagonal, que apresenta uma simetria de espelhos com relação aos 3 planos, formando um ângulo de  $60^\circ$  [9]. O eixo hexagonal  $z$  é paralelo ao eixo  $c$ , o plano de simetria tem a direção do eixo  $y$  e o eixo  $x$  corresponde a uma das arestas da célula

unitária, como é apresentado na figura 2.6. Nesta mesma fase, o cristal classifica-se no grupo espacial R3c.

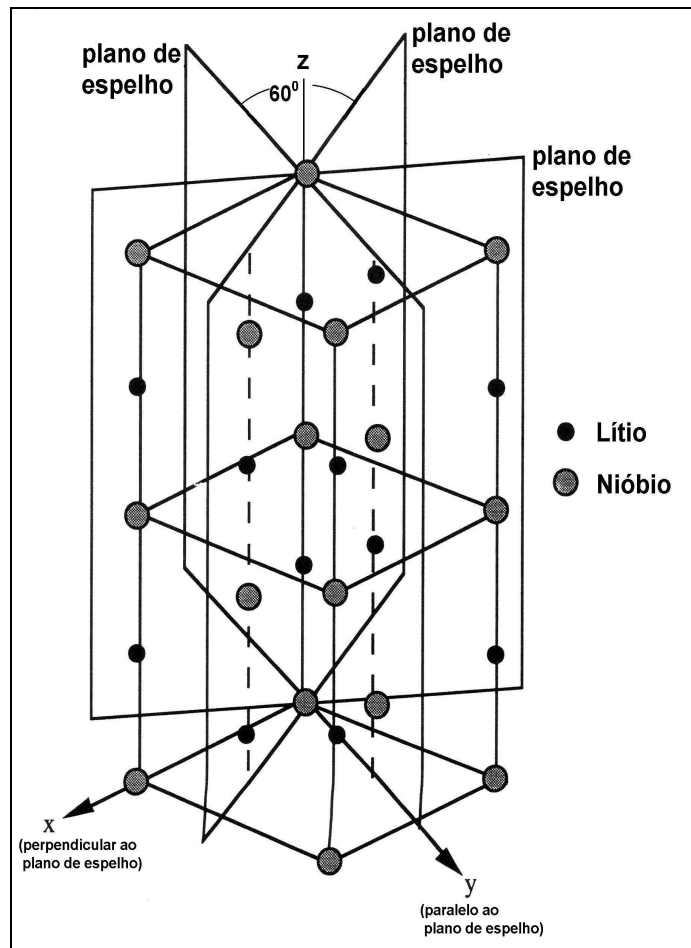


Figura 2.6: Planos de espelho do cristal de  $\text{LiNbO}_3$  [9].

Como mencionado anteriormente, estamos utilizando o  $\text{LiNbO}_3$  como substrato para a fabricação de guias de onda planar. O mesmo foi cortado na direção z (z-cut). O eixo z pode ser aqui representado como eixo óptico +c. No caso do "wafer" de  $\text{LiNbO}_3$ , o sentido da direção z é o perpendicular ao "wafer". A depender da direção em que o "wafer" é cortado, obteremos respostas diferentes com relação às propriedades para o guia de onda. A escolha da direção z para este trabalho é por apresentar maior coeficiente não-linear e a possibilidade de fazer inversão da polarização intrínseca,

largamente empregados em estruturas de quase casamento de fase para conversores de frequência e conhecidos como “periodically poled  $\text{LiNbO}_3$ ” (PPLN) [11,12,13].

### 2.3.2 – Propriedades Ópticas

Por ser um cristal anisotrópico, o niobato de lítio, apresenta índices de refração diferentes para luz polarizada em várias direções. Polarizando na direção z, o índice de refração é o extraordinário ( $n_e$ ) e no plano xy, é ordinário ( $n_o$ ). Estes índices são determinados pelo tensor de permissividade elétrica,  $\epsilon_{ij}$ , que a depender da simetria ao seu eixo óptico tem somente dois componentes independentes, possuindo elementos não nulos na diagonal principal. Através da raiz de  $\epsilon_{ij}$ , obtemos os índices de refração, sendo que dois valores são iguais, o elemento  $\epsilon_{11}$  é igual ao  $\epsilon_{22}$ , corresponde ao  $n_o$  e o  $\epsilon_{33}$ , é responsável pelo  $n_e$ .

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2.27)$$

Os índices de refração (ordinário e extraordinário) têm dependência  $\lambda$  e T dada pela expressão de Sellmeier, que segue a forma abaixo [14]:

$$n^2 = a_1 + \frac{a_2 + b_1 F}{\lambda^2 - (a_3 + b_2 F)^2} + b_3 F - a_4 \lambda^2 \quad (2.28)$$

onde  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  são constantes e  $\lambda$  é o comprimento de onda em microm. F, que contém a dependência da temperatura é dada por:

$$F = (T - T_o)(T + T_o + 546) \quad (2.29)$$



e  $T_0$  é a temperatura de referência igual a  $24.5^\circ\text{C}$ .

Através dos valores das constantes da tabela 2.1 e utilizando-os na equação 2.28, foi possível determinar os índices ordinários e extraordinários que descrevem a permissividade, apresentados na tabela 2.2.

Parâmetros	$n_o$	$n_e$
$a_1$	4.9048	4.5820
$a_2$	0.11775	0.09921
$a_3$	0.21802	0.21090
$a_4$	0.027153	0.021940
$b_1$	$2.2314 \times 10^{-8}$	$5.2716 \times 10^{-8}$
$b_2$	$-2.9671 \times 10^{-8}$	$-4.9143 \times 10^{-8}$
$b_3$	$2.1429 \times 10^{-8}$	$2.2971 \times 10^{-7}$

**Tabela 2.1: Coeficientes da equação (2.18) para os índices refrativos ordinários e extraordinários do congruente  $\text{LiNbO}_3$  [14].**

Como pode ser visto na tabela 2.2, os índices ordinários e extraordinários têm uma forte dependência com o comprimento de onda sendo propagado [9]. Utilizamos como temperatura para a construção dos dados da tabela,  $24.5^\circ\text{C}$ .

l (nm)	Laser	*("Congruent" (T=24.5°C))	
		$n_o$	$n_e$
441.6	He-Cd	2.3870	2.2884
488.0	Ar	2.3486	2.2559
532.0	Nd:YAG	2.3231	2.2342
632.8	He-Ne	2.2864	2.2027
693.4	Ruby	2.2723	2.1906
840.0	GaAs	2.2504	2.1718
1064.0	Nd:YAG	2.2321	2.1560
1550.0	Diodo	2.2112	2.1380

**Tabela 2.2: Dependência dos índices de refração ordinário ( $n_o$ ) e extraordinário ( $n_e$ ) do cristal de  $\text{LiNbO}_3$  com alguns respectivos comprimento de onda em  $T = 24.5^\circ\text{C}$ . \*Refere-se à técnica do crescimento do cristal.**

## 2.4 – Referências Bibliográficas

- [1] MARCUSE, DIETRICH. ***Theory of dielectric optical waveguides***. Edited by Academic Press, 1974. Cap. 1: The asymmetric slab waveguide, p. 1-49.
- [2] TIEN, P. K. ***Light waves in thin films and integrated optics***. Applied Optics, v.10, nº 11, p. 2395-2413, 1971.
- [3] TAMIR, T., GARMIRE, E., HAMMER, J. M., KOGELNIK, H. and ZERNIKE, F. ***Integrated optics***. Edited by T.Tamir, 2<sup>nd</sup> edition, 1979. Cap. 2: Theory of dielectric waveguides, v.7, p.13 – 81.
- [4] HUNSPERGER, ROBERT G. ***Integrated optics: theory and technology***. Edited by Board, 1985.
- [5] GRIFFITHS, DAVID J. ***Introductions to electrodynamics***. Edited by Prentice-Hall, Inc., Third Edition, 1999.
- [6] TIEN, P. K., ULRICH, R., MARTIN, R. J. ***Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films***, Appl. Phys. Letters, v.14, nº 9, p.291-294, 1969.
- [7] SALEH, BAHAA E. A. And TEICH, MALVIN CARL, ***Fundamentals of photonics***. Edited by A Wiley-Interscience, 1991. Cap. 7: Guide-wave optics, p. 238-270.
- [8] RAUBER, ARMIN, ***Current topics in materials science***. Edited by E. Kaldis. © North-Holland Publishing Company, 1978. Cap. 7: Chemistry and physics of lithium niobate, v.1, p. 481-589.
- [9] WEIS, R. S. , GAYLORD, T. K. ***Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure***, Appl. Phys. A, v.37, p.191-203, 1985.
- [10] Crystal Technology, Inc. [www. crystaltechnology.com](http://www.crystaltechnology.com).California
- [11] CHOU, M. H., BRENER, I., FEJER, M. M., CHABAN, E.E., CHRISTMAN, S. ***B.1.5 mm Band wavelength conversion based on cascaded second-order nonlinearity in  $\text{LiNbO}_3$  waveguides***, IEEE Photonics Technology Letters, v.11, nº 6, 1999.
- [12] MYERS, L. E., ECKARDT, R. C., FEJER, M. M., BYER, R. L., BOSENBERG, W. R., PIERCE, J. W. ***Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled  $\text{LiNbO}_3$*** , J. Opt. Soc. Am.B, v. 12, nº 11, p.2102-2116, 1995.
- [13] BALDI, P., DE MICHELI, M. P., EL. HADI, K. ***Proton exchanged waveguides in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  for integrated lasers and nonlinear***

*frequency converters*, Opt. Eng., v. 37, nº 4, p.1193-1202, 1998.

- [14] LAWRENCE, M., EDWARDS,G. ***A temperature-dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate***, Opts. and Quantum Electron., v.16, p.373-374, 1984.



***CAPÍTULO 3 – PROCESSOS DE FABRICAÇÃO  
E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS  
EM LiNbO<sub>3</sub>***

---



### 3.1 – Introdução

O processo de troca iônica é muito bem conhecido há mais de um século como um dos métodos de coloração de vidros, normalmente utilizados em decoração. Após a descoberta que esta técnica poderia mudar o índice de refração do material, foi fabricado em 1972 por Izawa Nakagome, o primeiro guia de onda em vidro, onde uma solução com íons de tálio substituía os íons de sódio de um vidro borossilicato, o qual continha óxido de potássio e de sódio na sua composição [1].

Baseada nestas experiências com vidros foi tentada a troca iônica no cristal de  $\text{LiNbO}_3$ , inicialmente por diversos outros íons. Contudo, em 1982 foi descoberto que a troca acontecia entre íons de  $\text{Li}^+$  e íons de hidrogênio (prótons livres,  $\text{H}^+$ ), provenientes de uma solução como fonte de prótons (ácido benzóico) [2]. Este processo foi denominado de troca protônica (em inglês, proton exchange, PE).

Dentre outros métodos (difusão metálica e implantação iônica) para a fabricação de guias de onda em  $\text{LiNbO}_3$ , troca protônica (TP) é uma técnica que apresenta algumas vantagens. Comparada à difusão por titânio, por exemplo, a troca protônica apresenta um perfil de índice refrativo tipo degrau(step-like) adequado para um compacto confinamento da luz, aumento somente no índice refrativo extraordinário que é apropriado para polarizadores, redução do efeito fotorefrativo (mudança no índice de refração induzida opticamente) que faz com que laser operem com mais potência e com comprimento de onda menor [3], e baixa temperatura de troca protônica entre 150 a  $300^\circ\text{C}$ , que é bem menor que a temperatura para a difusão de titânio ( $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ ). Além disto, é um processo simples, eficaz e excepcionalmente veloz no que se refere a

tempo de fabricação e surgimento de modos [2,4]. Neste processo, ocorre somente aumento no índice refrativo extraordinário, enquanto o índice ordinário decresce [2].

### **3.2 – O Processo da Troca Protônica**

Troca protônica é uma técnica utilizada para preparar guias de ondas com altos índices refrativos. Ocorre a temperaturas baixas e é formada pela imersão do substrato em uma fonte de prótons. No cristal de  $\text{LiNbO}_3$ , por não ter íons estáticos na sua rede cristalina, seus íons ganham energia térmica em temperatura elevada, tornando as suas ligações mais fracas. Logo, os íons de  $\text{Li}^+$  mais “livres” na estrutura, conseguem se difundir para a superfície do cristal e os prótons que estão livres na solução-fonte penetram para a superfície, difundindo se para dentro do cristal, enquanto os íons de lítio para fora.

A escolha da fonte protônica é de extrema importância para que se tenha um guia de onda estável. Normalmente as fontes são ácidos, e com o passar dos anos um número de diferentes ácidos vem sendo usados para a fabricação de guias de onda em  $\text{LiNbO}_3$ . Estes controlam a mudança de índices refrativos na superfície do cristal. Ácidos fortes, ou seja, completamente ionizáveis como por exemplo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) ou ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), realizam uma substituição de  $\text{H}^+$  por  $\text{Li}^+$  completa, portanto realizando uma troca brusca [2]. Esta pode destruir a superfície da amostra, pois forma um novo composto ( $\text{HNbO}_3$ ) que possui um tipo de simetria cristalina (perovskita cúbica) diferente do substrato. Logo, embora sejam produzidos de forma mais rápida, os guias de onda em  $\text{LiNbO}_3$  que são fabricados com



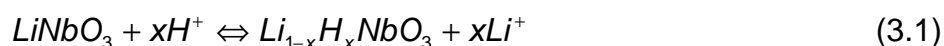
estes ácidos “fortes”, podem sofrer degradação com o passar do tempo. Os ácidos que são classificados como “fracos”, ou seja, pouco ionizáveis, são na maioria orgânicos como por exemplo o ácido benzóico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) e o esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ). Eles fazem uma troca incompleta, ou seja, nem todos os íons são substituídos o que deixa melhor a sua acomodação na rede cristalina, tornando os guias mais estáveis devido à diminuição das tensões estruturais. Estudos indicaram que não há grande modificação estrutural no cristal, desde que possam ser trocados até aproximadamente 70% dos íons de lítio por prótons [2].

O ácido benzóico na TP é um ácido utilizado justamente para realizar a produção de altas mudanças de índice de refração no  $\text{LiNbO}_3$ , produzindo uma troca parcial [2]. Além disto, apresenta alta temperatura de ebulição ( $249^\circ\text{C}$ ) e estabilidade líquida para ser usado neste processo [2]. Portanto, é um dos ácidos mais comumente usados e por estes motivos mencionados o mesmo foi utilizado nos experimentos desta tese tanto para o método de refratário quanto para as ampolas seladas. A tabela 3.1 apresenta algumas de suas características.

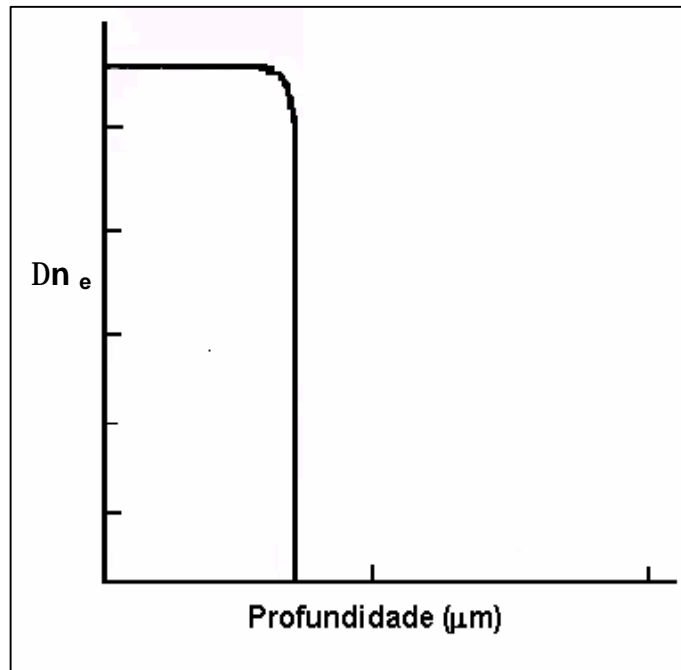
<b>Ácido Benzóico</b>	
Fórmula	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$
Aparência	Pó branco
Odor	Fraco
Peso Molecular	122.12 g
Ponto de Fusão	121.7°C
Ponto de Ebulição	249°C
Densidade	1.316 g/cm <sup>3</sup>
pH	2.8 (solução saturada a 25°C)
Toxidez	Moderada por via oral e alta por vias respiratórias
Reage com:	Materiais oxidantes

**Tabela 3.1: Características do ácido benzóico [5].**

O processo em que o  $\text{Li}^+$  é substituído por  $\text{H}^+$ , é governado pela reação química em equilíbrio abaixo [3,6,7]:



Logo, o que é formado na superfície do  $\text{LiNbO}_3$ , é um filme de  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ , com uma concentração(x) de no máximo 0.7 na sua composição, a qual independe largamente das condições de processamento. O filme composto por  $\text{H}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{NbO}_3$ , dá para um  $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$  um índice de refração extraordinário aproximadamente de 2.32, ou seja, 0.12 acima do valor do substrato, enquanto que o índice ordinário decresce ( $\Delta n_0 \approx -0.04$ )[2,8,9]. O valor do índice refrativo extraordinário que o guia de onda obtém após a TP, resulta em um perfil de índice degrau(curva step-like) que o guia adquire. A figura 3.1, apresenta uma típica curva tipo degrau [2].



**Figura 3.1: Diagrama esquemático da mudança de índice de refração versus profundidade de um típico perfil tipo degrau.**

Para a ocorrência deste processo, além do cristal estar em presença de um ácido, se faz necessário à exposição do mesmo a uma temperatura elevada e por um tempo determinado. A troca protônica para o ácido benzóico tem como parâmetros típicos  $150^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$  e um tempo de troca  $5\text{min} < t < 5\text{h}$  [2,7].

Quanto maior ou menor a profundidade em que se dá a troca protônica, mais ou menos modos surgirão no guia de onda. Este fato pode ser explicado pelo parâmetro  $V$ , citado no capítulo 2 (seção 2.1). Um simples modo bem confinado, é suportado por uma espessura de filme aproximadamente  $0.5 \mu\text{m}$  formada em 15 minutos, a um  $\lambda=0.633\mu\text{m}$  e para uma amostra z-cut.

A profundidade da camada de difusão da TP pode ser controlada pelo tempo e temperatura da TP, que é descrita pelo coeficiente de difusão efetivo [2,3,10]:

$$d = 2\sqrt{D(T)t}, \quad (3.2)$$

onde  $d$  é a profundidade ou espessura quase máxima da difusão,  $D(T)$  o coeficiente de difusão à temperatura constante e  $t$  o tempo de duração da TP. O coeficiente de difusão  $D(T)$  é obtido através da expressão da Lei de Arrhenius, que também tem uma forte relação de dependência com a temperatura da TP [3,10,11]:

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT), \quad (3.3)$$

onde  $D_0$  é a constante para o processamento da TP,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $E_a$  é a energia de ativação e  $T$  a temperatura absoluta para o processo. O valor obtido para  $D_0$  e  $E_a$ , depende da orientação do substrato. Na direção  $z$ , o valor encontrado foi de:  $D_0 = 1.84 \times 10^9 \mu\text{m}^2/\text{hr}$  e  $E_a = 0.978 \text{ eV}$  [10]. A temperatura e o tempo, são parâmetros de controle essencial para a realização da TP.

Medidas experimentais dos índices efetivos dos modos realizadas por Yi-Yan [12], demonstraram que o perfil de índice com a troca protônica em guia de LiNbO<sub>3</sub> mudava com o tempo em temperatura ambiente [13,14]. Nós observamos este fato. Em medidas experimentais iniciais realizadas por nós no laboratório de optoeletrônica, constatamos que após 40 dias de troca protônica, os modos guiados desapareceram ou deslocaram-se. Estas instabilidades no perfil de índice, podem ser atribuídas às modificações na rede cristalina com a introdução dos prótons durante a troca protônica em função do tempo de TP. Por serem menores em tamanho e

possuírem relativamente grande mobilidade, contribui para que migrem continuamente para regiões mais profundas da camada de TP[12].

A instabilidade pode ser eliminada, quando se faz uma diluição de um ácido em sal de lítio [13,14]. Ácido benzóico (A. B.) diluído com benzoato de lítio (B. L.), pode controlar a concentração de íons  $\text{Li}^+$  e de prótons. Este controle da composição da troca protônica foi investigado em 1983 primeiramente por Jackel et al [6], que observou que a utilização de ácido benzóico puro causava danificação da superfície do substrato y-cut. Esta danificação estaria associada com a alta concentração de prótons na superfície da amostra, resultando das mudanças na dimensão da rede cristalina [6].

Logo, com a adição de sais tais como  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ou benzoato de lítio ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ ), que este método fazia um enorme efeito de equilíbrio na equação de reação (equação 3.1). Ocorria um aumento de  $[\text{Li}^+]$  com o decréscimo de  $[\text{H}^+]$  devido ao aumento da razão do benzoato de lítio/ácido benzóico, e ambos tendiam ao equilíbrio do lado esquerdo da reação química [6]. Foi verificado que quando acrescentado menos que 1M % de  $\text{LiNO}_3$  ou 0.5 M % de benzoato de lítio, não identificaram danificação nas amostras y-cut [6].

Com o adicionamento do sal de lítio no processo, o coeficiente de difusão passa a não depender somente da temperatura, mas também da concentração molar (M) de B.L. em fusão. A partir de resultados experimentais por Kenchi et al [3], mostraram que esta dependência pode ser expressa pela equação [3]:

$$D(T,M) = D_0 \exp(-E_a/kT - aM), \quad (3.4)$$

onde  $\alpha$  é parâmetro para a direção z-cut , que é de:  $\alpha_z = 1.1/\text{mol } \%$  para  $0 < M < 1.2$  e  $0.58/\text{mol } \%$  para  $M > 1.2$ .

A proporção do sal de benzoato de lítio e ácido benzóico é de fundamental importância para os guias de ondas que serão fabricados com esta mistura, pois a concentração do benzoato de lítio durante a troca irá controlar a concentração de prótons na região da TP. As soluções são preparadas pela mistura de uma certa percentagem dos compostos (A .B. + B. L.), que é dada por uma razão de massa(?) [14,15]:

$$? = \frac{m_{BL}}{m_{BL} + m_{AB}} \quad (3.5)$$

Para cada temperatura , existe um valor limiar  $\rho_0$  de  $\rho$  , o qual é necessário para se conseguir uma TP mais suave do que a com ácido benzóico puro. Portanto, para uma temperatura de  $250^\circ\text{C}$ ,  $\rho_0 = 3\%$ , enquanto que para  $300^\circ\text{C}$  ocorre uma redução para  $\rho_0 = 2.5\%$  [5]. A variação de  $\rho$  entre 0 e 6%, permite identificar três tipos de guias por TP. Na figura 3.2,  $TP_I$ ,  $TP_{II}$  e  $TP_{III}$ , correspondem a três diferentes perfis de índice extraordinário. No perfil  $TP_I$ , para  $\rho = 0\%$  é obtido o  $\Delta n_e \approx 0.12$  para  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ . O  $TP_{III}$  é um perfil tipo gradiente com  $\Delta n_e \approx 0.03$  para o mesmo comprimento de onda que o  $TP_I$ . Para o  $TP_{II}$ , o perfil existente contém uma mistura do perfil  $TP_I$  e  $TP_{III}$  para  $\rho \approx 2.4\%$  [14,15]. Uma elevada diluição para aproximadamente 2.5% de B. L. resulta no guia  $TP_{III}$ .

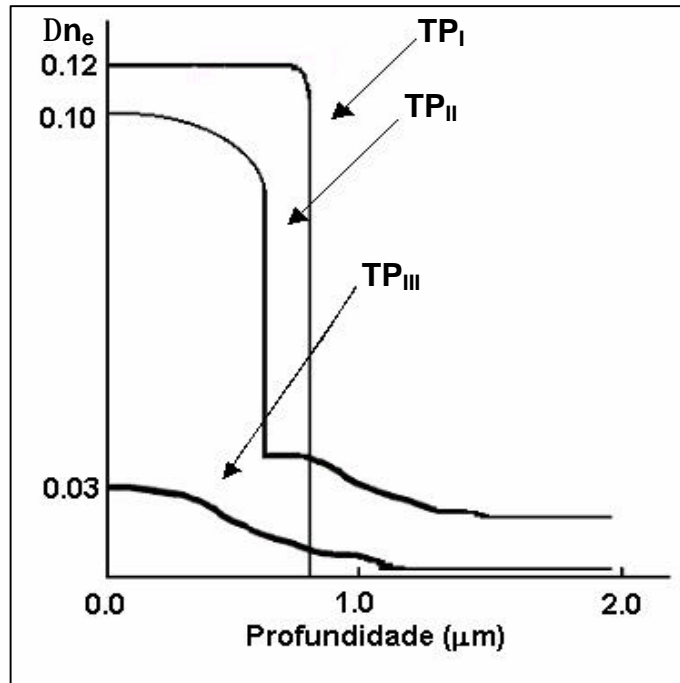


Figura 3.2: Típico perfil de diferentes guias de onda com respectivos tipos de troca protônica (TP<sub>I</sub>, TP<sub>II</sub> e TP<sub>III</sub>).

Mesmo não apresentando grande modificação na estrutura cristalina, são obtidas diretamente da TP cinco diferentes fases cristalina em substrato z-cut de  $\text{LiNbO}_3$  [16,17,18,19]. As fases do cristal são:  $\alpha$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  e  $\beta_4$ . A figura 3.3 mostra um diagrama estrutural destas fases, onde cada fase cristalina apresenta uma dependência linear entre a mudança do índice de refração  $\Delta n_e$  e o componente do tensor de deformação  $e_{33}''$ , a qual é proporcional a concentração de próton [16,17,18,20]. A deformação  $e_{33}''$ , ocorre ao longo do eixo óptico, e determina a tensão nos planos perpendiculares à superfície do substrato.

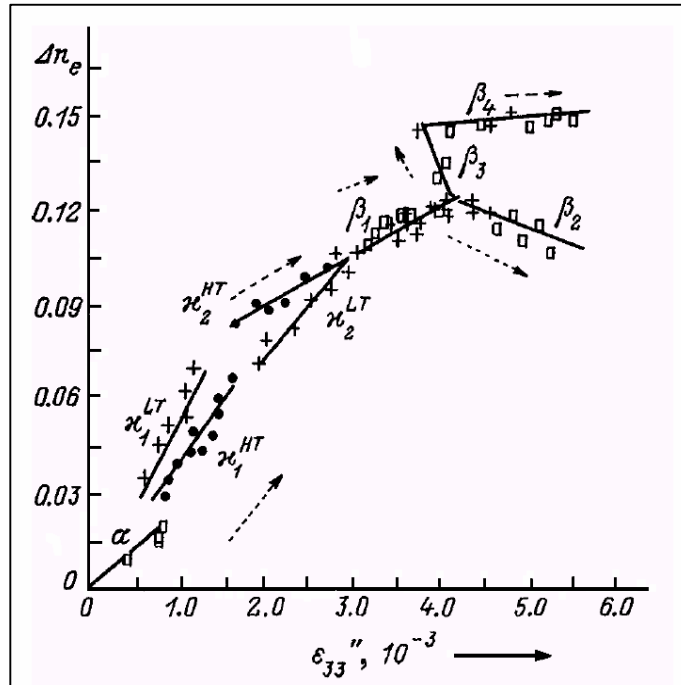


Figura 3.3: Variação de  $\Delta n_e$  com  $\epsilon_{33}''$  no diagrama de fase estrutural da TP mais tratamento térmico em guia de onda formadas por  $H_x\text{Li}_{x-1}\text{NbO}_3$  em z-cut [18], onde respectivamente:  $\bullet$  - TP ( $T=200 - 300^\circ\text{C}$ );  $\circ$ ,  $+$  - Trat. Térmico em  $300$  e  $400^\circ\text{C}$ . As setas indicam a direção em que a concentração de prótons aumenta.

A fase identificada como  $\alpha$ , é associada a baixa concentração de prótons com um  $\Delta n_e < 0.03$ . Rice [21] identificou como sendo a fase de equilíbrio, sendo possível obtê-la com uma variação de concentração de benzoato de lítio entre 2.5 a 3.5 mol% e temperatura de 200 a  $350^\circ\text{C}$  [16,18]. Esta fase também é representada na figura 3.2 em  $\text{TP}_{\text{III}}$ .

As fases  $\beta_1$  a  $\beta_4$  são as que estão associadas com um guia de onda com um perfil step, tipo  $\text{TP}_1$  ( figura 3.2). A camada protônica formada para o guia de onda em  $\text{LiNbO}_3$ , contém uma alta concentração de prótons e  $0.09 \leq \Delta n_e \leq 0.15$  [16,18]. A



tabela 3.2 apresenta o surgimento das fases usando substratos z-cut com o aumento da concentração de prótons, utilizando diferentes fontes protônica.

Fase	Benzoato de Lítio + Ácido Benzóico (wt %) (300 °C)	KHSO <sub>4</sub> em Glicerina (g/L) (220° C)	Outras fontes de TP
<b>a</b>	> 2.5		
<b>b<sub>1</sub></b>	1 – 2.5	0 – 1	Ácidos: esteárico, palmítico
<b>b<sub>2</sub></b>	0	2 – 6	Ácido mirístico
<b>b<sub>3</sub></b>	–	8 – 15	Acido láurico
<b>b<sub>4</sub></b>	–	> 20	Ácidos: fosfórico, pirofosfórico, aminadihidrofosfato

**Tabela 3.2: Condições para a realização da troca protônica para a formação de diferentes fases do  $H_x\text{Li}_{x-1}\text{NbO}_3$  [17].**

Além das cinco fases observadas, existem mais duas fases cristalográficas  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  que são decorrentes da TP, porém obtidas com um subsequente tratamento térmico [16,17,18,19,20]. São fases que apresentam muitas modificações na estrutura cristalina, pois exibem altas perdas de propagação, largas deformações no tensor  $\epsilon_{33}''$  ou ainda perturbação no guia de onda [16,17]. Estas modificações ocorrem para baixas temperaturas ( $\kappa_i^{\text{LT}}$ ) em que  $T < 340^\circ\text{C}$ , enquanto que para altas temperaturas ( $\kappa_i^{\text{HT}}$ ),  $T > 400^\circ\text{C}$  [16,18]. O tratamento térmico promove para estas temperaturas o desaparecimento das fases  $\beta_1 \rightarrow \kappa_2 \rightarrow \kappa_1 \rightarrow a$ , permanecendo somente a fase **a** (ver figura 3.4) [18].

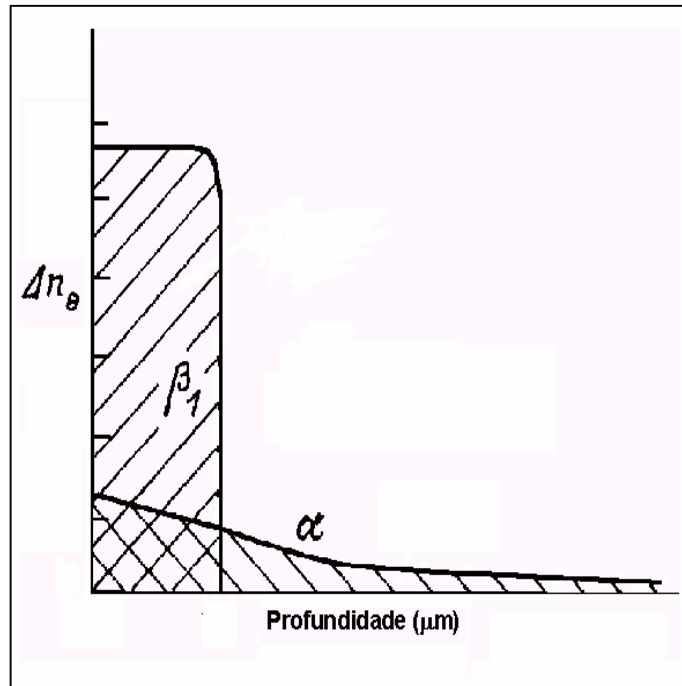


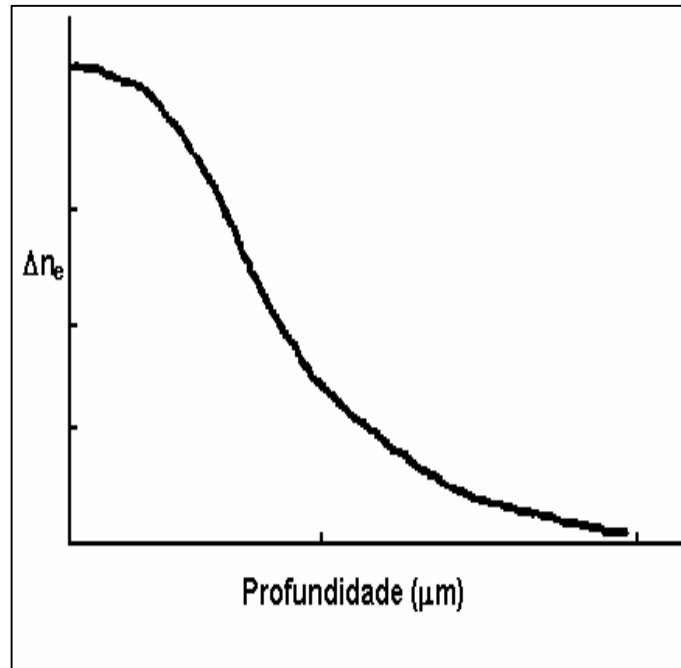
Figura 3.4: Transformação de fase durante o tratamento térmico dos guias de ondas [18].

### 3.3 – Tratamento Térmico

A fabricação de guias de onda por TP, apesar de ser muito “eficaz”, apresenta alguns transtornos. Após da troca protônica, a concentração de  $\text{H}^+$  no cristal é entre 30% e 70% de  $\text{Li}^+$  [7]. A estrutura cristalina é então modificada por esta concentração, ou seja, com a saída de lítio e a entrada do próton. Isto acaba causando como já foi mencionado na seção anterior, a instabilidade dos prótons na região da TP depois de alguns dias resultando em mudanças do guia, estresse na rede cristalina, alto espalhamento de luz, altas perda óptica nos guias e substancial redução nos coeficientes eletro-ópticos e não lineares [7,14].

Uma outra forma, além diluição do ácido em um sal, de atenuar os problemas intrínsecos que acompanha a TP, é o tratamento térmico. A troca protônica seguida de tratamento térmico é definido em inglês como Annealed Proton Exchange, APE. Este processo permite uma maior confiabilidade à TP, uma vez que produz estabilidade do índice de refração na camada protônica e restaura amplamente as propriedades na rede cristalina.

A distribuição dos prótons é modificada pelo tratamento térmico. O processo tem como efeito difundir mais para dentro do substrato os prótons que até então se encontram perto da superfície do cristal. Isto produz um decréscimo de concentração de prótons na superfície, ou seja, menor índice de refração, aumento da profundidade do guia e em geral aumento do número de modos guiados, o qual depende do parâmetro  $V$ . A redistribuição de  $\text{H}^+$  para a profundidade do substrato, retorna em um tipo de perfil diferente do tipo degrau. Depois do tratamento térmico, é possível obter um tipo de perfil gradiente, que é considerado como uma aproximação gaussiana. A figura 3.5 apresenta este perfil gradiente [22,23]. O tratamento térmico, também possibilita restaurar o cristal para a sua fase original (fase  $\alpha$ ), portanto exibindo propriedades ópticas não lineares comparáveis com o cristal de  $\text{LiNbO}_3$  quando virgem, reduz as perdas ópticas nas camadas do guia favorecendo portanto, a propagação da luz [12,22,24].



**Figura 3.5:** Diagrama esquemático da mudança de índice de refração versus profundidade de um típico perfil após tratamento térmico.

Bortz et al [22] descreveu um modelo que reproduzia muito bem todos os perfis experimentais estudados por ele. Neste estudo foi observado o comportamento de guias de onda planar, fabricados por TP (160 a 200<sup>0</sup>C) utilizando ácido benzóico puro e seguido de intervalo de tempo de tratamento térmico (de 1.3 a 40 h) à temperatura de 333<sup>0</sup>C. O objetivo foi descrever o processo por uma equação de difusão unidimensional para o transporte de prótons durante o tratamento térmico. Nesta equação o coeficiente de difusão depende de C, que é a concentração de H<sup>+</sup> no cristal, dada pela seguinte forma [22]:

$$D(C) = D_0[a + (1 - a) \exp(-bC)], \quad (3.6)$$

onde:  $D_0 = 0.55 \text{ mm}^2/h$  é o valor do coeficiente inicial após a TP, a e b são parâmetros livres de ajuste com valores de 0.1 e 12, respectivamente e considerando empiricamente que a variação de índice obedece à relação:

$$\Delta n_e(z) = 1.06 \Delta n_{e(\text{TP})} C(z) \quad (3.7)$$

Este modelo reproduz todos os perfis experimentais de índice refrativo, com exceção para os guias que obtiveram  $\Delta n_e = 0.14$  [22].

Ainda que o efeito da APE promova melhoras significativas para as características do guia, algumas restrições são impostas pela mesma. Para temperaturas acima de  $500^\circ\text{C}$ , ocorre a destruição da superfície da amostra durante o tratamento térmico. O mesmo acontece quando o cristal é submetido a aquecimento por períodos longos de tempo (centenas de horas), devido à formação da fase de Triniobato de Lítio ( $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ) [24].

### 3.4 – Procedimento Experimental e Método de Fabricação do Guia de Onda

No presente trabalho foram utilizados “wafers z-cut” de cristal de  $\text{LiNbO}_3$  para a fabricação dos guias de ondas, adquiridos das empresas Crystal Technology e Deltronic Crystal Industries. Os “wafers” obtidos tem uma espessura de  $500 \mu\text{m}$  e 3 polegadas ( $76.2 \text{ mm}$ ) de diâmetro. Os mesmos foram cortados em diversos tamanhos. Os cortes foram realizados na oficina de óptica do Departamento de Física.

### 3.4.1 – Processos de Limpeza e Preparação da Amostra

Antes da realização da troca protônica, devemos dispensar o tempo que for necessário para um fator de fundamental importância, a limpeza da amostra. Este processo é indicado devido à adesão de impurezas (gordura e partículas de qualquer espécie) à superfície do cristal.

Estas impurezas são inevitáveis pelo manuseio da amostra, porém é possível a sua remoção, através de uma série de solventes e procedimentos que estão descritos abaixo.

01. Lavar e deixar secar quatros recipientes (Becker), e um suporte de teflon para amostras.
02. Colocar as amostras verticalmente no suporte dentro do Becker e lavá-las com Água Destilada e detergente especial\*(em ultrassom e por 5 minutos).\*Ultramet sonic cleaning solution da Buehler Ltd. (detergente utilizado para a limpeza por aparelho de ultrassom)
03. Colocá-las em um Becker e adicionar TCE (Tricloro etileno) até cobri-las.
04. Colocar o Becker no aparelho de ultra-som com aquecimento e deixar por 5 minutos.
05. Colocá-las num Becker e adicionar Água Deionizada até cobri-las.
06. Repetir 04.
07. Colocá-las num Becker e adicionar Metanol até cobri-las.
08. Repetir 04.
09. Repetir 05.
10. Colocá-las num Becker e adicionar Acetona até cobri-las.
11. Repetir 04.
12. Repetir 05.
13. Secagem da amostra com Nitrogênio seco.

Após a secagem, podemos iniciar o processo de fabricação e uma vez que realizada uma perfeita limpeza, teremos como resultado um guia de onda com boa qualidade e propriedades reproduzíveis.

### **3.4.2– Processo de Fabricação de Guias de Ondas pelo Método do Refratário.**

Um dos sistemas experimental que utilizamos para a realização da troca protônica com ácido benzóico puro no presente trabalho é composto por uma placa aquecedora, que atinge temperaturas até  $300^{\circ}\text{C}$ , além de um vidro refratário, que contém um suporte para amostras e um agitador ambos de vidro, além de um termômetro de mercúrio (vide figura 3.6). O fato de ser um refratário de vidro é justificável, uma vez que o ácido benzóico pode reagir com recipientes de alumínio, e assim surge impureza deste não desejáveis ao processo de troca protônica. Logo, após a limpeza e secagem do substrato, o mesmo é colocado no porta-amostra, que ficará elevado dentro do refratário tampado até que o ácido chegue à temperatura desejada para a ocorrência da troca protônica. Uma vez que a temperatura do ácido seja atingida (acima do ponto de fusão), a amostra é mergulhada por um tempo definido e agitada continuamente. Ao término deste tempo, volta-se a elevar o suporte e a placa aquecedora é desligada.



**Figura 3.6: Aparato experimental para a fabricação de guias de ondas pelo método do refratário.**

É preciso que o sistema volte à temperatura ambiente para que possamos abrir o refratário e assim retirarmos a amostra. Utilizamos solventes (acetona ou álcool) para remover o excesso de ácido solidificado na amostra e assim limpá-la.

Todo este processo foi realizado em uma câmara de exaustão, a qual faz a eliminação dos vapores emitidos pelo ácido. Durante toda a manipulação da amostra, foi necessário para a nossa proteção a utilização de máscaras, luvas e jaleco, a fim de que não houvesse a inalação e contato com a pele de cristais do ácido.

Este método de fabricação de guias, além de utilizar um aparato experimental simples e prático no que se refere a sua obtenção, pode ser vantajoso economicamente devido à reutilização do ácido benzóico. Por outro lado, como sempre abrimos a tampa para colocarmos e retirarmos a amostra do recipiente, é possível a contaminação do



sistema. Com a reutilização do ácido nas medidas experimentais, supõe-se que a reprodutibilidade dos resultados é praticamente mínima devido a não renovação dos prótons com o tempo.

### **3.4.3– Processo de Fabricação de Guias de Ondas pelo Método de Ampola Selada.**

Neste trabalho, utilizamos o ácido benzóico puro e também diluído em benzoato de lítio, através do método de ampola de vidro selada. Esta ampola contém um estrangulamento, de forma que o ácido que é colocado inicialmente dentro da ampola fique isolado da amostra [14]. Antes de colocar o ácido e a amostra, os tubos de vidro são lavados com detergente especial, água destilada e deionizada e álcool. Após este procedimento, são colocados na estufa para a secagem por 24 hs.

Antes da ampola ser fechada, é feito vácuo por 15 minutos para a retirada máxima de vapor de água contida no ácido ainda em pó e na mistura. Em seguida, ainda bombeando, fechamos a ampola utilizando um maçarico. Para uma maior proteção e segurança do forno, a ampola foi envolta por lã de vidro e colocada em uma caixa de metal com tampa. Caso haja o risco de tubo quebrar e então ocorrer vazamento de ácido, não ocorrerá contaminação do forno. Em seguida, a introduzimos no forno(Thermolyne) que já está aquecido a uma temperatura de  $300^0 \pm 1^0$  C por 1 hora, de forma que a câmara que contém o ácido fique para baixo (na base do forno), evitando antecipadamente o contato com a amostra (ver figura 3.7). Depois do termino deste tempo, a ampola é girada de forma que o ácido já fundido escorra para a câmara

onde está a amostra. Deixamos o substrato mergulhado por um tempo necessário para que a troca protônica seja realizada e após este, retornamos o tubo novamente para a posição inicial e o deixamos resfriar em temperatura ambiente. Após o sistema estar resfriado, podemos cortar o tubo e retirar o guia de onda. A mistura então contida nos tubos, voltam a ser dissolvidas em etanol e incineradas como rejeito químico.

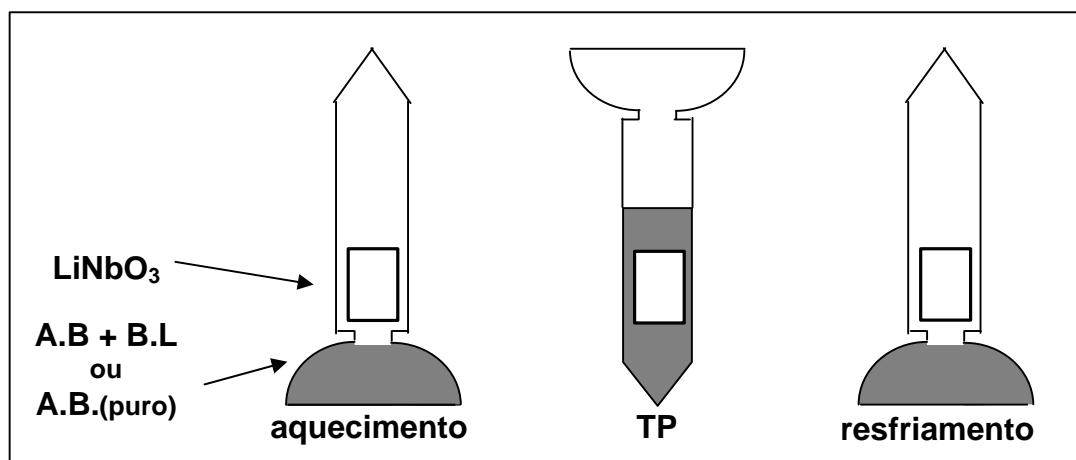


Figura 3.7: Esquema de tubos de vidro utilizado para a troca protônica e sugerido por Li et al [14].

Esta técnica trás inúmeras vantagens. Dentre elas temos a possibilidade de explorar uma temperatura de troca superior que a da ebulição do ácido benzóico à pressão atmosférica, diminuindo os defeitos cristalinos durante a troca [14,15]. Existe equilíbrio térmico, visto que o cristal e o ácido estão na mesma temperatura no momento da troca protônica. Por serem sistemas hermeticamente fechados, o risco de contaminação do produto químico é bem minimizado. Além de obter guias de ondas mais estáveis é possível a reprodutibilidade dos resultados experimentais. A cada fabricação, utilizamos uma nova quantidade da substância protônica, o que passa a ser uma desvantagem financeira. Outra desvantagem, é devido ao fato do forno ter uma

área pequena a ser utilizada para a troca protônica, os tubos de vidro confeccionados também são pequenos e, portanto, fechados bem próximo à amostra. Ao colocarmos a mistura de A.B. com B.L. nos tubos, os grãos dos mesmos ficam aderidos nas suas paredes. Ao aquecermos os tubos para o seu fechamento com o maçarico, estes grãos vão impregnando a amostra, o que deve dar início a troca protônica.

Em ambos métodos (refratário e ampola selada) utilizados para a fabricação dos guias de ondas, o processo de TP foi realizado nas duas superfícies do cristal, formando portanto dois guias de ondas, um em cada superfície.

### 3.5 – Técnicas de Caracterização

Após a fabricação de um guia de onda, realizamos a sua caracterização. A depender da técnica utilizada, é possível saber as propriedades e informações do guia resultante da troca protônica, como por exemplo: a estrutura das camadas de H:LiNbO<sub>3</sub>, os efeitos das transformações de fases, perdas de propagação da luz, propriedades com a luz polarizada, a posição de ocupação do hidrogênio na estrutura cristalina, dentre outras. Através da caracterização por espectroscopia Raman, por exemplo, é possível estudar a estrutura da camada de troca protônica contribuindo com a identificação do número e tipo de fases cristalinas existentes [25]. Com medidas de ressonância nuclear magnética (RMN), pode-se determinar a posição de ocupação dos prótons na rede cristalina, mobilidade do hidrogênio [26,27].

### 3.5.1– Caracterização por Acoplamento de Luz

A técnica de caracterização de parâmetros de propagação dos guias de ondas planares é feita com o acoplamento da luz, através de um prisma. Através da medida dos ângulos de acoplamento correspondentes a diferentes modos de propagação dos guias, pode-se obter índices efetivos dos modos de propagação. A partir destes índices e utilizando uma fonte de luz com características conhecidas, podemos calcular usando um programa de aquisição as propriedades dos guias de ondas, tais como: índice de refração da superfície, espessura, aumento da variação do índice refrativo extraordinário ( $\Delta n_e$ ) na superfície. O perfil de índice é obtido pelo método inverso Wentzel-Kramers-Brillouin (IWKB), descrito no apêndice. Para realização dos cálculos das propriedades, além do método IWKB, o software utiliza as equações analíticas teóricas dos guias planares tipo degrau, que já foram descritas anteriormente no capítulo 2 (seção 2.1.1). Pelo menos para dois modos, podemos realizar os cálculos destas propriedades através destas equações analíticas. No programa de aquisição,  $\beta$  é igual a  $kn_p \sin \theta_p$ , onde  $n_p$  e  $\theta_p$  são índice de refração e ângulo de incidência do prisma, respectivamente. Uma vez que temos estes dois parâmetros ( $n_p$  e  $\theta_p$ ), encontramos os valores de  $\beta_{\text{experimental}}$  medidos experimentalmente, que são substituídos nas equações dos modos para permitir o cálculo da espessura e do índice de refração. Quando se tem mais que dois modos, ou seja, mais informação que o necessário uma vez que com dois modos já se obtêm as propriedades, é possível fazer estes cálculos pela combinação de cada par de modos efetivos. Cada um destes pares de modos é substituído na equação analítica e verificado se todos eles são iguais nas suas propriedades. Esta permutação de pares de modos dá um desvio padrão, que quando

está abaixo de 1 a 2% é considerado como um bom guia tipo degrau. Uma vez obtido os índices efetivos dos modos, desejamos saber qual o perfil do guia. Estes cálculos são realizados pelo método inverso WKB, obtendo-se o perfil do índice de refração versus a profundidade. O método funciona somente para no mínimo três modos. Para dois modos a construção do perfil é realizada, assumindo que a curva é tipo degrau através dos parâmetros obtidos da equação de um guia de onda.

O prisma de acoplamento, sempre tem um índice de refração bem maior que o do substrato para que assim o acoplamento se dê por RIT. Neste trabalho, utilizamos um prisma de rutila. O cristal de rutila é um material birrefringente, já muito bem conhecido e usado na forma de prisma para caracterização de guias de onda planares em  $\text{LiNbO}_3$ . O mesmo apresenta um índice refrativo de aproximadamente 2.5 para um comprimento de onda no visível e próximo do IR (infravermelho) [28].

### 3.5.1.1 – Princípio da Medida Experimental

O feixe de laser é acoplado pelo prisma dentro do guia de onda, com ângulo de incidência  $\theta_p$ . Quando o guia é pressionado contra o prisma, para que o acoplamento aconteça se faz necessário que este ângulo  $\theta_p$  determine as componentes de velocidade de fase da onda na direção  $y$  ( $v = c/n_p \sin \theta_p$ ), da luz que é incidida pelo prisma (índice  $n_p$ ) e no gap [29]. A transmissão da luz do prisma para o guia de onda somente é permitida pela condição de casamento de fase, quando o vetor de onda de propagação de luz paralelo à base do prisma,  $kn_p \sin \theta_p$  for igual ao vetor de onda de

propagação  $kn_1 \sin \theta_1$  do modo no guia de onda [30]. A figura 3.8, apresenta um esquema do princípio de medida experimental.

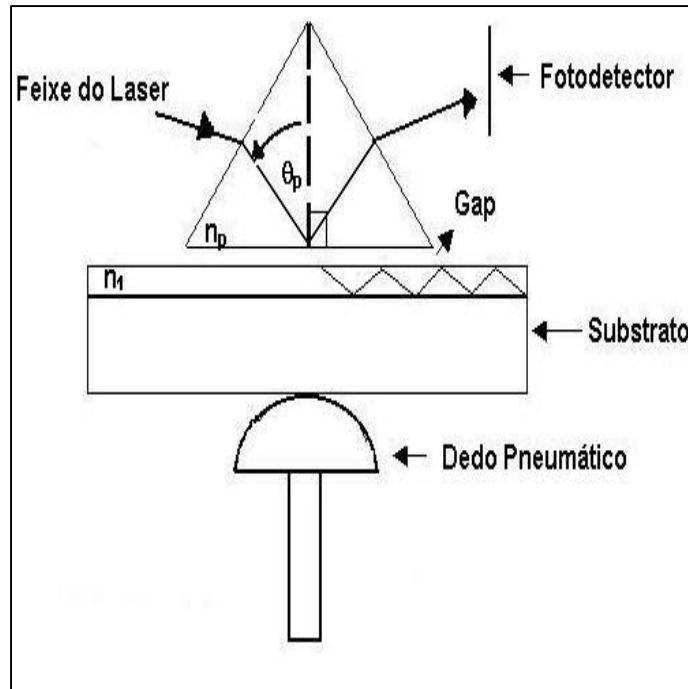
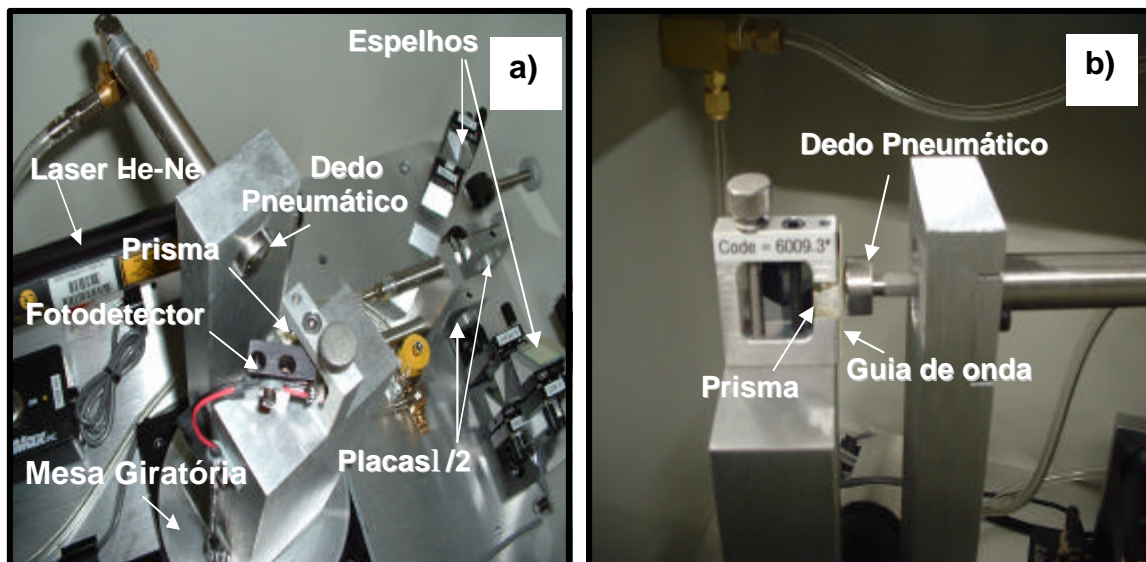


Figura 3.8: Arranjo experimental esquemático do acoplamento por prisma.

É possível observarmos visualmente, quando o guia de onda está ou não bem acoplado. Na área de contato entre a face de acoplamento do prisma e do guia de onda, observa-se um ponto circular preto, “spot”. Como este ponto de acoplamento fica no centro da base do prisma, é necessário que ao pressionar o substrato em paralelo ao prisma, o “spot” também esteja no centro da amostra.

As medidas foram realizadas através do PRISM COUPLER METRICON MODEL 2010. Este equipamento é formado por 3 partes: um módulo óptico, um microcomputador, o qual tem um software instalado para cálculo e aquisição dos resultados experimentais e um controlador de rotação de ângulo que faz a conexão

entre a parte óptica e o microcomputador. O módulo óptico é uma caixa, que contém um laser de He-Ne (632.8 nm), jogo de espelhos pela qual a luz é refletida até chegar ao prisma, placas de meia onda para selecionar as polarizações TE e TM, um suporte de acoplamento que contém os componentes “principais” (prisma, fotodetector) e um motor giratório, que faz o movimento de rotação por todo suporte. A figura 3.9, apresenta o módulo óptico do aparato experimental.



**Figura 3.9: Aparato experimental utilizado no acoplamento do guia de onda. a) componentes da caixa óptica; b) amostra acoplada ao prisma**

O suporte de acoplamento é formado pelo prisma e pelo fotodetector (ver figura 3.8). A amostra acoplada na base do prisma é pressionada com um dedo pneumático, através de gás de Nitrogênio. O feixe de luz é incidido no prisma, que está montado sobre um motor giratório e este faz movimentos de rotação. O procedimento inicial é zerar o ângulo em que o feixe de luz atinge a face do prisma perpendicularmente, com estes movimentos. A partir de então, realizamos a medida experimental com uma referência direta ao prisma, procurando os ângulos de acoplamento. O feixe do laser

incide na base do prisma que está em contato com a amostra e reflete a luz dirigindo-a ao fotodetector. O ângulo de incidência do feixe varia de forma rotacional ao conjunto (prisma e a amostra), acoplando o modo de radiação em diferentes  $n_{\text{eff}}$ . Quando este ângulo de incidência encontra os ângulos dos modos, menos luz do laser é acoplada nos modos, o que portanto, causa à diminuição da intensidade do sinal do feixe recebida pelo fotodetector. Uma vez que  $n_p$  é conhecido, o índice de refração do substrato( $n_2$ ), pode ser obtido pela equação 3.8, quando  $\theta_p$  torna-se menor que  $\theta_c$ , onde:

$$\theta_c = \arcsen(n_2/n_p) \quad (3.8)$$

sendo que  $\theta_c$  é medido usando o fotodetector. As medidas experimentais realizadas para os índices de refração e dos modos efetivos, apresentam uma incerteza dada pelo instrumento de  $\sigma = \pm 0.0005$ .

### **3.5.2– Caracterização por Difração de Raios-X**

A técnica de difração de raios-X é o método mais indicado para determinar a estrutura cristalográfica dos cristais. Através desta técnica, nós tentamos realizar medidas de curva “rocking”, para investigarmos e analisarmos a estrutura cristalina do cristal de LiNbO<sub>3</sub> obtidas diretamente do processo de troca protônica [19]. Ao contrario da difração de raios-X habitual ou “normal”, em que faz-se a variação do ângulo entre os raios-X e o detector ( $2\theta$ ), varrendo toda a estrutura cristalina da amostra, na curva “rocking”, o detector fica imóvel e a variação ocorre somente no porta amostra, variando  $\theta$  ao redor de um ângulo de Bragg. Assim, obtêm-se as fases cristalográficas dos



planos paralelo a superfície por  $\varepsilon_{33}'' = -\Delta\theta \cot \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de Bragg associado aos planos cristalinos da superfície [16,19].

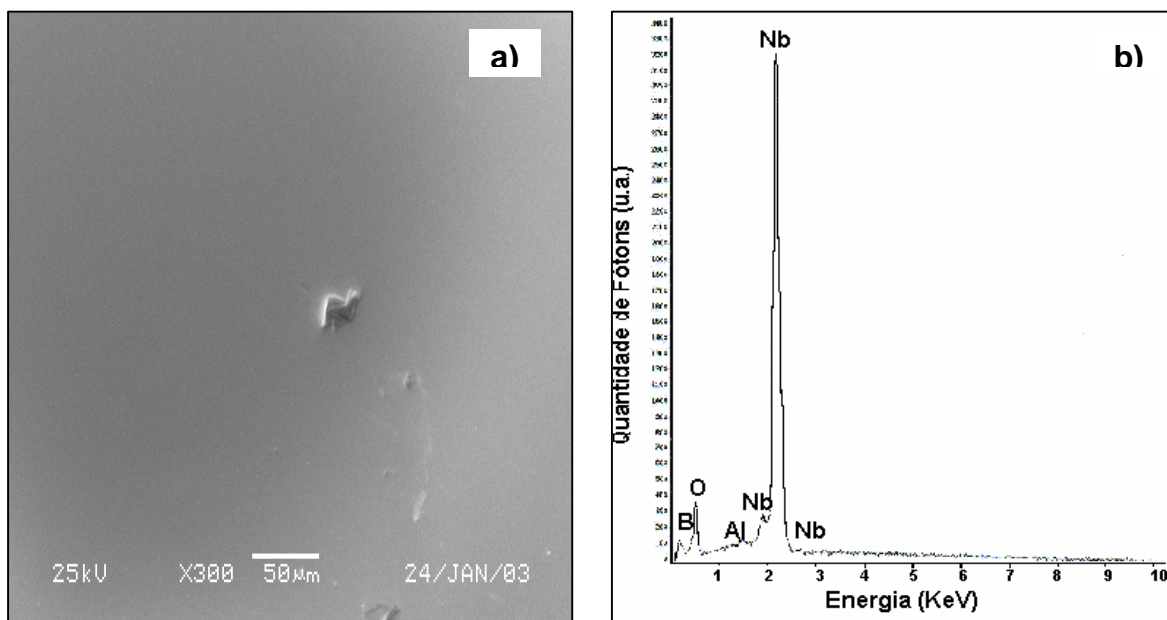
O equipamento usado para estas medidas, foi um difratometro de raios-X Siemens modelo D5000 (radiação  $\text{Cu K}_\alpha$ ). Não conseguimos saber se o mesmo é de alta resolução para o objetivo proposto. Fizemos algumas tentativas, mas não foram suficientes para obtermos o resultado desejado.

### 3.5.3 – Caracterização por Microscopia de Varredura (SEM)

É uma técnica que permite a observação da estrutura e da superfície de qualquer material em escala micrométrica, proporcionando informação morfológica e composição da amostra. A técnica consiste em acelerar um feixe de elétrons que é gerado em filamento aquecido, e posteriormente é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, fazendo uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, são emitidos elétrons secundários da superfície da amostra que são captados por um detector.

Através de um Scanning Electron Microscope, JEOL-modelo JSM-5900, foi realizado uma medida de fluorescência e para que isto ocorra, o alvo deve conter o átomo da amostra com uma energia de excitação crítica menor que a energia do raios-X característico que está sendo absorvido. Como o Li, não possui nenhuma linha de energia do tipo  $\text{K}\alpha$ ,  $\text{L}\alpha$ ,  $\text{M}\alpha$  e outras, não foi possível obtermos a sua fluorescência. Logo, no momento em que fizemos a análise quantitativa para saber e identificar os

constituintes presentes da amostra com TP e da amostra-padrão, não encontramos nem o lítio e nem o H, que também não apresenta nenhuma linha de energia. O objetivo desta medida, era encontramos justamente a quantidade de prótons existentes na amostra com TP. Os elementos presentes na análise quantitativa para amostra de  $\text{LiNbO}_3$  foram: B(Boro), Oxigênio (O), Alumínio (Al) e o Nb (Nióbio). O surgimento de tais elementos diferentes da constituição do Niobato de lítio vem certamente de fatores como, por exemplo, o porta amostra que é confeccionado de Al. Quando o feixe de elétrons é incidido na amostra, pode-se ter também detectado elétrons do porta amostra. Para o pico menos acentuado, como o que contem o elemento químico Boro, segundo Rauber[31] pode fazer parte da composição do  $\text{LiNbO}_3$ , como impureza. A figura 3.10 abaixo, apresenta imagem e a análise quantitativa do cristal de  $\text{LiNbO}_3$  por SEM. A imagem (fig. 3.10 a), apresenta uma falha possivelmente devido à impureza estranha ao cristal.



**Figura 3.10: Caracterização por microscopia de varredura (SEM): a) imagem do cristal de  $\text{LiNbO}_3$  após troca protônica e b) os elementos presentes no guia, onde o principal pico é o do Nióbio.**

## 3.6 – Referências Bibliográficas

- [1] IZAWA, T., NAKAGOME, H. ***Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates***, Appl. Phys. Lett., v.21, p.584, 1972.
- [2] JACKEL, J. L., RICE, C. E., VESELKA, J. J. ***Proton exchanged for high-index waveguides in  $\text{LiNbO}_3$*** , Appl. Phys. Lett., v.41, nº 7, p.607-608, 1982.
- [3] ITO, KENCHI., KAWAMOTO, KAZUMI. ***The dependence of the diffusion coefficient on the proton concentration in the proton exchange of  $\text{LiNbO}_3$*** , Jpn. J. Appl. Phys., v.36, nº 11, p. 6775-6780, 1997.
- [4] CHENG, CHIEN-CHUAN, HORNG, RONG-CHANG , CHEN, YING-CHUNG. ***Formation and properties of proton-exchanged and annealed  $\text{LiNbO}_3$  waveguides for surface acoustic wave***, IEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, v.48, nº 2, p. 387-391, 2001.
- [5] Sigma., <http://chemistry.utt Tyler.edu/MSDS/BenzoicAcid-Sigma.htm>
- [6] JACKEL, J. L., RICE, C. E., VESELKA, J. J. ***Composition control in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$*** . Electronics Letters, v.19, nº 10, p.387-388, 1983.
- [7] VOHRA, SANDEEP T., MICKELSON, ALAN R. ***Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton-exchanged and annealed  $\text{LiNbO}_3$  channel waveguides***, J. Appl. Phys., v.66, nº 11, p.5161-5174, 1989.
- [8] RAMPONI, R., MARANGONI, M., OSELLAME, R. ***Dispersion of the ordinary refractive-index change in a proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguide***, Appl. Phys. Lett., v.78, nº 15, p.2098-2100, 2001.
- [9] DE MICHELI, M., BOTINEAU, J., NEVEU, S., SIBILLOT, P., OSTROWSKY, D. B., PAPUCHON, M. ***Independent control of index and profiles in proton-exchanged lithium niobate guides***, Optics Letters, v.8, nº 2, p.114-115, 1983.
- [10] CLARCK, D. F., NUTT, A. C. G., WONG, K. K., LAYBOURN, P. J. R., DE LA RUE, R. M. ***Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in z-cut  $\text{LiNbO}_3$*** , J. Appl. Phys., v. 54, nº 11, p.6218-6220, 1983.
- [11] CABALI, C., CAMERA, A., MEA, DELIA G., MAZZOLDI, P., NUTT, A. C. G., DE LA RUE, R. M. ***Structural characterization of proton exchanged  $\text{LiNbO}_3$  optical waveguides***, J. Appl. Phys., v. 59, nº 8, p.2643-2649, 1986.

- [12] YI-YAN, ALFREDO. ***Index instabilities in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides***, Appl. Phys. Lett., v.42 n° 8, p.633-635, 1983.
- [13] CASEY, JR H. C., CHEN, CHANG-HO, ZAVADA, J. M., NOVAK, S. W. ***Analysis of hydrogen diffusion from proton-exchanged layers in  $\text{LiNbO}_3$*** . Appl. Phys. Lett., v.63, n° 6, p.718-720, 1993.
- [14] LI, DE MICHELI, OSTROWSKY, M. PAPUCHON. ***Fabrication et caractérisation de guides présentant une faible variation d'indice et une excellente qualité optique***. J. Optics, v.18, n° 3, p.139-144, 1987.
- [15] CHEN, S., BALDI, P., DE MICHELI, D. P., OSTROWSKY, D. B., LEYCURAS, A., TARTARINI, G., BASSI, P. ***Hybrid modes in proton exchanged waveguides realized in  $\text{LiNbO}_3$ , and their dependence on fabrication parameters***, J. of Lightwave Technology, v.12, n° 5, p.862-871, 1994.
- [16] KORKISHKO, YU. N., FEDOROV, V. A. ***Structural phase diagram of waveguides: the correlation optical and structural properties***, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, v. 2, n° 2, p.187-195, 1996.
- [17] BALDI, P., DE MICHELI, M. P., EL. HADI, K. ***Proton exchanged waveguides in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  for integrated lasers and nonlinear frequency converters***, Opt. Eng., v. 37, n° 4, p.1193-1202, 1998.
- [18] KORKISHKO, YU. N., FEDOROV, V. A. ***Dependences of the refractive indices on the proton concentration in waveguides***, Technical Physics, v. 44, n° 3, p.307-316, 1999.
- [19] KORKISHKO, YU. N., FEDOROV, V. A., BALDI, P., DE MICHELI, M. P., EL. HADI, K. ***Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on z-cut lithium niobate***, Applied Optics, v. 35, n° 36, p.7056-7060, 1996.
- [20] KORKISHKO, YU. N., FEDOROV, V. A. ***Structural and optical characterization of annealed proton exchanged  $\text{LiNbO}_3$  optical waveguides***, Optical Materials, v.5, p.175-185, 1996.
- [21] RICE, C. E. ***The structure and properties of  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$*** , Journal of solid State Chemistry, v. 68, p.188-199, 1986.
- [22] BORTZ, M. L., FEJER, M. M. ***Annealed proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides***, Optics Letters, v.16, n° 23, p.1844-1846, 1991. 21.
- [23] ZAVADA, J. M., CASEY, JR H. C., CHEN, CHANG-HO, LONI, A. ***Correlation of refractive index profiles with substitutional hydrogen concentrations in annealed proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  waveguides***,

- Applied Physics Lett., v. 62, nº 22, p.2769-2771, 1993.
- [24] GANSHIN, V. A., KORKISHKO, YU. N. **H:  $\text{LiNbO}_3$  waveguides: effects of annealing**, Optics Communications, v. 86, p.523-530, 1991.
- [25] SAVOVA, I., SAVATINOVA, I., LIAROKAPIS, E. **Phase composition of Z-cut protonated  $\text{LiNbO}_3$ : a Raman study**, Optical Materials, vol. 16, p. 353-360, 2001.
- [26] ENGELSBERG, M., DE SOUZA, R. E., PACOBAHYBA, L. H., NASCIMENTO, G. C. **Structural determination of hydrogen site occupation in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  by nuclear magnetic resonance**, Appl. Phys. Lett., v.67, nº 3, p.359-361, 1995.
- [27] ENGELSBERG, M., NASCIMENTO, G. C., PACOBAHYBA, L. H. **Structural determination of hydrogen site occupation in proton-exchanged  $\text{LiNbO}_3$  by nuclear magnetic resonance**, J. Appl. Phys., v.74, nº 10, p.6427-6429, 1993.
- [28] HUNSPERGER, ROBERT G. **Integrated optics: theory and technology**. edited by Board, 1985.
- [29] ULRICH, R., TORGE, R. **Measurement of thin film parameters with a prism coupler**, Applied Optics, vol. 12, n. 12, December, 1973.
- [30] TIEN, P. K., ULRICH, R. **Theory of prism-film coupler and thin-film light guides**, J. Opt. Soc. Amer., vol. 60, p. 1325-1350, 1970.
- [31] RAUBER, ARMIN, **Current topics in materials science**. Edited by E. Kaldis. © North-Holland Publishing Company, 1978. Cap. 7: Chemistry and physics of lithium niobate, v.1, p. 481-589.



## ***CAPÍTULO 4 – RESULTADOS***





#### 4.1 – Resultados e Discussão

A caracterização de algumas das amostras listadas nas tabelas 4.1 e 4.4, é apresentada nas curvas típicas correspondentes ao acoplamento por prisma. As amostras foram preparadas pelos métodos citados anteriormente. As figuras 4.1 e 4.2, descrevem a presença de quatro e dois modos de polarização TM, respectivamente. A figura 4.1, faz referência a amostra **05A**(Tabela 4.4), fabricada pelo método da ampola selada a 300<sup>0</sup>C e em 15 minutos. Os índices efetivos dos modos foram medidos em  $\lambda = 632.8$  nm. Podemos observar que a luz foi acoplada no primeiro modo em neff igual a 2.3066 com um ângulo de acoplamento em 63.2495<sup>0</sup>. Os demais ângulos de acoplamentos com seus respectivos índices efetivos dos modos ocorreram em 62.2855<sup>0</sup> (2.2868), 60.8364<sup>0</sup> (2.2559) e 59.0188<sup>0</sup> (2.2148), correspondendo ao segundo, terceiro e quarto modo, consecutivamente. A cada acoplamento do modo, a intensidade de luz detectada pelo fotodetector é diminuída, devido o ângulo do prisma ser maior que o ângulo crítico, permitindo a transmissão da luz do prisma para o guia de ondas.

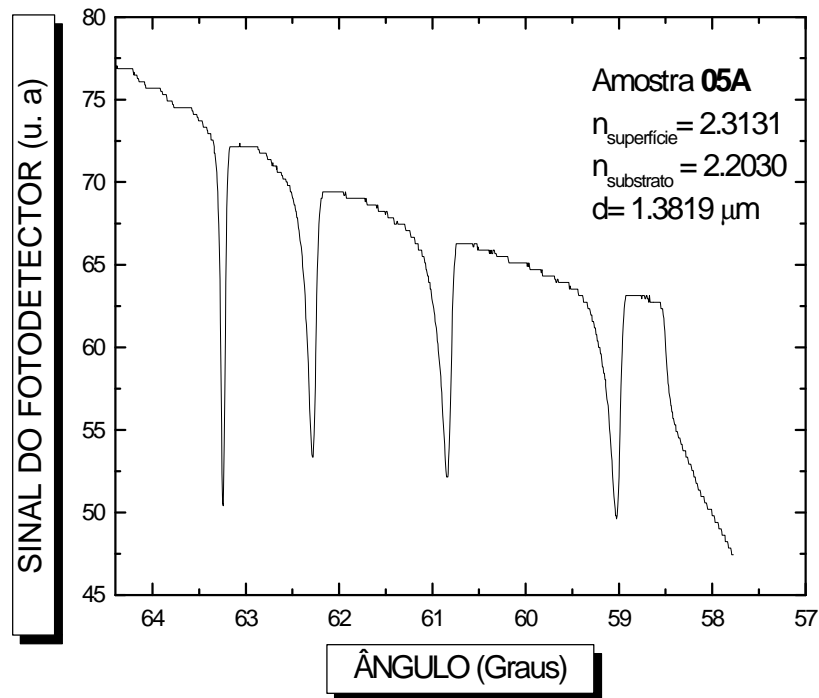


Figura 4.1: Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência. Ângulos de acoplamentos com seus respectivos índices efetivos dos modos:  $63.2495^\circ$  (2.3066),  $62.2855^\circ$  (2.2868),  $60.8364^\circ$  (2.2559) e  $59.0188^\circ$  (2.2148).

Outro exemplo de curva característica para o acoplamento por prisma, é apresentada na figura 4.2 com a presença de dois modos. É um resultado da amostra **03**(Tabela 4.1), fabricada pelo método do refratário a  $210^\circ\text{C}$  e em 90 minutos e com acoplamento de luz no primeiro modo em  $n_{\text{eff}}$  igual a 2.3003 com um ângulo de acoplamento em  $62.9328^\circ$ , tendo a intensidade de luz diminuída até o segundo modo, 2.2287 com ângulo de  $59.6348^\circ$ .

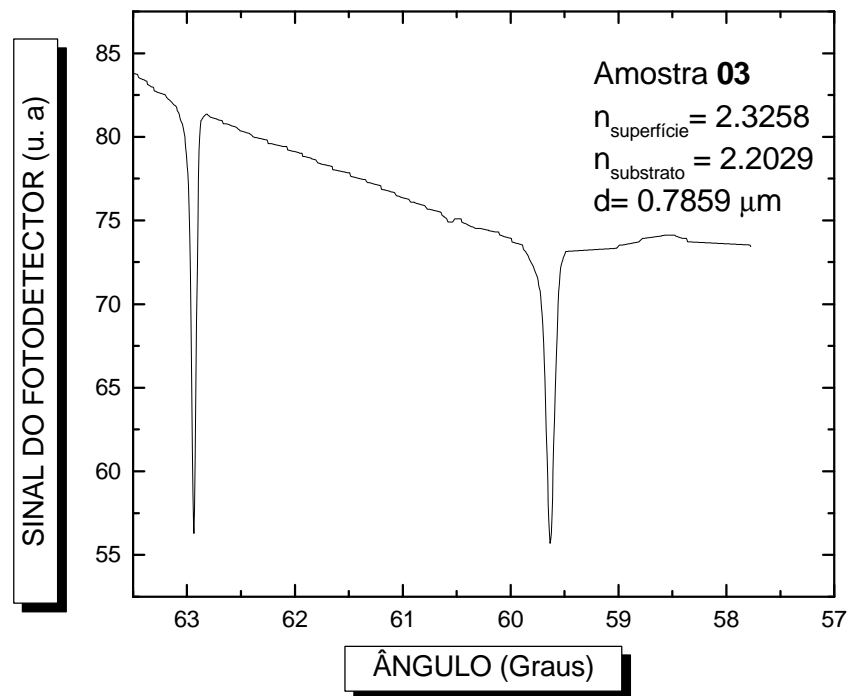
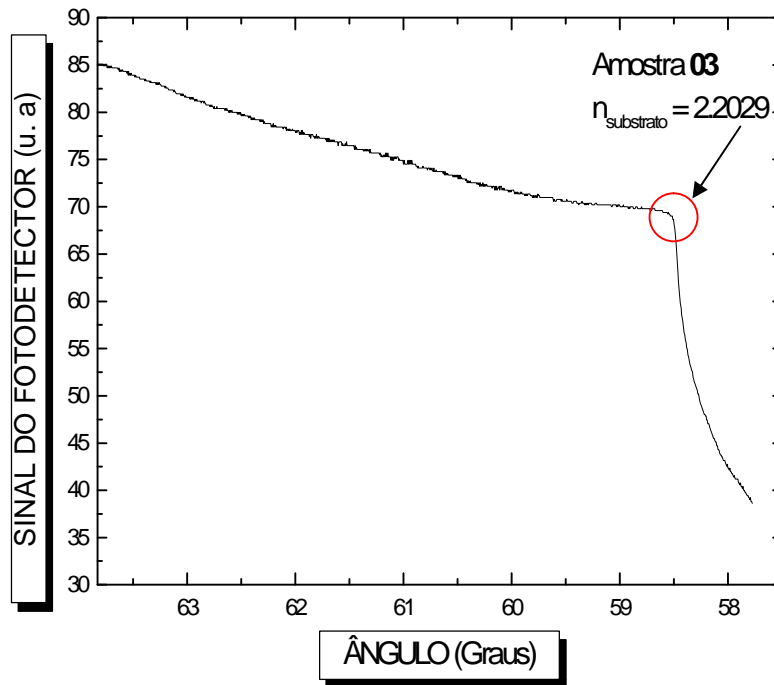


Figura 4.2: Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência. Ângulos de acoplamentos com seus respectivos índices efetivos dos modos:  $62.9328^{\circ}$  (2.3003) e  $59.6348^{\circ}$  (2.2287).

A curva típica para a obtenção do índice refrativo do substrato é apresentada na figura 4.3. O gráfico refere-se ao resultado da amostra **03** (Tabela 4.1), medido pelo mesmo método de acoplamento de luz, porém antes da realização do processo da troca protônica, ou seja, quando a amostra está virgem. O pico de decaimento em que o ângulo crítico é detectado corresponde à localização do valor do índice do substrato, 2.2029.



**Figura 4.3: Gráfico do sinal do fotodetector versus ângulo de incidência para o índice de refração do substrato.**

A Figura 4.4 mostra três curvas dos perfis dos índices refrativos da guia de onda (amostra **03**, tabela 4.1 e 4.3) referente a TP, primeiro e segundo tratamento térmico. Como já foi mencionado no capítulo 3(seção 3.5.1), o IWKB somente é permitido a partir de mais de dois modos. Logo, com 2 modos é possível a construção da curva degrau para TP, através dos cálculos(índice de refração e espessura) dos resultados, pois estão condizentes com as equações analíticas de um guia de onda degrau, descritas no capítulo 2(seção 2.1.1). Portanto, consideramos que a mesma é provavelmente um degrau, que apresenta um  $\Delta n_e = 0.1229$ , em acordo com a literatura. À medida que a amostra passa por um tratamento térmico, observamos que as curvas tornam-se um tipo gradiente. Os prótons livres que ainda estão no guia TP se deslocam

para regiões mais profundas do substrato, o que justifica a diminuição dos índices refrativos da superfície e a mudança da quantidade dos índices efetivos dos modos.

Todos os valores para as curvas do 1º e 2º tratamento térmico, são ajustes do IWKB.

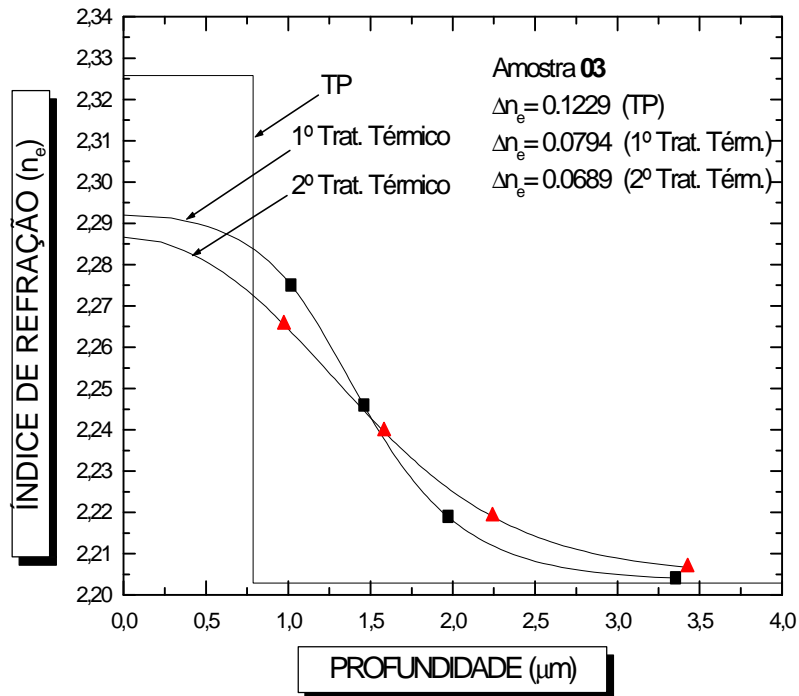


Figura 4.4: Perfil de índices realizados para TP e Tratamento Térmico.

A figura 4.5, apresenta também um perfil tipo degrau, só que agora construído pelo programa de aquisição de dados através do método inverso WKB. É um resultado da amostra **05A**(Tabela 4.4), fabricada no tubo de vidro por 15 minutos e a uma temperatura de 300°C. Como esta amostra apresentou 4 modos, a sua construção é possível, já que para o WKB precisamos de no mínimo 3 modos. É perceptível que este perfil diferencia-se graficamente do perfil degrau da figura 4.4. Na natureza, não pode existir um perfil absolutamente abrupto, e sim com uma leve curvatura como o que está apresentado na figura 4.5.

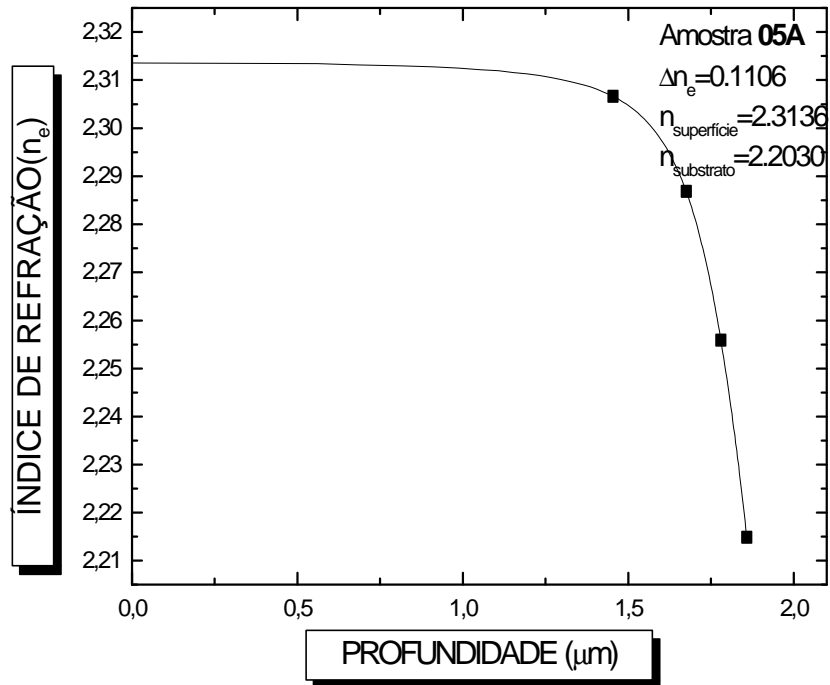


Figura 4.5: Perfil do guia de onda construído pelo programa de aquisição.

O gráfico 4.6, mostra um tipo de perfil  $\text{TP}_{\text{II}}$ , demonstrado no capítulo 3 (seção 3.2). É um guia de onda referente à amostra 13A (Tabela 4.4), a qual adicionamos a concentração de 2,4% de benzoato de lítio em ácido benzóico. Esta amostra apresentou 5 modos e um perfil com um pouco da característica de um tratamento térmico.

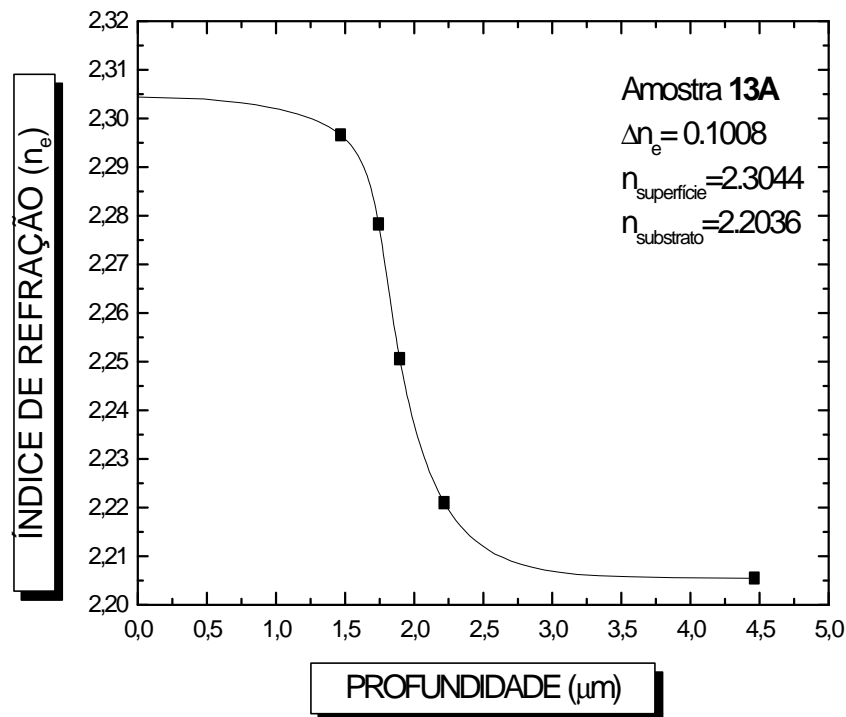


Figura 4.6: Perfil do guia de onda tipo TP<sub>II</sub> construído pelo programa de aquisição.

#### 4.1.1 – Método do Refratário

Todos os guias de ondas planares estudados nesta tese pelo método do refratário, foram fabricados por troca protônica na faixa de temperatura entre 190<sup>o</sup>C a 240<sup>o</sup>C e intervalo de tempo entre 30 a 120 minutos.

Na tabela 4.1, encontram-se os parâmetros de alguns guias de ondas planares fabricado em substratos z-cut de LiNbO<sub>3</sub>. É possível conforme amostras **02** e **03** observarmos o aumento do número de modos quando aumentamos o tempo de troca protônica para as amostras **02** e **03**. Por outro lado, quando aumentamos o tempo de TP e diminuimos a temperatura para as amostras **03**, **04** e **08**, observamos que o número de modos diminui, o que comprova que a troca protônica tem forte dependência

com os dois parâmetros, tempo e temperatura. Algumas medidas em que fixamos a temperatura à 240<sup>0</sup>C, apresentaram a mesma quantidade de modos guiados em tempos diferentes de fabricação. Este intervalo de tempo entre 60 a 120 minutos, sugere esta quantidade de modos.

Nos guias que somente obteve-se um modo de acoplamento, não foi possível a aquisição nem do índice refrativo da superfície, nem da sua espessura. A informação obtida com este modo é insuficiente para que o software possa realizar os cálculos através das equações(2.20, 2.21, 2.22, 2.25 e 2.26) analíticas para um guia step realizadas pelo software descritas no capítulo 2(seção 2.11). Logo, para amostras com 2 modos, as características do guia foram obtidas através de cálculos realizados pelo software destas mesmas equações analíticas, como já mencionado no capítulo 3(seção 3.5.1).



Amostra	Troca Protônica	n <sup>o</sup> de modos	Índices efetivos dos modos	Índices de refração da superfície	Espessura (mm)
01	Temperatura: 210 <sup>0</sup> ± 7 <sup>0</sup> C Tempo: 30 min	01	2.2128	–	–
02	Temperatura: 210 <sup>0</sup> ± 7 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	01	2.2592	–	–
03	Temperatura: 210 <sup>0</sup> ± 7 <sup>0</sup> C Tempo: 90 min	02	2.3003 2.2287	2.3258	0.7859
04	Temperatura: 190 <sup>0</sup> ± 7 <sup>0</sup> C Tempo: 70 min	01	2.2670	–	–
05	Temperatura: 234 <sup>0</sup> ± 5 <sup>0</sup> C Tempo: 120 min	03	2.2975 2.2696 2.2282	2.3067	1.1404
06	Temperatura: 234 <sup>0</sup> ± 5 <sup>0</sup> C Tempo: 120 min	03	2.3126 2.2853 2.2455	2.3215	1.1739
07	Temperatura: 220 <sup>0</sup> ± 1 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	02	2.3103 2.2573	2.3286	0.7929
08	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.2916 2.2575 2.2086	2.3032	1.0051
09	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 120 min	03	2.3190 2.2880 2.2505	2.3286	1.1337
10	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 120 min	03	2.3197 2.2886 2.2516	2.3293	1.1358
11	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 120 min	03	2.3189 2.2870 2.2479	2.3288	1.1137
12	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.3214 2.2900 2.2532	2.3307	1.1548
13	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.3185 2.2854 2.2440	2.3289	1.0870
14	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.3214 2.2868 2.2452	2.3321	1.0707
15	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.3177 2.2870 2.2486	2.3273	1.1324
16	Temperatura: 240 <sup>0</sup> ± 2 <sup>0</sup> C Tempo: 60 min	03	2.3144 2.2759 2.2234	2.3269	0.9769

**Tabela 4.1: Guias de onda planares fabricado (método do refratário) com ácido benzóico puro.**

Realizamos uma estatística dos guias com as amostras (08, 12, 13, 14, 15 e 16) fabricadas com as mesmas condições de temperatura e tempo,  $(240 \pm 2)^\circ\text{C}$  e 60 minutos, respectivamente. Observamos o comportamento das mesmas com relação à reprodutibilidade ou não dos guias. Todos os guias fabricados apresentaram a mesma quantidade de modos (3). Com exceção da amostra 08, a distribuição dos índices efetivos de cada modo para cada amostra, assim como o índice da superfície foram bem próximos uma das outras. Portanto, podemos acreditar que são reproduzíveis respeitando a incerteza das medidas. A tabela 4.2 e 4.2.1, apresenta as amostras com as quais realizamos a estatística e suas respectivas médias e desvios padrões. Como é possível observar, a amostra **08** (tabela 4.2) teve um valor baixo de índice de refração e modos efetivos comparado com as demais amostras, possivelmente por algum erro experimental durante o processo da TP. Devido a este fato, acreditamos que os resultados experimentais desta amostra não sejam relevantes para os dados estatísticos.

Índices efetivos dos modos	Amostra						$\bar{n}_{\text{eff}}$	$S_{\text{eff}}$
	08	12	13	14	15	16		
1º Modo	2.2916	2.3214	2.3185	2.3214	2.3177	2.3144	2.3141	0.0111
2º Modo	2.2575	2.2900	2.2854	2.2868	2.2870	2.2759	2.2804	0.0122
3º Modo	2.2086	2.2532	2.2440	2.2452	2.2486	2.2234	2.2371	0.0173
Índices de refração da superfície							$\bar{n}$	$s$
	2.3032	2.3307	2.3289	2.3321	2.3273	2.3269	2.3248	0.0108
Espessura (mm)							$\bar{d}$	$s$
	1.0051	1.1548	1.0870	1.0707	1.1324	0.9769	1.0711	0.0697

Tabela 4.2: Estatísticas dos guias de onda com a amostra 08.

Tentamos realizar uma nova medida experimental com a mesma amostra, para detectarmos o possível erro. Contudo, não foi possível devido a sua quebra. Logo, na tabela 4.2.1, realizamos a estatística sem a amostra **08**, para que assim pudéssemos ver realmente a reprodutibilidade quanto aos modos que não é possível quando acrescentamos uma amostra que não apresenta um comportamento uniforme como os outros guias. Observamos que os resultados para os desvios padrões se comportaram bem mais adequados, ou seja, desvios bem menores que quando incluímos a amostra 08 na tabela 4.2. Os desvios foram menores que comparados aos altos desvios padrões com a amostra 08, mostrando a grande faixa de erro nas medidas. Estas incertezas são resultantes do processo de fabricação e não do equipamento, cuja incerteza é de  $\pm 0.0005$ . Quanto à espessura, para a situação sem a amostra 08, o desvio foi relativamente menor que quando a incluímos.

Índices efetivos dos modos	Amostra					$\bar{n}_{\text{eff}}$	$S_{\text{eff}}$
	12	13	14	15	16		
1º Modo	2.3214	2.3185	2.3214	2.3177	2.3144	2.3187	0.0030
2º Modo	2.2900	2.2854	2.2868	2.2870	2.2759	2.2850	0.0053
3º Modo	2.2532	2.2440	2.2452	2.2486	2.2234	2.2429	0.0114
Índices de refração da superfície						$\bar{n}$	$s$
	2.3307	2.3289	2.3321	2.3273	2.3269	2.3291	0.0022
Espessura (mm)						$\bar{d}$	$s$
	1.1548	1.0870	1.0707	1.1324	0.9769	1.0843	0.0690

Tabela 4.2.1: Estatísticas do guias de onda sem a amostra 08

Após a troca protônica realizamos tratamento térmico à temperaturas de 300<sup>0</sup> e 360<sup>0</sup>C, variando o tempo de tratamento entre 60 a 120 minutos. Para a amostra **02** e

**03**, realizamos dois tratamentos térmicos pelas mesmas condições de temperatura e tempo, como é mostrado na tabela 4.3. Obtivemos para a amostra **02**, dois modos com o primeiro tratamento. Já para a amostra **03**, quatro modos. Para ambas as amostras, este fato se deve a alta concentração de prótons na camada de TP, que faz com que os mesmos se espalhem. Num segundo “annealing”, houve um aumento no número de modos (amostra **02**), ou seja, ainda havia uma certa concentração de prótons na região abaixo da superfície, difundindo-se mais para profundidade. Os modos efetivos aumentaram de 2 para 4, assim como o índice da superfície tornou-se maior que no primeiro tratamento térmico. Este aumento dos índices é possível, uma vez que o tratamento está reduzindo as tensões estruturais no cristal e uma possível mistura das fases cristalinas, como pode ser visto no diagrama de fase (figura 3.3) do capítulo 3(seção 3.2). Contudo, isto somente é possível ser comprovado quando sabemos a fase original da camada sem o tratamento térmico, que pode ser medido pela curva “rocking”. Para a amostra **03**, os modos permaneceram relativamente fixos, variando um pouco os respectivos índices efetivos e da superfície.

As amostras **11** e **15**, tiveram um comportamento esperado para o tratamento térmico, ou seja, os seus índices de refração da superfície diminuíram. Com o objetivo de observarmos o comportamento, fixamos a temperatura e variamos o tempo de TP das amostras **13** e **16**, fabricadas pelas mesmas condições. Para o tempo de 60 e 90 minutos, o número de modos foi igual para um único tratamento térmico. Os prótons também tenderam a se espalhar, diminuindo os índices de refração na sua superfície. Observamos que também existe um intervalo de tempo de tratamento térmico para o

aumento ou não de modos durante o tratamento térmico. Os valores contidos na tabela para os índices refrativos da superfície, são os valores dos ajustes do IWKB.

Amostra	1º Trat. Térmico	nº de modos	Índices efetivos dos modos	Índices de refração da superfície	2º Trat. Térmico	nº de modos	Índices efetivos dos modos	Índices de refração da superfície
<b>02</b>	Temperatura: 360°C Tempo: 120 min	02	2.2353 2.2085	2.2426	360°C 120 min	04	2.2680 2.2425 2.2211 2.2079	2.2873
<b>03</b>	Temperatura: 360°C Tempo: 120 min	04	2.2750 2.2460 2.2190 2.2041	2.2920	360°C 120 min	04	2.2655 2.2396 2.2190 2.2067	2.2866
<b>11</b>	Temperatura: 300°C Tempo: 120 min	05	2.3074 2.2941 2.2735 2.2451 2.2106	2.3116				
<b>13</b>	Temperatura: 300°C Tempo: 90 min	04	2.3044 2.2894 2.2655 2.2329	2.3097				
<b>15</b>	Temperatura: 360°C Tempo: 60 min	05	2.2988 2.2878 2.2700 2.2460 2.2174	2.3028				
<b>16</b>	Temperatura: 300°C Tempo: 60 min	04	2.3102 2.2860 2.2501 2.2048	2.3193				

**Tabela 4.3: Tratamento térmico dos guias de ondas planares fabricados.**

#### 4.1.2 – Método da Ampola Selada

Através do método de ampola selada, foram fabricados guias de ondas planares à 300°C e duração de tempo entre 5 minutos a 24 horas. Nos guias fabricados utilizamos ácido benzóico puro e com concentrações de benzoato de lítio que variaram em 1, 2.4, 2.5, 2.6 e 3% por massa.

As amostras com ácido benzóico puro comportaram-se de forma semelhante ao refratário, ou seja, com o aumento do tempo houve surgimento de mais modos para as amostras **01A**, **02A** e **05A**. A tabela 4.4, apresenta os guias fabricados. A amostra **03A** (15 minutos de troca protônica), obteve um modo a menos que a amostra **02A**, com troca realizada durante 10 minutos. Ao contrário de todas as amostras que foram colocadas dentro de uma caixa de metal envoltas de lã de vidro, a amostra **03A** foi levada ao forno sem a caixa, a fim de observarmos o comportamento do ácido. Obtivemos a certeza que o ácido não estava sendo fervido à temperatura de  $300^{\circ}\text{C}$ . Assim, precisamos abrir o forno por diversas vezes e concluímos que talvez isto tenha interferido através da temperatura no processo da troca, dando um resultado não esperado. Voltamos a fabricar amostras com o mesmo tempo que a amostra **03A** e mesmo procedimento com caixa metálica e foi obtido 4 modos. Voltaremos a falar sobre elas, no momento em que estivermos tratando das amostras estatísticas. Para a amostra **04A** foi obtido 3 modos em uma primeira fabricação. A expectativa para o surgimento de modos era que fosse no mínimo o mesmo número que a amostra **03A**. Voltamos a fabricar uma nova amostra (amostra **09A**) e 4 foram os números de modos. Aceitamos que seja coerente, pois para 15 minutos também obtivemos 4 modos, concluindo que 15 a 20 minutos seja também um intervalo de tempo de TP para este número de modos.

Amostra	Fonte Protônica	Troca Protônica (300°C)	Nº de modos	Índices efetivos dos modos	Índices de refração da superfície	Espessura (mm)
01ª	A.B.	5 min	02	2.2943 2.2353	2.3154	0.7246
02ª	A.B.	10 min	03	2.3082 2.2761 2.2259	2.3191	1.0512
03ª	A.B.	15 min	02	2.2907 2.2149	2.3201	0.6011
04A	A.B.	20 min	03	2.3087 2.2753 2.2247	2.3199	1.0349
05A	A.B.	15 min	04	2.3066 2.2868 2.2559 2.2148	2.3131	1.3819
06A	A.B.	15 min	04	2.3109 2.2888 2.2570 2.2144	2.3179	1.3311
07A	A.B.	15 min	04	2.3058 2.2827 2.2470 2.2034	2.3139	1.2699
08A	A.B.	15 min	04	2.3105 2.2855 2.2484 2.2036	2.3185	1.2350
09A	A.B.	20 min	04	2.3044 2.2888 2.2588 2.2194	2.3100	1.4910
10A	A.B.+ 1% B.L	15 min	01	2.2612	–	–
11A	A.B.+ 1% B.L	20 min	01	2.2496	–	–
12A	A.B.+ 1% B.L	20 min	02	2.2856 2.2262	2.3074	0.7073
13A	A.B.+2.4% B.L	24 h	05	2.2966 2.2783 2.2506 2.2210 2.2055	2.3019	1.5438
14A	A.B. + 2.5% B.L	24h	02	2.2191 2.2063	2.2240	1.4467
15ª	A.B. +2.6% B.L	24 h	04	2.2917 2.2620 2.2252 2.2056	2.3000	1.2166
16A	A.B.+ 3% B.L	15 min	00			

**Tabela 4.4: Guias de onda planares fabricado (método da ampola) com ácido benzóico puro e com concentrações de benzoato de lítio.**

Para a mistura de fonte protônica formada com benzoato de lítio e em diferentes percentagens de concentrações, fazendo a comparação entre as amostras **11A** e **12A**, consideramos que para a amostra **11A** tenha ocorrido algum erro no procedimento experimental. Estas medidas em que variamos as concentrações, são bem sensíveis a qualquer fator. A umidade, pode ter sido um destes fatores. Todas as massas utilizadas foram pesadas em balança de precisão, porém devido à umidade, a cada momento de pesagem o valor de concentração que consideramos para realizar a fabricação pode não ter sido o mesmo colocado nos tubos. Quanto mais adicionarmos concentração de benzoato de lítio, maior será o controle de prótons, necessitando de uma mudança de minutos para horas de troca protônica. Na obtenção de 5 modos(amostra **13A**), foi necessário 24 hs de troca protônica a um valor de concentração de B.L. de 2.4%. A medida experimental, 2.5% (amostra **14A**), também realizada em 24 hs, apresentou 2 modos, sendo que o índice da superfície foi bem abaixo da variação normal para índices da superfície, que é de 0.12. É perceptível ao compararmos o índice de refração da superfície (2.2240) obtido para este guia de onda com o índice natural da amostra (substrato), 2.2033. Logo, consideramos esta troca como sendo uma troca “soft” (baixa concentração de próton), apresentando um  $\Delta n_e = 0.0207$ , portanto estando na fase  $\alpha$ [1]. Como já foi dito anteriormente no capítulo 3(seção 3.2), quando  $\Delta n_e < 0.03$  a fase identificada é a **a**. É um guia de onda que pode ser considerado de boa qualidade, visto que a troca protônica realizada é bem menos agressiva ao material, uma vez que temos pequenas modificações em sua estrutura cristalina, e portanto os seus coeficientes eletro-ópticos e não lineares são poucos afetados durante o processo[2].



Para a amostra **15A**, onde a troca foi de 24 hs, também consideramos a ocorrência de algum erro no procedimento experimental, possivelmente da mesma forma que para a amostra **11A**. Contudo, ainda tentamos refazer a medida com a concentração de B.L. de 2.6% (amostra **15A**), porém ainda com todos os cuidados tomados durante a fabricação, ocorreu o incidente da quebra do tubo no qual estava a amostra, evaporando todo o seu conteúdo e assim, perdemos a medida. Para valores considerados altos para a realização da TP como, por exemplo, 3 mol % (amostra **16A**), foi realizada fabricação por 15 minutos e não observamos modos guiados. É necessário dias de troca protônica para o surgimento de modos, como já foi dito no parágrafo anterior.

Voltamos a fabricar amostras com o mesmo tempo de TP que a amostra **03A** e realizadas em condições normais de fabricação, ou seja, com a utilização da caixa de metal. Observamos nelas um surgimento de 4 modos. Com estas amostras (**05A**, **06A**, **07A** e **08A**), realizamos medidas estatísticas. Os guias demonstraram um comportamento semelhante com relação aos mesmos números de modos e durante o mesmo tempo de troca protônica, também sendo reproduzíveis dentro da incerteza da medida. A distribuição dos índices efetivos também se mostrou bem próximo uns dos outros para cada amostra. A profundidade do guia para estas amostras, mostrou-se bem maior que para as amostras da tabela 4.2 e 4.2.1, visto que para estes guias foram obtidos 4 modos. A tabela 4.5, apresenta as amostras quanto as suas médias e desvios padrões dos índices de refração e efetivos.

Índices efetivos dos modos	Amostra				$\bar{n}_{\text{eff}}$	$S_{\text{eff}}$
	05	06	07	08		
1º Modo	2.3066	2.3109	2.3058	2.3105	2.3084	0.0027
2º Modo	2.2868	2.2888	2.2827	2.2855	2.2860	0.0025
3ª Modo	2.2559	2.2570	2.2470	2.2484	2.2520	0.0051
4º Modo	2.2148	2.2144	2.2034	2.2036	2.2090	0.0064
Índices de refração da superfície					$\bar{n}$	s
	2.3131	2.3179	2.3139	2.3185	2.3159	0.0028
Espessura (mm)					$\bar{d}$	s
	1.3819	1.3311	1.2699	1.2350	1.3044	0.0651

Tabela 4.5: Guias de onda (estatísticas)

Ao compararmos os dois métodos, observamos para o refratário, que praticamente todos os índices de refração da superfície, estão em torno de 2.33. Já para os tubos de vidro, os valores ficam abaixo deste, em cerca de 2.32, tanto para as medidas experimentais realizadas com ácido puro quanto para com as concentrações de benzoato de lítio. Através de comunicação particular com Marc de Micheli (Nice-Sophia Antipolis, França), nos foi dito que os guias realizados nos tubos são melhores, pois apresentam menos estresse, se tornando de boa qualidade. Além disto, nos esclareceu que as fases  $\beta_3$  e  $\beta_4$  em algumas vezes estão presentes em camadas finas na superfície dos guias de ondas, realizados com ácido benzóico puro tanto para o refratário quanto para as ampolas.

Para as medidas em que realizamos estatística, ambos os métodos se mostraram reproduzíveis quanto aos resultados experimentais. Porém acreditamos que o tubo de vidro é bem mais consistente devido às poucas variações de temperatura sofrida durante o processo da troca, além de observamos os seus respectivos desvios padrões. No refratário, o espaço físico é maior existindo vários gradientes de

temperatura. Nas ampolas o espaço físico é menor, e supõe-se que a mistura fique mais homogênea. Existe também o fato de não estarmos contaminando o ácido, o que proporciona também um guia de melhor qualidade. No refratário, para realizarmos a troca, precisamos estar o tempo inteiro próximo do sistema utilizado. Controlamos a variação de temperatura, a fim de que não haja tanta variação quanto se deixarmos o sistema à vontade. Outro fator interessante, é que enquanto no refratário precisamos de 90 minutos para obter 2 modos(amostra **03**) como, por exemplo, com os tubos em apenas 5 minutos(amostra **1A**) conseguimos o número igual de modos, para ácido benzóico puro. Guias de ondas com altos índices de refração, para muitos pesquisadores, não podem ser guias reproduzíveis devido a toda modificação estrutural e as já citadas instabilidades nos guias depois de algum tempo, que gerado por este processo de fabricação.

#### 4.2– Referências Bibliográficas

- [1] CHANVILLARD, L., ASCHIÉRI, P., BALDI, P., OSTROWSKY, D. B., DE MICHELI, M., HUANG, L., BAMFORD, D. J. ***Soft proton exchange on periodically poled LiNbO<sub>3</sub>: a simple waveguide fabrication process for highly efficient nonlinear interactions***, Appl. Phys. Lett., v.76, Appl. Phys. A, v.37, nº 9 p.1089-1091, 2000.
- [2] KORKISHKO, YU. N., FEDOROV, V. A., BALDI, P., DE MICHELI, M. P., EL. HADI, K. ***Relationships between structural and optical properties of proton-exchanged waveguides on z-cut lithium niobate***, Applied Optics, v. 35, nº 36, p.7056-7060, 1996.



## ***CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES***



Guias de ondas planares foram fabricados com a técnica de troca protônica. Foram utilizados dois métodos de fabricação, o refratário e ampola selada. Os guias foram construídos em vários intervalos de temperatura e tempo para ambos os métodos.

Todas as amostras foram caracterizadas opticamente por acoplamento de prisma. Os modos excitados foram os modos TM e algumas curvas típicas foram demonstradas. Para a curva de distribuição do perfil dos índices de refração de TP referente à amostra **03**(Tabela 4.1), como contem somente 2 modos, realizamos a construção da curva degrau através das equações analíticas para um guia de onda. Assumimos que é provavelmente tipo degrau, visto que os valores dos cálculos dos seus resultados ( $n_e$  da superfície e espessura) para esta mesma amostra se enquadram dentro das equações analíticas de propagação dos modos. Nas curvas de tratamento térmico, os prótons livres se deslocaram para as regiões mais profundas do guia, produzindo um perfil tipo gradiente. Com tratamento térmico realizado após a TP, foram obtidos quatro modos devido alta concentração de prótons na camada de troca protônica, migrando para uma maior profundidade no guia. Num segundo tratamento térmico, o número de modos existentes foi praticamente o mesmo. Os gráficos que foram construídos pelo software, são curvas tipo degrau. As mesmas fazem referência a amostras **05A** e **13A** (tabela 4.4) e apresentam uma leve curvatura no seu perfil, diferente da amostra **03**, que apresenta um perfil abrupto. Ambos os perfis foram construídos pelo método do IWKB, pois contem mais de 2 modos. Quando adicionamos uma determinada quantidade de concentração de benzoato de lítio em ácido benzóico,

que é o caso da amostra **13A**, o perfil apresenta-se com característica de um tratamento térmico.

Nos modos de propagação dos guias planares, observamos a forte relação de dependência entre o tempo de TP e temperatura. Quando aumentamos o tempo de TP, há o aumento do número de modos. Entretanto, quando aumentamos o tempo, mas com a diminuição da temperatura, o número de modos diminui. De uma forma geral, os índices de refração da superfície apresentados no refratário estão em torno de 2.33, portanto sendo maior que os apresentados nos tubos, 2.32. Esta observação para os tubos é válida para as medidas em que fizemos com ácido puro e com variação de concentração de benzoato de lítio. Portanto, são guias mais estáveis quanto às modificações estruturais, ou seja, com menos estresse e de melhor qualidade. As amostras que realizamos estatística para ambos os métodos de fabricação, se mostraram reproduzíveis quanto aos seus resultados experimentais, sendo que para a ampola os desvios padrões dos índices efetivos dos modos, se mostraram bem menores.

Quando utilizamos uma alta concentração de benzoato de lítio, como por exemplo, 2.5%, os índices se mostraram bem abaixo da variação normal de índice de refração da superfície (0.12) esperado pela literatura. A variação de índice de refração da superfície para a amostra **15A**(concentração de 2.5%) foi de  $\Delta n_e = 0.0207$ . Para este valor, a fase apresentada na amostra é a fase  $\alpha$ , porém somente é possível ser realmente detectada com medidas de curva "rocking". Por provocar bem menos modificação na estrutura cristalina, podemos considerar um guia de excelente qualidade. Pelas nossas observações e fazendo comparação com o refratário,



consideramos que os guias fabricados nos tubos de vidro, são mais estáveis devido a uma diminuição expressiva quanto a possível contaminação do ácido, diferente do que ocorre no refratário; por ser um espaço físico menor, portanto menos gradiente de temperatura; pouca variação na temperatura durante a troca ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ); e menor tempo de fabricação com o ácido benzóico puro. Nas medidas realizadas por difração de raios-X, não foi possível constatar as fases existentes nos guias fabricados por nós, assim como quantificar os mesmos por microscopia de varredura.

## **PERSPECTIVAS**

Guias de ondas em  $\text{LiNbO}_3$ , estão sendo cada vez mais investigados. Várias são as formas de fabricação e caracterização utilizadas para melhorar a sua performance. Como perspectivas para melhor desenvolvimento do guia desejamos realizar:

- a) medidas de perda de propagação de luz, com o intuito de observarmos a sua qualidade.
- b) Investigarmos as fases existentes no cristal, possibilitando sabermos as modificações na estrutura cristalina com a troca protônica. Estas informações podem ser dadas com um equipamento de alta resolução através da técnica de difração de raios-X (curva rocking) ou através da espectroscopia Raman.
- c) Observarmos a localização dos prótons na estrutura cristalina, através da ressonância nuclear magnética (RMN), para compreendermos a modificação no índice refrativo.
- d) Pretendemos também fabricar guias de ondas canais, visto a possibilidade de caracterizá-los através dos nossos resultados para guias de onda planar.
- e) Em cristais de PPLN, utilizado em conversores de frequência, realizaremos guias de onda a fim de observarmos o comportamento da grade de inversão dos domínios ferroelétricos.

## APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS

V. B. Santos, A. S. L. Gomes, D. Petrov, M. L. Sundheimer. Fabricação e caracterização de guias de ondas em Niobato de Lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ). In: **XX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, 4 a 8 de Novembro de 2002, Recife. XX EFNNE, **Resumo**. 2002. p. 179.

V. B. Santos, A. S. L. Gomes, D. Petrov, M. L. Sundheimer. Fabricação e caracterização de guias de ondas em Niobato de Lítio ( $\text{LiNbO}_3$ ). In: **XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - XV CBECIMAT**, 9 de Novembro de 2002, Natal. **Resumo e Completo**. nº 107-072. CD-ROM

## APÊNDICE

### Método Inverso Wentzel-Kramers-Brillouin (IWKB)

O método WKB é um método numérico que é utilizado na mecânica quântica, para obter aproximação de soluções da equação de Schrodinger para um poço quântico.

Em guias de onda planares, WKB pode ser usado, porém de forma inversa. A partir das soluções, ou seja, dos índices de refração efetivos que são determinados pelo acoplamento por prisma, constroem-se a curva que ajusta estes índices efetivos com a sua profundidade, denominado de perfil de índice.

A equação característica teórica utilizada por este método é dada abaixo[1]:

$$k \int_0^{x(m)} \left[ n^2(x) - N^2(m) \right]^{1/2} dx = m\pi + \phi_a + \phi_s \quad e \quad (1)$$

$$n(x(m)) = N(m) \quad (2)$$

onde  $n(x)$  é o perfil do índice de refração,  $N(m) = \beta_m/k$  é o índice efetivo sendo  $m$  a ordem do modo e  $\beta$  a constante de propagação,  $k=2\pi/\lambda$  é o número de onda no espaço livre,  $x(m)$  é a profundidade(ponto de contorno) em que o índice de refração é igual ao índice efetivo dado na equação (2) e  $\phi_a$  e  $\phi_s$  são mudanças de fase na reflexão da superfície e do ponto de contorno, respectivamente. A mudança de fase na superfície de contorno,  $2\phi_a$  é dada por [1]:

$$2\phi_a = 2 \tan^{-1} \left\{ r_a \left[ \frac{N^2(m) - n_a^2}{n_0^2 - N^2(m)} \right]^{1/2} \right\} \quad (3)$$

onde  $n_0$  é o pico de índice e  $n_a$  é o índice de refração do ar, ou seja,  $n_a=1$  e  $r_a=1$  para os modos TE e  $r_a=(n_0/n_a)^2$  para os modos TM. Para ambos os modos TE e TM, a mudança de fase no ponto de contorno,  $2\phi_s$  é dada por  $\pi/2$ , ou seja,  $\phi_s = 0.25\pi$ .

Com  $N(m)$ , pode-se obter o pico de índice  $n_0$  (ver figura 1a)). Da equação (2), observamos que  $n_0=n(0)=N(m_0)$ , onde  $m=m_0$  e pode ser resolvido pela condição de contorno em  $x=0$  da equação (1). Segundo Chiang, com  $N(m_0)=n_0$ , através da equação (3) é obtido que  $\phi_a=\pi/2$ , ou seja,  $\phi_a + \phi_s = 0.75\pi$ . Sendo  $m=m_0$ , podemos também considerar igual a  $-0.75$  o que faz desaparecer o lado esquerdo da equação (1). Logo, o pico do índice  $n_0$  é obtido do valor de  $N(m)$ , sendo  $m=-0.75$ .

Uma vez obtidos os  $N(m)$ , o correspondente  $n(x)$  pode ser definido da equação (1). Primeiro coloca-se  $N(m)$  em ordem decrescente, ou seja,  $N_0 > N_1 > N_2 > \dots$ , com  $N_0 = N(-0.75) = n_0$  como pode ser observado na figura 1 (a). Cada  $N_i$  corresponde ao ponto de contorno  $x_i$  (ver figura 1(b)). O perfil é obtido quando  $x_{i,s}$  é calculado. Para determinar  $x_{i,s}$ , inicialmente usa-se uma aproximação para o perfil, na qual dois valores de índices modais consecutivos são unidos por uma reta. Está aproximação resulta em um índice "step",  $\bar{N}_i$ , que é dado pelo valor da média entre  $N_i$  e  $N_{i-1}$ , ou seja,  $\bar{N}_i = (N_i + N_{i-1})/2$  para  $i=1,2,3,\dots$  como apresentado na figura 1b).

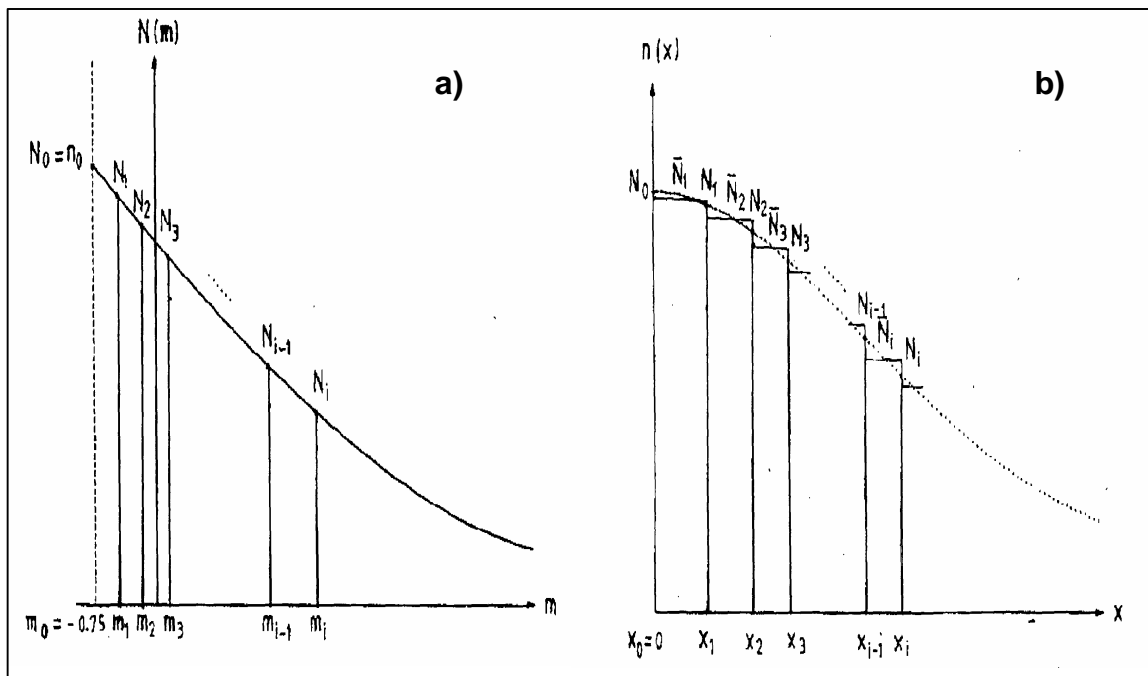


Figura 1: a) Função  $N(m)$  do índice efetivo apresentado com  $N_0 = N(-0.75) = n_0$ . b) Aproximação traço-step usada para construir o perfil de índice de refração pelo cálculo de  $x_i$ 's quando  $n(x_i) = N_i[1]$ .

A integral que expressa a aproximação de WKB é representada por uma soma finita. Logo, a equação (1) pode ser escrita como[1]:

$$I = k \int_0^{x_i} \left( n^2 - N_i^2 \right)^{1/2} dx = \alpha_i \quad (4)$$

com

$$I \cong k \left[ \left( \bar{N}_1^2 - N_i^2 \right)^{1/2} (x_1 - x_0) + \left( \bar{N}_2^2 - N_i^2 \right)^{1/2} (x_2 - x_1) + \dots + \left( \bar{N}_i^2 - N_i^2 \right)^{1/2} (x_i - x_{i-1}) \right]$$

$$I = k \left\{ x_i \left( \bar{N}_i^2 - N_i^2 \right)^{1/2} + \sum_{j=1}^{i-1} x_j \left[ \left( \bar{N}_j^2 - N_i^2 \right)^{1/2} - \left( \bar{N}_{j+1}^2 - N_i^2 \right)^{1/2} \right] \right\}, x_0 = 0$$

e

$$\alpha_i = m_i \pi + \phi_a(N(m)) + 0.25\pi \quad (5)$$

para  $i=1,2,3,\dots$

A equação(4), resulta em um algoritmo em que  $x_i$ s é calculado como um por caminho de tentativas.Rearrmando a equação(4), obtemos que[1]:

$$x_i = \frac{\alpha_i - \sum_{j=1}^{i-1} \left\{ x_j \left[ \left( \bar{N}_j^2 - N_i^2 \right)^{1/2} - \left( \bar{N}_{j+1}^2 - N_i^2 \right)^{1/2} \right] \right\}}{k \left( \bar{N}_i^2 - N_i^2 \right)^{1/2}} \quad (6)$$

para  $i= 1,2,3,\dots$

Os índices refrativos são obtidos da função de índice efetivo. A construção do perfil pela equação (6) pode ser mais suave a depender do número de pontos do intervalo de  $x_i$  que esteja sendo utilizado.

### Referências Bibliográficas

- [1] CHIANG, KIN SENG. **Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes**, Journal of Lightwave Technology, v. LT-3, nº 2, p.385-391, 1985.