

Señor
DIRECTOR DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

REF: Expediente No. **NC2020/0002403**, solicitud de patente de invención a favor de **Vitro Flat Glass LLC**. Título: **ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE QUE TIENE UNA PELÍCULA EMBEBIDA**

RESPUESTA A EXAMEN DE FONDO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, portador de la tarjeta profesional No. 57.492 del C.S.J., obrando como apoderado de la sociedad solicitante me permito dar respuesta al Oficio No. 5061 relacionado con la patentabilidad de la presente invención y notificado el 28 de marzo de 2023.

En respuesta a las observaciones realizadas como resultado del examen de fondo, es pertinente mencionar que las reivindicaciones cumplen a cabalidad con los requerimientos de patentabilidad establecidos en la Decisión 486 de 2000, razón por la que respetuosamente disiento de los comentarios del Examinador a este respecto. A continuación, sin embargo, se presentan argumentos y se mencionan las modificaciones realizadas para atender a cada uno de los requerimientos del Examinador:

1. Capítulo Reivindicatorio

Me permito dirigir la atención del Señor Examinador en el hecho que el Capítulo Reivindicatorio adjunto al presente memorial ha sido modificado de la siguiente manera:

- El Capítulo Reivindicatorio ha sido modificado para incluir los números de referencia de los elementos definidos en el artículo recubierto y método para reducir la resistencia de la lámina de un artículo recubierto. Lo anterior tiene sustento en la descripción de la solicitud.
- Las reivindicaciones 2, 3, 4, 8, 9 han sido eliminadas del Capítulo Reivindicatorio Modificado y adjunto al presente memorial de respuesta. Por lo tanto, la numeración y dependencia de las reivindicaciones ha sido modificada.
- La reivindicación 1 ha sido modificada para eliminar la referencia a que el primer material de alto índice de refracción comprende y/o estaño. Además, ahora se especifica que *“el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina”* y *“en el que la capa de óxido conductor transparente (14) comprende óxido de indio dopado con estaño”, “en el que el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc”, “donde la película incrustada (24) tiene un espesor en el rango de 15 nm a 30 nm”*. Lo anterior, tiene sustento en las reivindicaciones originalmente presentadas, así como la descripción de la solicitud.

- La reivindicación 7 (nueva reivindicación 4 debido al cambio de numeración) ha sido modificada para eliminar la referencia a “y/o estaño”. Además, ahora se especifica que *“la película embebida (124) comprende óxido de estaño y óxido de zinc”* y que *“en el que la primera capa de óxido conductor transparente (114) y la segunda capa de óxido conductor transparente (115) comprenden óxido de indio dopado con estaño (“ITO”).”*

Adicionalmente, esta reivindicación al igual que la reivindicación 11 (nueva reivindicación 6) han sido modificadas para establecer que **(a)** el que el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina y **(b)** el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc.

Adicionalmente, la reivindicación 11 (nueva reivindicación 6) ha sido modificada para eliminar la referencia a “y/o estaño”.

Así las cosas, es importante mencionar que las modificaciones realizadas a las reivindicaciones cumplen en su totalidad con los requisitos establecidos en el Artículo 34 de la Decisión 486, teniendo en cuenta que estas no involucran una ampliación a la protección correspondiente a la divulgación tal y como se presentó originalmente. Por el contrario, el Capítulo Reivindicatorio Modificado y adjunto al presente memorial cumple con los lineamientos establecidos por la Decisión Andina 486.

2. Claridad del Capítulo Reivindicatorio

Establece su despacho que *“los argumentos no son persuasivos porque no presentan argumentos técnicos, sino interpretaciones que se salen del contexto de la invención, se le recomienda al solicitante que acoja las recomendaciones hechas por esta Oficina y defina claramente el objeto de interés. Se le recomienda al solicitante que se enfoque en argumentos técnicos”*.

Al respecto, notamos que en la respuesta al oficio técnico 12384 del 5 de agosto de 2022 se presentaron a consideración de su despacho 3 paginas de argumentos técnicos que defendían la claridad del pliego reivindicatorio. Sin embargo, su despacho hace caso omiso a dichos argumentos y simplemente se limita a repetirlos en la segunda acción oficial 5061 del 27 de marzo de 2023. Por lo tanto, no es claro a que se refiere su despacho con dicha objeción. De cualquier manera, presentamos nuevamente argumentos que defienden la claridad del alcance reivindicado con la esperanza de que sean analizados por su despacho.

i) El Examinador señala que el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad porque no define específicamente las capas de recubrimiento del artículo reclamado. Las expresiones: *“material de alto índice de refracción”* *“material de bajo índice de refracción”* y la referencia a que *“el primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción”* y a que *“el segundo material de alto índice de refracción teniendo un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción”* no definen inequívocamente el material del que se está hablando. No es aceptable caracterizar un material o producto por medio de sus propiedades o parámetros, estos en sí mismos no constituyen características técnicas esenciales del material ni del artículo. Sírvase definir los materiales de las capas de recubrimiento directamente mediante su nombre químico.

Con respecto a lo anterior, me permito manifestar que el Capítulo Reivindicatorio ha sido modificado y por ejemplo, la reivindicación 1 ahora establece que *“el material del bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina”, “la capa de óxido conductor transparente (14) comprende óxido de indio dopado con estaño”, “el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc”*. Así las cosas, es evidente que el producto aquí reclamado se encuentra definido mediante elementos y componentes concretos que permiten una correcta caracterización del mismo.

No obstante, y pese a las modificaciones realizadas, de igual forma me permito manifestar que resulta relevante señalar que estas expresiones definen la invención por medio de parámetros medibles, y los mismos son utilizados para poner en contexto a la persona versada en la materia sobre la invención y además permiten la comparación de las diferentes variables y/o elementos mencionados en las reivindicaciones.

Así entonces, considero nuevamente hacer hincapié en que estos términos no pueden ser tomados fuera de contexto y ser considerados como “aislados”, sino que deben ser interpretados en el contexto de las reivindicaciones en la que se encuentran, y por lo tanto, deben ser entendidos por la persona experta en la técnica a la que se dirigen. En este sentido, de manera atenta solicito que la objeción al respecto sea retirada.

ii) El Examinador señala que el capítulo reivindicatorio tampoco es claro porque el término *“embebida”* no define con claridad la interacción entre dicha película y el óxido conductor transparente. De hecho, ni la descripción, ni las figuras hacen referencia a alguna característica, disposición, interacción, profundidad o enlace entre dichas capas, que pudiera aclarar el término *“embebida”* más allá de que dicha película se encuentra sobre la película de óxido tal como lo muestran las figuras.

En primer lugar, no se explica cómo el Examinador nuevamente objeta el capítulo reivindicatorio por el término *“embebida”*, tal y como se expuso anteriormente en respuesta al pasado Oficio Técnico No. 12384, dicho término es perfectamente común dentro del área técnica de la presente solicitud y cualquier persona con conocimientos en el área técnica de la presente invención, entendería que la película embebida se encuentra dentro de la capa de óxido conductor transparente, por lo que dicha capa de óxido conductor **la contiene dentro de ella**. Este término es conocido y utilizado para expresar, por ejemplo, que un artículo **se incorpora dentro de otro**, lo que en el presente caso se traduce en **la película embebida en la capa de óxido conductor transparente**. Así las cosas, el Examinador no puede pretender tomar términos como este por aparte y no en contexto con las enseñanzas de esta invención. De hecho, este término es ampliamente utilizado en este campo técnico y es completamente claro para un versado en el campo técnico de fabricación de películas de vidrio. Para referencia de su despacho, adjuntamos al presente memorial 2 artículos relacionados con la fabricación de películas de vidrio en donde se evidencia que el uso del término embebido es muy usual en este tipo de invenciones. Este termino es tan claro y evidente para un versado en la materia en este campo técnico que ni siquiera debería estar sujeto a interpretaciones excesivas de su despacho por supuestamente una falta de claridad. Notamos además que este término no ha sido objetado en ninguna oficina de patentes a nivel mundial excepto la SIC lo que demuestra claramente una posición excesivamente restrictiva por parte de su despacho.

<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21870764.2022.2148383>

<https://opg.optica.org/ome/fulltext.cfm?uri=ome-8-7-1997&id=395001>

Así las cosas, el uso de la terminología aquí expuesta, resulta ser el más indicado para definir esta característica de tener una película dentro de la capa de óxido conductor transparente, de hecho, tal y como la misma reivindicación 1 lo establece: dicha película embebida se encuentra **dentro** de la capa de óxido conductor, en donde el término “*dentro*” corresponde a una preposición que indica que se encuentra **al interior de la misma**. Por lo tanto, de manera atenta solicito retirar las objeciones al respecto y aceptar la terminología común y global usada en el ámbito de patentes.

Ahora bien, no obstante la excesiva posición de su despacho, se ha hecho una restricción adicional a la película embebida definiendo que la misma tiene **un espesor en el rango de 15 nm a 30 nm**. Esperamos que despacho pueda comprender la claridad de dicho termino dentro de la caracterización del artículo reivindicado.

iii) El Examinador asegura que las reivindicaciones 5 y 6 tampoco son claras porque la frase “*es colocada cerca de la parte inferior*” es imprecisa, el término “*cerca*” no define, es incluso subjetivo, sírvase corregir o retirar dichas reivindicaciones.

Con referencia a las expresiones objetadas por el Examinador, me permito manifestar que la expresión “*es colocada cerca de la parte inferior*” es totalmente clara dentro del concepto de la invención y puede ser interpretada mediante la interpretación que la película es posicionada a cierta proximidad de la parte inferior de la capa de óxido conductor transparente. No es claro por qué el Examinador que cuenta con conocimiento técnico de la invención objeta expresiones que cualquier persona versada en la materia comprendería y más aún cuando las expresiones aquí consignadas permiten entender cada una de las características y disposición espacial de los elementos y capas del artículo recubierto aquí reclamado.

Ahora bien, en cuanto al término “*cerca*”, me permito manifestar que el mismo se refiere a una proximidad inmediata en el espacio, en donde, por ejemplo, en el ámbito de la reivindicación 5 (nueva reivindicación 2 debido a la nueva numeración) es más que claro que la película embebida es posicionada cerca de la parte inferior de la capa allí especificada. Así las cosas, el uso de la terminología aquí expuesta resulta ser el más indicado para definir la invención. Por lo tanto, de manera atenta solicito retirar las objeciones al respecto y aceptar la terminología común y global usada en el ámbito de patentes.

iv) El Examinador señala que los términos y expresiones “*mayor que*” “*al menos*” “*una porción*” “*cerca*”, “*aproximadamente*” “*parte intermedia*” son ambiguos e imprecisos y no permiten definir específicamente la materia reclamada, sírvase suprimirlos o reemplazarlos.

A este respecto, nuevamente me permito manifestar que los términos aquí objetados son totalmente comprensibles y permiten entender a cabalidad la disposición de los elementos de la materia reivindicada, así como la definición de variables específicas que permiten distinguir la invención. Por lo que su entendimiento es completamente claro y conciso. Así las cosas, de forma atenta solicito retirar las objeciones al respecto.

v) El Examinador establece que el capítulo reivindicatorio no es claro, toda vez que los elementos esenciales de la invención, que deberían ser parte de la reivindicación principal, se encuentran distribuidos en diferentes reivindicaciones. De acuerdo con lo anterior, se sugiere replantear el capítulo reivindicatorio, de manera que la reivindicación independiente incluya todas las características esenciales de la invención que se desea proteger.

En respuesta a lo anterior, atentamente me permito llamar la atención de ese Despacho en el hecho que el Capítulo Reivindicatorio ha sido modificado con el propósito de definir aún mas las características esenciales de la invención. En este sentido, es evidente que tanto el artículo recubierto como el método para reducir la resistencia de la lámina de un artículo recubierto son completamente claros y en cada reivindicación aquí definida, se encuentran cada uno de los elementos, su disposición, etapas y características que permiten entender a cabalidad los mimos. Por lo tanto, amablemente, solicito retirar las objeciones al respecto, ya que el Capítulo Reivindicatorio adjunto al presente memorial de respuesta cumple con los lineamientos de la Decisión 486.

vi) El Examinador menciona que el capítulo reivindicatorio carece de números de referencia. Se sugiere incluir entre paréntesis () los números de referencia de cada uno de los elementos que hacen parte de la invención de acuerdo con la numeración empleada en los dibujos, con el fin, de hacer más fácil la comprensión de la materia reivindicada.

Con relación a lo anterior, me permito manifestar que los números de referencia de cada uno de los elementos han sido incluidos en paréntesis a lo largo del Capítulo Reivindicatorio Modificado y adjunto al presente memorial de respuesta. Por lo tanto, considero superadas las objeciones al respecto.

vii) Por lo tanto, de manera respetuosa solicito a ese Despacho, retirar las objeciones en cuanto a la claridad del Cap. Reivindicatorio ya que el mismo, en su totalidad, cumple con los lineamientos de la Decisión 486.

3. Novedad

i) Con referencia a la novedad de la solicitud, me permito manifestar que contrario a los señalamientos del Examinador, el documento D3 difiere en diversos aspectos y elementos al artículo recubierto de la presente invención.

Tal y como previamente se mencionó, el Capítulo Reivindicatorio ha sido modificado y específicamente la reivindicación 1 ahora especifica lo siguiente:

- el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina;
- la capa de óxido conductor transparente (14) comprende óxido de indio dopado con estaño;
- el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc;
- la película embebida (24) tiene un espesor en el rango de 15 nm a 30 nm.

Adicionalmente, la referencia a que el primer material de alto índice de refracción comprende estaño ha sido eliminada, por lo que el mismo se dirige exclusivamente a un óxido de zinc.

Por otro lado, me permito manifestar que las reivindicaciones 2-4 han sido eliminadas y las reivindicaciones 5 y 6 (nuevas reivindicaciones 2 y 3) se refieren a características adicionales esenciales del artículo recubierto, por lo que el producto aquí reivindicado es completamente novedoso frente a las enseñanzas de D3. Particularmente, D3 se dirige a un sustrato de vidrio, una superficie principal sobre la que hay un revestimiento que comprende una película de óxido conductor transparente.

La película de TCO puede comprender óxido de zinc y aluminio dopado con aluminio ("AZO") u óxido de indio dopado con estaño ("ITO"). Además, cuando el sustrato de vidrio revestido se trata térmicamente, el revestimiento exhibe valores deseables de absorción y resistencia laminar. En algunos casos, el revestimiento comprende una primera película dieléctrica transparente, una segunda película dieléctrica transparente, una película de óxido conductor transparente que comprende AZO o ITO y una tercera película dieléctrica transparente.

Así, contrario a la invención aquí reivindicada, D3 no revela que el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc. Es más, D3 solo describe materiales de óxido de estaño u óxido de titanio utilizados como primer material de alto índice de refracción, lo cual es completamente distinto a la materia ahora reclamada por las reivindicaciones.

Así, me permito resaltar que la Guía de la Superintendencia de Industria y Comercio (SIC) establece que las invenciones revisten de novedad cuando la invención reivindicada no es idéntica a lo revelado en el estado de la técnica. En el presente caso, es claro, que las características esenciales del artículo recubierto de esta solicitud no habían sido reveladas en su totalidad por el arte previo citado por el Señor Examinador.

Así, de acuerdo con la Guía para el examen de patentes de invención y modelo de utilidad de la Superintendencia de Industria y Comercio, el señor Examinador *debe "verificar si la invención reivindicada es idéntica a lo revelado en el estado de la técnica, en cuyo caso se considera que no tiene novedad"*, por lo tanto al considerar los argumentos anteriormente expuestos, la materia aquí reclamada es totalmente novedosa frente a las enseñanzas de dichas anterioridades y de ninguna manera D3 divulga el mismo artículo con sus particularidades.

Así las cosas, y en vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicito el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la Decisión 486.

4. Nivel Inventivo

i) Con respecto al nivel inventivo de la presente solicitud, de manera atenta me permito manifestar que contrario a los señalamientos establecidos por el Examinador, la presente solicitud, tal y como se encuentra reclamada en el Capítulo Reivindicatorio adjunto a este memorial goza de nivel inventivo y difiere en diversos aspectos de los documentos del arte anterior citados en el Oficio Técnico No. 5061.

ii) En primer lugar, me permito llamar la atención de ese Despacho en el hecho que el Capítulo reivindicatorio adjunto al presente memorial de respuesta ha sido modificado, en donde las reivindicaciones 8, 9 han sido eliminadas. Por otro lado, en cuanto a las reivindicaciones 7 y 11 (nuevas reivindicaciones 4 y 6), estas han sido modificadas para especificar lo siguiente:

Nueva reivindicación 4: (a) el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc. La referencia a y/o estaño ha sido eliminada, **(b)** la película embebida (124) comprende óxido de estaño y óxido de zinc, **(c)** en el que la primera capa de óxido conductor transparente (114) y la segunda capa de óxido conductor transparente (115) comprenden óxido de indio dopado con estaño ("ITO").

Nueva reivindicación 6: (a) el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc. La referencia a y/o estaño ha sido eliminada.

En este sentido, me permito señalar que los documentos citados de ninguna forma solos o en combinación podría derivar obviamente el artículo recubierto y el método para reducir la resistencia de la lámina de un artículo recubierto tan fácilmente como lo plantea el Examinador. Por su lado, D1 es un documento que se refiere a un sustrato revestido en al menos una de sus caras con una película delgada multicapa que tiene propiedades de baja emisividad. La multicapa de película delgada según D1 comprende al menos dos películas a base de un óxido eléctricamente conductor (TCO) transparente, como el óxido de indio dopado con estaño (ITO), cada una con un espesor de 20 a 80 nm, separadas por al menos una película dieléctrica intermedia que tiene un espesor físico de como máximo 50 nm, y además comprende al menos una película de barrera de oxígeno por encima de la capa más externa de TCO (ver párrafo [0008] de D1).

Por otro lado, tal y como previamente se resaltó, D3 se dirige a un sustrato de vidrio, una superficie principal sobre la que hay un revestimiento que comprende una película de óxido conductor transparente. La película de TCO puede comprender óxido de zinc y aluminio dopado con aluminio ("AZO") u óxido de indio dopado con estaño ("ITO"). Cuando el sustrato de vidrio revestido se trata térmicamente, el revestimiento exhibe valores deseables de absorción y resistencia laminar. En algunos casos, el revestimiento comprende una primera película dieléctrica transparente, una segunda película dieléctrica transparente, una película de óxido conductor transparente que comprende AZO o ITO y una tercera película dieléctrica transparente.

Considerando lo anterior y al realizar una comparación con la invención aquí reivindicada, es claro que D1 y D3 **no revelan que el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc exclusivamente**. Más bien, D3 solo describe materiales de óxido de estaño u óxido de titanio utilizados como primer material de alto índice de refracción. Además, D1 describe otros materiales, a saber, TiOx o SiNx para la película de alto índice de la multicapa neutralizante (ver párrafo [0043] y ejemplos en los párrafos [0059]-[0074] de D1). Así, las reivindicaciones independientes modificadas en esta invención son completamente inventivas sobre D1 y D3.

Adicionalmente, el Examinador no consideró las características de *"donde el primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción"* y *"donde el segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción"*. Como se indicó anteriormente, se han definido los componentes que forman los materiales de índice de refracción y en consecuencia, las menciones a *"donde el primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción"* y *"donde el segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción"* ahora son plenamente suficientes y permiten caracterizar el artículo revestido y el método de esta invención de tal forma que una persona versada en la materia de ninguna forma podría deducir fácilmente estas características y elementos a partir del arte anterior citado.

Además de lo anterior, tal y como el mismo Examinador lo reconoce, existen características esenciales que difieren con respecto al documento D3 y es la segunda capa de óxido conductor transparente sobre al menos una porción de la llamada película embebida.

Así las cosas, es completamente notorio que D3 no es un documento que una persona con conocimientos en la técnica tendría en cuenta para desvirtuar el nivel inventivo de esta solicitud.

Por lo tanto, un experto en la materia no podría sentirse motivado a realizar tantos cambios a partir de D3, cuando ni D3 ni D1 son guía esencial para poder obtener un artículo y método como los aquí reivindicados.

Así, como se resalta en el Artículo 18 de la Decisión 486, **las invenciones deberían considerarse como inventivas cuando la materia reclamada no puede ser derivada del arte previo. Adicionalmente, la presente invención es inventiva a la luz de los documentos citados, pues siguiendo las enseñanzas de los documentos citados, la persona medianamente versada en la materia no obtendría la invención con las características y etapas descritas en el Capítulo Reivindicatorio aquí adjunto, ni mucho menos podría esperar que ésta presentase las propiedades que en efecto reviste.**

Además, incluso al considerar D1 como documento adicional, el experto en la materia aún requeriría esfuerzos inventivos para llegar al objeto de la presente invención. Por lo tanto, un experto en la materia tras la lectura de los documentos citados, de igual forma requeriría esfuerzos inventivos y creatividad para llegar al objeto de la presente invención.

Por lo tanto, me permito manifestar que el objeto del Capítulo Reivindicatorio adjunto al presente memorial de respuesta, no solo es nuevo, sino que también implica actividad inventiva. Así las cosas, y en vista de lo anteriormente expuesto, respetuosamente solicito el retiro de las objeciones de la presente solicitud y la concesión del privilegio solicitado, ya que en opinión del solicitante cumple con todos los requisitos establecidos en la Decisión 486.

5. Anexos

- Capítulo Reivindicatorio Modificado
- Tasa Oficial

Atentamente,

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

T.P. No. 57.492 del C.S.J.
C.C. 80.410.337 de Usaquén
Calle 70 A No. 4 – 41

REIVINDICACIONES

1. Un artículo recubierto (2) que comprende:

un sustrato (10),

una capa inferior (12) sobre al menos una porción del sustrato (10), la capa inferior (12) comprendiendo:

una primera película de capa inferior (20) en donde la primera película de capa inferior (20) comprende un primer material de alto índice de refracción, en donde el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc, y

una segunda película de capa inferior (22) sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior (20) en donde la segunda película de capa inferior (22) comprende un primer material de bajo índice de refracción, en donde el material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina y

en donde el primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción,

una capa de óxido conductor transparente (14) sobre al menos una porción de la capa inferior (12) en el que la capa de óxido conductor transparente (14) comprende óxido de indio dopado con estaño; y

una película embebida (24), la cual está embebida dentro de la capa de óxido conductor transparente (14), en donde la película embebida (24) comprende un segundo material de alto índice de refracción, en donde el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc y

en el que el segundo material de alto índice de refracción teniendo un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción y

en donde la película embebida (24) tiene un espesor en el rango de 15 nm a 30 nm.

2. El artículo recubierto (2) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la película embebida (24) se coloca cerca de la parte inferior de la capa de óxido conductor transparente (14), o en donde la película embebida (24) se coloca cerca de la parte superior de la capa de óxido conductor transparente (14), o en donde la película embebida (24) se coloca en aproximadamente la parte intermedia de la capa de óxido conductor transparente (14).

3. El artículo recubierto (2) de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo, además, una capa protectora (16) sobre al menos una porción de la capa de óxido conductor transparente (14), en donde la capa protectora (16) comprende una primera película protectora (60) que comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, aleaciones de sílice. o mezclas de los mismos; y una segunda película protectora (62) sobre al menos una porción de la primera película protectora (60), en la que la segunda película protectora (62) comprende titania y alúmina.

4. Un artículo recubierto (2) que comprende:

un sustrato (10);

una capa inferior (12) sobre al menos una porción del sustrato (10), en donde la capa inferior (12) comprende una primera película de capa inferior (20) y una segunda película de capa inferior (22) sobre al menos una parte de la primera película de capa inferior (20), en donde la primera película de capa inferior (20) comprende un primer material de alto índice de refracción, en donde el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc, en donde dicha segunda película de capa inferior (22) comprende un primer material de bajo índice de refracción, en donde el primer material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina, en donde el primer material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción;

una primera capa transparente de óxido conductor (114) sobre al menos una porción de la capa inferior (12),

una película embebida (124) sobre al menos una porción de la primera capa transparente de óxido conductor (114), donde la película embebida (124) comprende óxido de estaño y óxido de zinc y en donde la película embebida (124) comprende un segundo material de alto índice de refracción, en donde el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc en donde el segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción; y

una segunda capa de óxido conductor transparente (115) sobre al menos una porción de la película embebida (124), y

en donde la primera capa de óxido conductor transparente (114) y la segunda capa de óxido conductor transparente (115) comprenden óxido de indio dopado con estaño ("ITO").

5. El artículo recubierto (2) de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende además una capa protectora (16) sobre al menos una porción de la segunda capa transparente de óxido conductor (115), en donde la capa protectora (16) comprende una primera película protectora (60) que comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, circonia, sílice o mezclas de los mismos; y una segunda película protectora (62) sobre al menos una porción de la primera película protectora (60), en donde la segunda película protectora (62) comprende titania y alúmina.

6. Un método para reducir la resistencia de la lámina de un artículo recubierto (2) que comprende:

(a) aplicar una primera película de capa inferior (20) sobre al menos una porción de un sustrato (10), en donde la primera película de capa inferior (20) comprende un primer material de alto índice de refracción, en donde el primer material de alto índice de refracción comprende un óxido de zinc;

(b) aplicar una segunda película de capa inferior (22) sobre al menos una porción de la primera película de capa inferior (20), en donde la segunda película de capa inferior (22) comprende un primer material de bajo índice de refracción en donde el primer material de bajo índice de refracción comprende sílice y alúmina;

(c) aplicar una primera capa de óxido conductor transparente (114) sobre al menos una porción de la segunda película de capa inferior (22);

(d) aplicar una película embebida (124) sobre al menos una porción de la primera capa de óxido conductor transparente (114), en donde la película embebida (124) comprende un segundo material de alto índice de refracción, en donde el segundo material de alto índice de refracción comprende óxido de estaño y óxido de zinc y en donde el segundo material de alto índice de refracción tiene un índice de refracción mayor que el primer material de bajo índice de refracción; y

(e) aplicar una segunda capa de óxido conductor transparente (115) sobre al menos una porción de la película embebida (124).

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la primera capa de óxido conductor transparente (114) comprende óxido de indio dopado con estaño.

8. El artículo recubierto (2) de acuerdo con la reivindicación 4 o el método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la película embebida (124) se aplica a un grosor de al menos 15 nm, y como máximo 30 nm.

9. El artículo recubierto (2) de acuerdo con la reivindicación 4 o el método de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la primera capa del óxido conductor transparente (114) es más gruesa que la segunda capa del óxido conductor transparente (115).

10. El método de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además, aplicar una primera película protectora (60) sobre al menos una porción de la segunda capa de óxido conductor transparente (115) y, aplicar una segunda película protectora (62) sobre al menos una porción de la primera película protectora (60), en donde la segunda película protectora comprende titania y alúmina, y en donde la primera película protectora comprende titania, alúmina, óxido de zinc, óxido de estaño, zirconia, sílice o mezclas de los mismos.



Erbium-doped glass nanoparticle embedded polymer thin films using femtosecond pulsed laser deposition

ERIC KUMI BARIMAH,^{1,*} MARCIN W. ZIARKO,² NIKOLAOS BAMIEDAKIS,² IAN H. WHITE,² RICHARD V. PENTY,² AND GIN JOSE¹

¹*School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Clarendon Road, Leeds LS2 9JT, UK*

²*Centre for Photonic Systems, Department of Engineering, University of Cambridge, 9 J. J. Thomson Ave, Cambridge CB3 0FA, UK*

*preeku@leeds.ac.uk

Abstract: Polymer materials doped with rare-earth ions are promising candidates for the formation of low-cost integrated optical amplifiers. However, there are significant technical challenges associated with the integration of these dissimilar materials and the formation of high-quality Er-doped polymer films. In this paper, therefore, we present for the first time the fabrication of polymer thin layers modified with erbium-doped sodium zinc tellurite (Er-TZN) glass nanoparticles (NPs) using femtosecond (fs) pulsed laser deposition (PLD) and the characterisation of their basic properties. The surface morphology and the compositional and structural characteristics of the samples produced with this method are evaluated using scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) and X-ray diffraction (XRD), while photoluminescence (PL) measurements are carried out at room temperature under a 980 nm laser diode excitation. The studies indicate that the Er-doped TZN NPs are successfully integrated in the polymer layers. The obtained average NP size is measured to be in the range of 12 to 21 nm depending on the fabrication parameters, while broad PL emission at 1534 nm that corresponds to the $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition of Er^{3+} is observed from the samples. The full-width at half-maximum (FWHM) of the PL spectra is found to be ~39 nm while the fluorescence lifetime is measured to be in the range of 3.52 to 4.18 ms. The obtained results clearly demonstrate the potential to efficiently dope polymer layers with glass NPs using fs-PLD and is a first step towards the successful formation of hybrid polymer-glass waveguide amplifiers.

Published by The Optical Society under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 License](#). Further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the published article's title, journal citation, and DOI.

OCIS codes: (130.5460) Polymer waveguides; (160.4236) Nanomaterials; (160.4760) Optical properties; (310.0310) Thin films; (300.0300) Spectroscopy.

References and links

1. Z. Zhao, G. Jose, P. Steenson, N. Bamiedakis, R. V. Penty, I. H. White, and A. Jha, "Tellurite glass thin films on silica and polymer using UV (193 nm) pulsed laser ablation," *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**(9), 095501 (2011).
2. C. E. Brunchi, A. Filimon, M. Cazacu, and S. Ioan, "Properties of some poly(siloxane)s for optical applications," *High Perform. Polym.* **21**(1), 31–47 (2009).
3. V. Prajzler, P. R. Mastera, and P. Nekvindova, "Properties of siloxane based optical waveguides deposited on transparent paper and foil," *Wuxiandian Gongcheng* **25**(2), 230 (2016).
4. H. Ma, A. K.-Y. Jen, and L. R. Dalton, "Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and device," *Adv. Mater.* **14**(19), 1339–1365 (2002).
5. R. S. E. John, C. M. Amb, B. W. Swatowski, W. K. Weidner, M. Halter, T. Lamprecht, and F. Betschon, "Thermally stable, low loss optical silicones: a key enabler for electro-optical printed circuit boards," *J. Lightw. Tech.* **33**(4), 814–819 (2015).
6. E. Zraggen, I. M. Soganci, F. Horst, A. La Porta, R. Dangel, B. J. Offrein, S. A. Snow, J. K. Young, B. W. Swatowski, C. M. Amb, O. Scholder, R. Broennimann, U. Sennhauser, and G.-L. Bona, "Laser direct writing of single-mode polysiloxane optical waveguides and devices," *J. Lightw. Tech.* **32**, 814 (2015).

7. J. C. Dingeldein, K. A. Walczak, B. W. Swatowski, C. R. Friedrich, C. T. Middlebrook, and M. C. Roggemann, "Process characterization for direct dispense fabrication of polymer optical multi-mode waveguides," *J. Micromech. Microeng.* **23**(7), 075015 (2013).
8. R. Dangel, F. Horst, D. Jubin, N. Meier, J. Weiss, B. J. Offrein, B. W. Swatowski, C. M. Amb, D. J. DeShazer, and W. K. Weidner, "Development of versatile polymer waveguide flex technology for use in optical interconnects," *J. Lightw. Tech.* **31**(24), 3915–3926 (2013).
9. N. Bamiedakis, A. Hashim, R. V. Pentty, and I. H. White, "A 40 Gb/s optical bus for optical backplane interconnections," *J. Lightw. Tech.* **32**(8), 1526–1537 (2014).
10. J. Beals, N. Bamiedakis, A. Wonfor, R. Pentty, I. White, J. DeGroot, K. Hueston, T. Clapp, and M. Glick, "A terabit capacity passive polymer optical backplane based on a novel meshed waveguide architecture," *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process.* **95**(4), 983–988 (2009).
11. R. C. A. Pitwon, W. Kai, J. Graham-Jones, I. Papakonstantinou, H. Baghsiahi, B. J. Offrein, R. Dangel, D. Milward, and D. R. Selviah, "FirstLight: pluggable optical interconnect technologies for polymeric electro-optical printed circuit boards in data centers," *J. Lightw. Tech.* **30**(21), 3316–3329 (2012).
12. M. Immonen, R. Zhang, M. Press, H. Tang, W. Lei, J. Wu, H. J. Yan, L. X. Zhu, and M. Serbay, "End-to-end optical 25Gb/s link demonstrator with embedded waveguides, 90° out-of-plane connector and on-board optical transceivers," in *42nd European Conference on Optical Communication (ECOC)* (2016). 1–3.
13. G. A. Kumar, C. W. Chen, R. Riman, S. Chen, D. Smith, and J. Ballato, "Optical properties of a transparent $\text{CaF}_2\text{:Er}^{3+}$ fluoropolymer nanocomposite," *Appl. Phys. Lett.* **86**(24), 241105 (2005).
14. L. H. Slooff, A. Polman, M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. V. Veggel, D. N. Reinhoudt, and J. W. Hofstraet, "Optical properties of erbium-doped organic polydentate cage complexes," *J. Appl. Phys.* **83**(1), 497–503 (1998).
15. M. Zhang, W. Zhang, F. Wang, D. Zhao, C. Qu, X. Wang, Y. Yi, E. Cassan, and D. Zhang, "High-gain polymer optical waveguide amplifiers based on core-shell $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ NPs-PMMA covalent-linking nanocomposites," *Sci. Rep.* **6**(1), 36729 (2016).
16. X. Zhai, J. Li, S. Liu, X. Liu, D. Zhao, F. Wang, D. Zhang, G. Qin, and W. Qin, "Enhancement of 1.53 μm emission band in $\text{NaYF}_4\text{:Er}^{3+}\text{Yb}^{3+}\text{Ce}^{3+}$ nanocrystals for polymer-based optical waveguide amplifiers," *Opt. Mater. Express* **3**(2), 270 (2013).
17. T. Kakkar, N. Bamiedakis, T. T. Fernandez, Z. Zhao, M. Irannejad, P. Steenson, A. Jha, R. Pentty, I. White, and G. Jose, "Glass-polymer superlattice for integrated optics," *Opt. Eng.* **53**(7), 071818 (2014).
18. S. Ghatrehsamani and G. E. Town, "Optical gain in polymer composite materials with $\text{P}_2\text{O}_5\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped nanoparticles," *J. Quantum Electronics* **53**(2), 7000705 (2017).
19. Q. Xiang, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan, and C. H. Kam, "Deposition and characterization of Er^{3+} doped, Al co-doped sol-gel silica films on SOS," *Ferroelectrics* **230**(1), 55–60 (1999).
20. T. Yada, T. Maejima, MasaruAoki, and M. Umesaki, "Thin-film formation by spin coating: characteristics of a positive photoresist," *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**(1), 6279–6284 (1995).
21. S. C. Hamm, R. Shankaran, V. Korampally, S. Bok, S. Praharaj, G. A. Baker, J. D. Robertson, B. D. Lee, S. Sengupta, K. Gangopadhyay, and S. Gangopadhyay, "Sputter-deposition of silver nanoparticles into ionic liquid as a sacrificial reservoir in antimicrobial organosilicate nanocomposite coatings," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**(1), 178–184 (2012).
22. S. Kar, S. Logad, O. P. Choudhary, C. Debnath, S. Verma, and K. S. Bartwal, "Preparation of lithium niobate nanoparticles by high energy ball milling and their characterization," *J. Mater. Sci.* **1**(2), 18–24 (2013).
23. E. Rebolgar, S. Gaspard, M. Oujja, M. M. Villavieja, T. Corrales, P. Bosch, S. Georgiou, and M. Castillejo, "Pulsed laser deposition of polymers doped with fluorescent molecular sensors," *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process.* **84**(1-2), 171–180 (2006).
24. R. A. Ganeev, U. Chakravarty, P. A. Naik, H. Srivastava, C. Mukherjee, M. K. Tiwari, R. V. Nandedkar, and P. D. Gupta, "Pulsed laser deposition of metal films and nanoparticles in vacuum using subnanosecond laser pulses," *Appl. Opt.* **46**(8), 1205–1210 (2007).
25. S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, and Y. Lereah, "Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses," *Phys. Rev. B* **69**(14), 144119 (2004).
26. R. G. Nikov, A. O. Dikovska, N. N. Nedyalkov, G. V. Avdeev, and P. A. Atanasov, "Au nanostructure fabrication by pulsed laser deposition in open air: Influence of the deposition geometry," *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 2438–2445 (2017).
27. I. Mirza, G. O'Connell, J. J. Wang, J. G. Lunney, "Comparison of nanosecond and femtosecond pulsed laser deposition of silver nanoparticles films," *Nanotechnology* **25**, 265301 (2014).
28. J. Chandrappan, M. Murray, P. Petrik, E. Agocs, Z. Zolnai, A. Tempez, S. Legendre, D. P. Steenson, A. Jha, and G. Jose, "Doping silica beyond limits with laser plasma for active photonic materials," *Opt. Mater. Express* **5**(12), 2849–2861 (2015).
29. J. W. Jeon, S. Yoon, H. W. Choi, J. Kim, D. Farson, S. -H. Cho, "The effect of laser pulse widths on laser-Ag nanoparticle interaction: femto- to-nanosecond lasers," *Appl. Sci.* **8**, 112–120 (2018).
30. M. Boutinguiza, M. Meixus, J. Del Val, A. Riverio, R. Comesana, F. Lusquinos, and J. Pou, "Synthesis and characterization of Pd nanoparticles by laser ablation in water using nanosecond laser," *Phys. Procedia* **83**, 36–45 (2016).

31. K. Vu and S. Madden, "Tellurium dioxide Erbium doped planar rib waveguide amplifiers with net gain and 2.8 dB/cm internal gain," *Opt. Express* **18**(18), 19192–19200 (2010).
32. S. Sakida, T. Nanba, and Y. Miura, "Optical properties of Er^{3+} -doped tungsten tellurite glass waveguides by $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ ion-exchange," *Opt. Mater.* **30**(4), 586–593 (2007).
33. V. A. G. Rivera, E. F. Chillece, E. Rodriguez, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa, "Planar waveguides by ion exchange in Er^{3+} -doped tellurite glass," *J. Non-Cryst. Solids* **352**(5), 363–367 (2006).
34. H. Liu, Z. Huang, J. Huang, S. Xu, M. Fang, Y. G. Liu, X. Wu, and S. Zhang, "Morphology controlling method for amorphous silica nanoparticles and jellyfish-like nanowires and their luminescence properties," *Sci. Rep.* **6**(1), 22459 (2016).
35. V. Koubassov, J. F. Laprise, F. Theberge, E. Forster, R. Sauerbrey, B. Muller, U. Glatzel, and S. L. Chin, "Ultrafast laser-induced melting of glass," *Appl. Phys., A Mater. Sci. Process.* **79**(3), 499–505 (2004).
36. S. M. Sidel, F. A. Santos, V. O. Gordo, E. Idalgo, A. A. Monteiro, J. C. S. Moraes, and K. Yukimitu, "Avrami exponent of crystallization in tellurite glasses," *J. Therm. Anal. Calorim.* **106**(2), 613–618 (2011).
37. M. R. Kasai, S. Lagace, D. Boudreau, E. Forster, B. Muller, and S. L. Chin, "Creation of micro-holes on glass surface by femtosecond laser through the ejection of molten material," *J. Non-Cryst. Solids* **292**(1-3), 202–209 (2001).
38. C. Carteret and A. Labrosse, "Vibrational properties of polysiloxanes from dimer to oligomers and polymers, Structural and vibrational properties of hexamethyldisiloxane $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$," *J. Raman Spectrosc.* **41**(9), 996–1004 (2010).
39. M. Schmitt, "Analysis of silanes and of siloxanes formation by Raman spectroscopy," *RSC Advances* **4**(4), 1907–1917 (2014).
40. M. Mazzuca, J. Portier, B. Tanguy, F. Romain, A. Fadli, and S. Turrell, "Raman scattering in tellurium-metal oxide glasses," *J. Mol. Struct.* **349**, 413–416 (1995).
41. T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, and K. Matusita, "Properties and crystallization behaviors of $\text{TeO}_2\text{-LiNbO}_3$ glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **135**(2–3), 105–113 (1991).
42. K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. A. Balandin, "Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals," *J. Appl. Phys.* **97**(12), 124313 (2005).
43. D. Yan, P. Wu, S. P. Zhang, L. Liang, F. Yang, Y. L. Pei, and S. Chen, "Assignments of the Raman modes of monoclinic erbium oxide," *J. Appl. Phys.* **114**(19), 193502 (2013).
44. Y. Jinqui, C. Lei, H. Huaqiang, Y. Shihong, H. Yunsheng, and W. Hao, "Raman spectra of RE_2O_3 (RE = Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y): laser-excited luminescence and trace impurity analysis," *J. Rare Earths* **32**(1), 1–4 (2014).

1. Introduction

For the past two decades, several polymer materials such as siloxanes, poly-methyl methacrylates (PMMA), polyimides, acrylates, and olefins resin have been investigated for optical waveguide engineering, ultrafast optical communications, and optical sensing applications [1–4]. Siloxane-based polymers are cost-effective hybrid organic-inorganic materials predominantly consisting of a silicon and oxygen crosslinked network [3], with remarkable thermal, mechanical and optical properties. In particular, they exhibit excellent thermal stability up to at least 300°C prohibiting the yellowing effects that are commonly observed in polymer materials when exposed to temperatures > 100°C. Additionally, they exhibit low absorption in the near-infrared and visible wavelength range, offer good control of its refractive index, and allow direct fabrication onto various rigid or flexible substrates (Si, glass, FR4, polyimides) [5–8]. As a result, they have been used extensively in recent years to fabricate optical waveguides directly on printed circuit boards and enable the formation of low-cost optical backplanes and board-level optical interconnects [9–12]. However, the waveguides and waveguide components used in such integrated optical circuits are all passive as currently no suitable on-board optical amplification scheme has been demonstrated. The formation of waveguide amplifiers suitable for use in such applications is a major advance that would eliminate the need for optical-to-electrical conversion and electronic amplifiers and enable more sophisticated all-optical interconnections. In this work therefore, we present work towards this goal by developing a method to efficiently integrate Er-doped glass NPs in siloxane polymer films.

Doping polymer materials with rare earth ions has been studied extensively in recent years due to the potential of producing low-cost waveguide amplifiers. The use of polymer matrices modified with Er^{3+} ions NPs can provide enough isolation between neighbouring ions, and therefore can offer significant improvements in pumping efficiency. Some examples of recent

studies on such rare-earth-modified polymer materials are reported below. Kumar et al. [13] reported on the fabrication and optical properties of $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals doped into a perfluorocyclobutyl-based fluoropolymer composite. A maximum optical gain of 1.78 dB/cm at the 1560 nm wavelength that corresponds to the Er^{3+} ion transition was obtained. Similarly, the synthesis and fluorescence properties of an Er-doped organic polydentate cage complex has been reported by Sloff et al. [14]. A FWHM of about 70 nm and a lifetime of 0.8 μs were demonstrated from these composite materials. The paper suggests that the decreased lifetime is due to fluorescence quenching induced by the C-H and O-H groups in the organic polydentate. In addition, various groups have tried to synthesize $\text{NaF}_4:\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ NPs in PMMA covalent-linking nanocomposites and $\text{NaF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ nanocrystals targeting the formation of polymer-based optical waveguide amplifiers [15-16]. In [15] for example, Zhang et al. synthesized $\text{NaYF}_4/\text{NaLuF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ NPs-PMMA covalent-linking nanocomposites with an optimal concentration ratio of Er^{3+} to Yb^{3+} of 1:10, and demonstrated a net gain of 15.1 dB for a waveguide length of 1.3 cm at 1530 nm. Furthermore, Er^{3+} -doped tellurite glass-polymer superlattice nanolayers have been produced with nanosecond-pulsed laser deposition (ns-PLD) using a 193-nm ultraviolet laser [17]. The PL spectrum of the samples produced showed a FWHM value of 64 nm and a decay lifetime of 1.8 ms at the $\text{Er}^{3+}:\ ^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition centred at 1534 nm. Recently, Ghatrehsamani et al. using modelling studies predicted an optical gain of ~ 15 dB at 1540 nm for an 8 mm long polymer waveguide doped with $\text{P}_2\text{O}_5:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ NPs of 10 nm radius [18]. These results and the related intensive research clearly demonstrate that hybrid glass-organic/inorganic nanoparticle thin films are promising candidates for developing high gain Er^{3+} -doped polymer-based optical waveguide amplifiers.

Several fabrication techniques including sol-gel deposition [19], spin coating [20], sputtering [21], ball milling [22], and ion implantation [23] have been employed to synthesize the inorganic active NPs materials and dope the polymer materials. ns-PLD is a particularly promising method as it allows the production of NPs of different sizes, morphology, and chemical composition by adjusting the laser parameters and chamber conditions. It has been utilized to deposit PMMA, polystyrene, and Er^{3+} -doped tellurite glass on polymer thin films [1,17]. In recent years, PLD with even shorter pulse duration in the femtosecond range (fs-PLD) has been used to synthesize NPs from several materials such as chromium, stainless steel, indium [24], aluminium [25], and gold (Au) [26]. Through systematic fabrication studies, it has been demonstrated that fs-PLD is more efficient than ns-PLD in generating NPs with equivalent size distributions and preventing NP agglomeration [27]. Additionally, the fs-PLD technique enables the generation of a wider range of NPs sizes by adjusting the energy of the laser pulses and can provide higher doping concentrations without major fluorescence and lifetime quenching [28]. Furthermore, theoretical models have shown that rapid expansion and cooling of the particles ejected from the target by the femtosecond laser could create NPs through various processes such as heterogeneous decomposition, liquid phase ejection and fragmentation, and homogenous nucleation and decomposition [29]. The formation of NPs by using fs-laser is attractive due to the following reasons as compared to nanosecond laser. Firstly, the ejected material does not interact with the subsequent trace of the fs-laser beam, as in the case of ns-laser deposition which then allow the formation of NPs without any external influence. Secondly, the laser-material interactions generate a lot of heat on the target surface without modifying the optical properties of the material, and as a result, the NPs created retain the either amorphous or crystalline property of the target (if the ejected particles size radii are within 1-1000 nm range). However, in the nanosecond region, the size distribution of the NPs becomes broader and clustered, which is disadvantageous for optical sensing and waveguide applications [30]. The ability to embed rare earth doped nanoparticles within a polymer film is the unique feature of fs-PLD used in this study.

To date, there have been numerous reports of the use of tellurite glasses for the formation of Er-doped waveguide amplifiers [31-33]. Such glasses offer high solubility of rare-earth

ions, and exhibit a broad and strong PL emission at 1534 nm and high amplification gain. For instance, an Er-doped tellurite waveguide has been demonstrated achieving a high gain of 2.8 dB/cm when pumped at 1480 nm [33]. The fabrication of other tellurite-based glass waveguides had been also reported such as $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3$ [32] and $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Er}_2\text{O}_3$ [33] with good results. The integration however of Er-doped tellurite NPs with polymer materials is not straightforward as inorganic salts are not readily soluble in polymers and exhibit large difference in thermal expansion coefficient with common polymer materials [34]. To address this issue, we propose here a new approach of incorporating Er^{3+} -TZN glass NPs into polymer materials using fs-PLD. The method allows the efficient formation and embedding of NPs with sizes smaller than 40 nm in the polymer layers achieving a high surface area-to-volume ratio and good film uniformity. To the best of our knowledge, this is the first report of the use of fs-PLD for doping siloxane materials with Er^{3+} -TZN glass NPs. The characterisation of the fabricated Er-doped polymer films provide promising results and indicate good potential for the formation of hybrid glass-polymer waveguide amplifiers. The structure of the remainder of the paper is as follows. Section 2 presents the sample fabrication and the employed characterization techniques while section 3 describes the obtained results. Finally, section 4 provides the conclusions.

2. Experiment

$\text{TeO}_2\text{-ZnO-NaO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ (Er-TZN) glass NPs are embedded into siloxane polymer films fabricated on silica substrates. The glass NPs are synthesized in a stainless-steel high vacuum chamber using a fs-PLD system. The Er-TZN glass target is synthesized using the conventional melting and quenching technique with a nominal composition of $79.5\text{TeO}_2\text{-}10\text{ZnO-}10\text{NaO}_2 + 0.50 \text{Er}_2\text{O}_3$ (in wt.%). The polymer material employed in this work is the Dow Corning Corporation WG-2020 Optical Elastomer. The polymer material is loaded with toluene to reduce the material viscosity and generate films of appropriate thickness using spin coating. The solution is spin-coated onto a silica substrate at 2000 rpm for 1 minute, UV-exposed and hard-baked. The target and polymer-coated silica (PoS) substrates are mounted in the target and substrate holders respectively inside the chamber. The chamber is initially pumped down to 5×10^{-5} Torr to avoid contamination and remove any residual water vapour and is then refilled with high purity oxygen with a background pressure of 70 mTorr. The fs laser system employed in the PLD process consists of an amplified Ti: sapphire laser producing 100 fs pulses at an 800 nm wavelength with a variable repetition rate in the range of 0.25 to 1 KHz. The laser output beam is focused onto the target surface at an angle of 60° whilst the target is rotated and rasterised during deposition in order to maintain a constant active target surface elevation. As a result, a steady laser beam spot size and fluence is maintained throughout the deposition process. A laser repetition rate of 0.5 KHz and a target-to-substrate distance of ~60 mm are used during the fabrication of the samples. The substrate temperature is maintained at 100°C , while the laser ablation is performed at two pulse energies: 45 μJ (sample I) and 60 μJ (sample II). The deposition time for these samples is 45 minutes to ensure deposition of adequate NPs for initial characterisation tests.

The surface morphology and transmission electron microscopy (TEM) cross-section of the samples prepared is characterized using high-resolution monochromated field emission scanning electron microscope (FEGSEM) with precise focused ion beam (FIB) (FEI Helios G4 CX DualBeam). The scanning (S)/TEM specimen imaging, and diffraction of the produced glassy-polymer thin film are analysed using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) (FEI Tecnai F20 200 kV FEGTEM), while the composition of the generated NPs is characterized using energy-dispersive X-Ray spectroscopy. X-ray diffraction (XRD) patterns are measured with a Philips PANalytical X'pert Diffractometer, using Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), at 40 kV and 100 mA; the diffractometer angle is varied between 3° and 70° with a step size of 0.02° . The photoluminescence spectrum and lifetime measurements are carried out using a FS920 spectrometer (Edinburgh Instruments,

UK). The thin film samples are excited with a semiconductor laser diode emitting at 980 nm. The transmission spectrum is obtained using a Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 950 spectrometer operating in the range of 350 to 2000 nm. The vibrational spectrum of Er-doped polymer samples is obtained with the Renishaw Raman microscope under a 514.5 nm laser excitation in the wavenumber range of 200 to 3200 cm^{-1} .

3. Results and discussion

3.1 Surface and morphology of hybrid polymer with erbium-based nanoparticles

Figure 1 shows SEM images of the Er-TZN glass NPs deposited on the surface of the siloxane-coated silica substrates at the 45 μJ (sample I) and 60 μJ (sample II) energies. The purpose of these images focusses on distribution of the NPs into the polymer layer with almost identical particle sizes. It can be observed that the NPs are quite homogeneous across the entire substrate surface in Fig. 1(a). In the case of sample (II), the NPs are well separated from each other. This paper focusses on the applicability of the fs-PLD for the formation of glass-polymer composite films and reports on the basic studies on their interface properties.

Further analysis of the SEM images with ParticleMetric software and then verified by ImageJ, the sample II reveals large number of NPs dispersed into polymer layer with irregular shape, while their size ranges from 15 to 37 nm. Their average size is estimated to be ~ 21 nm. On the other hand, sample I which is fabricated at the lower energy of 45 μJ shows significantly smaller particles with spherical morphology and an average particle size of ~ 11 nm.

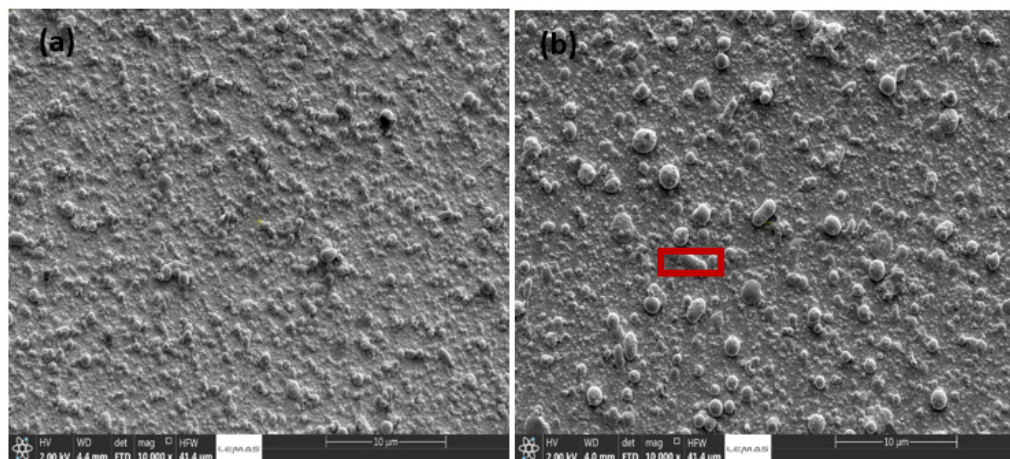


Fig. 1. SEM images of the Er-TZN glass NPs deposited on siloxane polymer-coated silica substrate at (a) 45 μJ (sample I) and (b) 60 μJ (sample II).

Figure 2 shows the FIB cross-section that is milled out from the marked region in Fig. 1(b) and is used for TEM imaging, as well as the selected area electron diffraction (SAED) patterns obtained from a representative Er-TZN glass NPs in the samples. The existence of spherical overlap rings around the central spot (marked 22 & 27 in Fig. 2) and broad diffuse (marked 21 in Fig. 2(a)) ring regions of the hybrid polymer-glass NPs thin film in the SAED pattern confirms the presence of the nanocrystallite and amorphous regions within the particle. The silica substrate exhibits broad diffuse rings for non-crystalline materials which agrees with its amorphous nature. Similar observations are made on the Er-TZN glass NPs incorporated into sample I. It should be pointed out that during deposition, once the laser fluence is increased slightly above the breakdown threshold of the target, the temperature in the interaction region increases [35], which can induce a complete or partial phase transition of the material from amorphous to nanocrystallite phase. In addition to this, fast cooling of

the ejected particles from the target to the substrate (due to the substrate temperature) decreases the number of particles and the growth rate, which favours build-up of fast atoms as well as crystalline nanoparticles. The nanocrystallite observed in the SAED patterns can be attributed to the formation of α -TeO₂ (paratellurite) and δ -TeO₂ (tellurite) crystalline phases [36]. The plan-view of TEM measurements reveals an average film thickness of around 43.17 and 45.47 nm for samples I and II respectively.

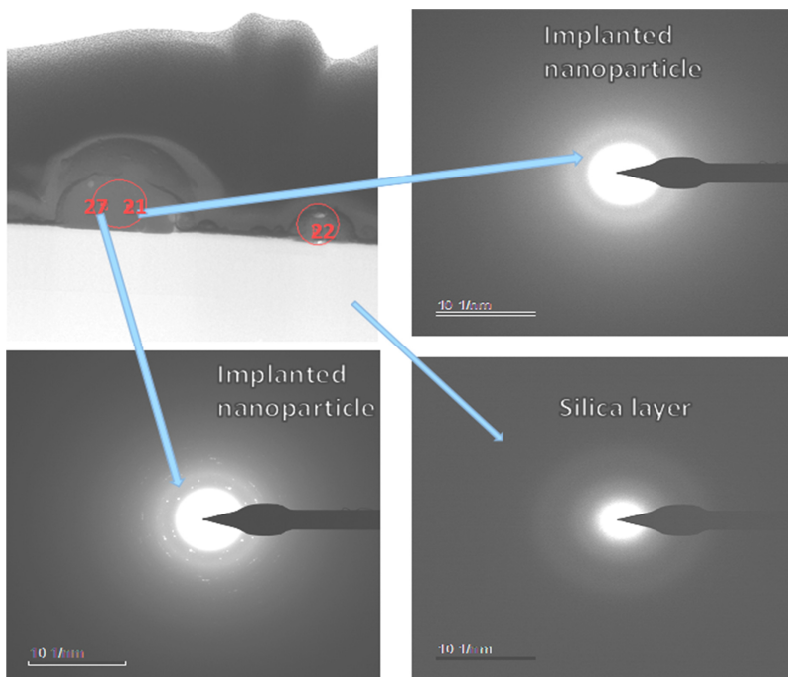


Fig. 2. HRTEM image of the interface between silica matrix and the siloxane polymer-coated silica substrate modified Er-TZN glass NPs (upper left); and SAED patterns on the bottom and right hand side at 60 μ J (sample II).

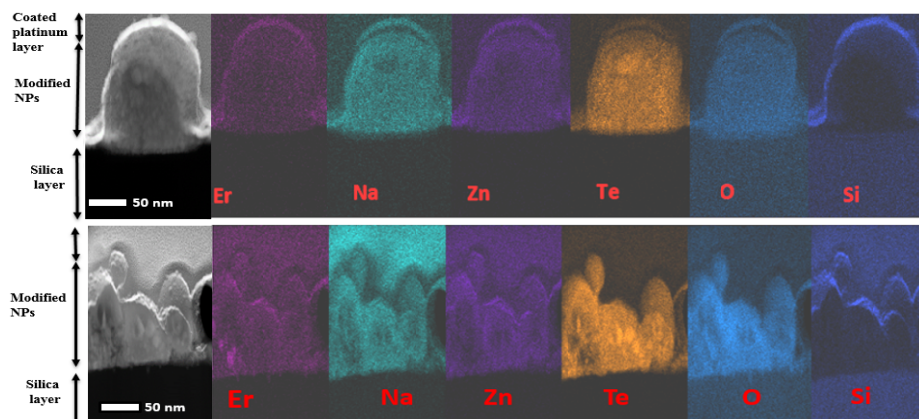


Fig. 3. EDX-SEM chemical mapping acquired during cross-sectional STEM analysis from the rectangular regions in Fig. 1(a) and (b) indicating the elemental distribution of erbium (Er), sodium (Na), zinc (Zn), tellurium (Te), oxygen (O), and silicon (Si) which comprises of polymer layer.

Figure 3 shows the cross-sectional elemental map of the siloxane layer modified with Er-TZN glass NPs acquired from sample (I) and sample (II) substrates. The scanning TEM

energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy and chemical mapping clearly show the elemental distribution of erbium, sodium, zinc, tellurium, oxygen, and silicon in the sample. The silicon, only present in the polymer is seen as thin layer over the glass particles. From both Figs. 3(a) and 3(b), it can be confirmed that the nanoparticles or clusters of glass particles are encapsulated within the polymer but without any molecular level intermixing.

Figure 4 shows the XRD patterns obtained from the target glass and fabricated siloxane-coated silica samples modified with Er-TZN glass NPs. The target glass shows two characteristic broad amorphous bands at $2\theta = 28.59^\circ$ and 51.55° , while the films prepared by the fs-PLD exhibit amorphous silica evolved at $2\theta = 22.5^\circ$. It is important to mention that the size of the particle generated from the target are in nano-sized, therefore, the XRD instrument could not detect the crystalline diffractions phases observed in the SAED analysis of the TEM image shown in Fig. 2. Henceforth, the presence of the crystalline phase in the polymer modified Er-TZN glass NPs could not be completely ruled out using the XRD results. For instance, Kasaai et al. [37] demonstrated the presence of crystallization in the particles irradiated from the surface of a fused silica using a femtosecond laser. However, the XRD results obtained here suggest that the irradiated surface of the fused silica remains amorphous.

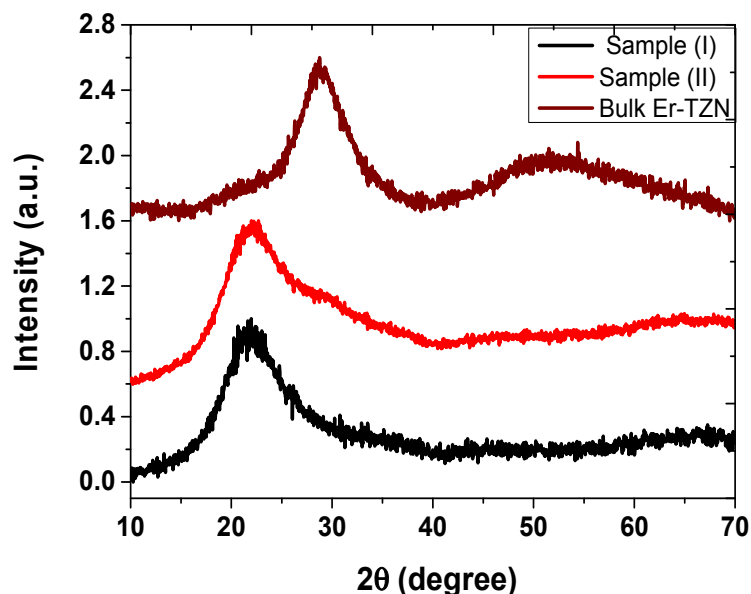


Fig. 4. XRD pattern obtained from the bulk Er-TZN target glass and Er-doped polymer at sample (I) and sample (II).

The Raman spectra of the unmodified polymer thin film and the modified layer with the Er-TZN glass NPs at the two different pulse deposition energies obtained under a 514.5 nm excitation are shown in Fig. 5. The Raman spectra reveal two bands with peaks at 2800 cm^{-1} and 3060 cm^{-1} in all the three samples, which, however, are not observed in the bulk target glass sample. These Raman bands correspond to methyl-group (CH_3) symmetric (V_s) and asymmetric (V_a) stretching vibrations [36]. Also, the Raman spectrum for the unmodified polymer thin film exhibits additional vibration bands centred at ~ 616 , 1126 , 1418 , and 1600 cm^{-1} . These however, are not detected in the modified polymer layer with the Er-TZN NPs. The peak occurring at 616 cm^{-1} can be assigned to symmetric and asymmetric stretching of $\text{Si}(\text{O}-\text{CH}_3)_3$ or SiC_3 stretch, while the 3 remaining bands (1126 , 1418 , and 1600 cm^{-1}) can be attributed to CH_3 symmetrical stretching mode deformation [38, 39]. Moreover, doping the

polymer thin film with Er-TZN NPs yielded additional broad bands that comprised three vibration modes in the $100\text{--}480\text{ cm}^{-1}$, $480\text{--}890\text{ cm}^{-1}$, and $890\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ frequency ranges. This clearly shows a noticeable difference between the plain polymer sample (PoS) and the Er-doped polymer samples. According to Mazzuca et al. [41], the sharp shoulder identified at 121 cm^{-1} (peak A) is attributed to vibrations due to the $\text{TeO}_4\text{--ZnO}_6\text{--TeO}_3$ chain structure. The Zn acts as a glass network-forming link, which agrees with ZnTeO_3 and $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ crystals vibrational wavenumbers. The Raman shift frequency observed at 281 cm^{-1} (peak B) is assigned to TeO_3 trigonal pyramids (tp) and Er–O bonds [39], whilst the peaks around 355 cm^{-1} (peak C) are attributed to the Zn–O content [40, 42]. The vibration band at $480\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ which is centred at 620 cm^{-1} (peak D) corresponds to stretching vibration of the metastable or B-Phase Er_2O_3 (B- Er_2O_3) groups, respectively [43]. Following Jinqui et al. [44], higher vibration bands centred at 1140 and 1420 cm^{-1} (peaks E and F) are ascribed to B- Er_2O_3 bonds, respectively.

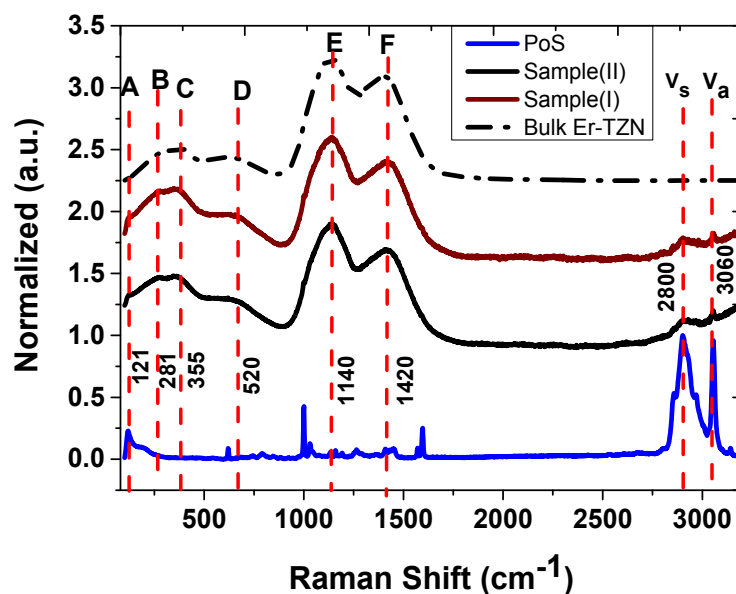


Fig. 5. Raman spectra using 514.5 nm laser as excitation source of bulk sample, polymer coated silica, and modified with Er-TZN NPs at sample (I) and sample (II).

3.2 Optical characteristics of hybrid polymer with erbium-based nanoparticles

Figure 6 shows a comparison of the normalized photoluminescence spectra obtained from the Er-doped polymer samples at room-temperature and the bulk target sample under a 980 nm laser diode excitation. The fluorescence peak centred at 1534 nm is assigned to the transition from the first excited state ($^4\text{I}_{13/2}$) to the ground state ($^4\text{I}_{15/2}$) of the Er^{3+} ions. The figure clearly exhibits a broad and intense band for the bulk glass sample with a FWHM of 51 nm. For the fabricated samples, the FWHM of the central 1534 nm peak was reduced to 39.2 nm. The fluorescence lifetime of the target and fabricated samples were measured around 1534 nm ($^4\text{I}_{13/2}$ transition) using the same 980 nm excitation. The experimental data was fitted with a single exponential function and lifetime values of 4.37, 3.52, and 4.18 ms were obtained for the bulk target material and modified polymer layer samples prepared at 45 and 60 μJ respectively. A minor drop in the lifetimes of the Er-TZN glass NPs incorporated into polymer layer when compared to that of the target glass is observed and this can be attributed

to fluorescence quenching induced by the C-H phonon vibration bonds in the polymer centred at 2800 cm^{-1} and 3060 cm^{-1} .

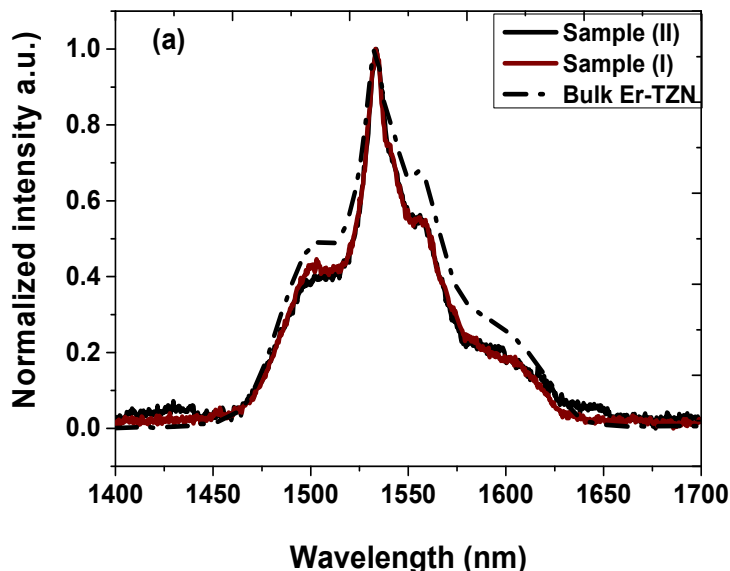


Fig. 6. Normalized photoluminescence spectra of bulk Er-TZN target glass, and polymer modified with Er-TZN NPs (sample (I) and sample (II)) at room temperature via 980 nm continuous wave (cw) excitation source.

The optical transmission spectra of the unmodified polymer-coated silica and samples prepared at $45\text{ }\mu\text{J}$ (sample I) and $60\text{ }\mu\text{J}$ (sample II) energies are shown in Fig. 7. The transmission of the unmodified polymer-coated silica is $\sim 90\%$ in the 400-2000 nm wavelength range indicating good transparency. The transmission of sample I is found to be between 75 and 90% within the same wavelength range, while sample II exhibits a reduced transmission with values $\sim 85\%$ at 2000 nm. This is expected due to the larger number of glass NPs deposited onto the polymer film at higher energies.

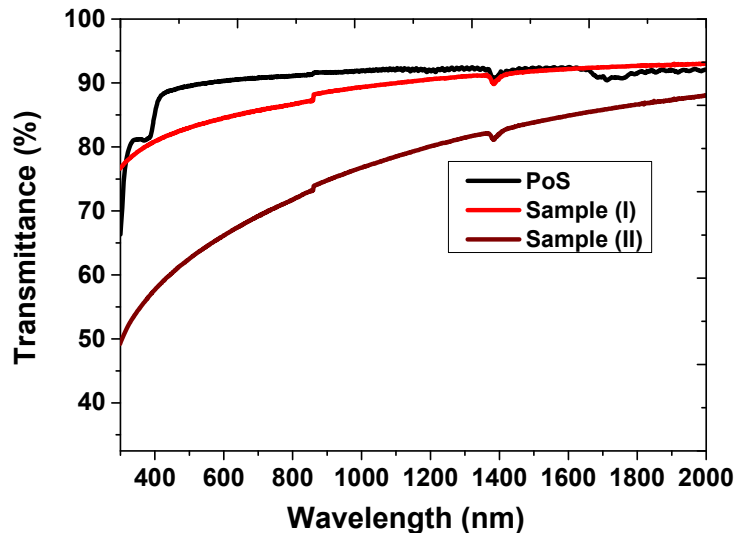


Fig. 7. Transmittance of plain polymer-coated silica samples and samples modified with Er-TZN NPs glass processed for sample (I) and sample (II).

4. Conclusions

In this work, we present a novel technique to deposit Er-TZN glass NPs on polymer films using fs-PLD. The evaluation of the morphological, compositional and structural characteristics of the Er-TZN glass NPs deposited in the polymer layer does not indicate any significant structural modification of the NPs when compared with the properties of the target material. The SEM images and FIB-TEM measurements reveal the dependence of the size of the deposited NPs and thickness of the produced glass film on the laser pulse energy. Hybrid polymer-Er-TZN glass NPs embedded polymer films are fabricated using this method. A PL FWHM of 39 nm and an Er lifetime in the range of 3.52 to 4.18 ms are obtained under 980-nm laser excitation. Although some differences in the obtained FWHM and Er lifetime values are observed between the fabricated samples and the bulk target material, the obtained results are promising for the formation of hybrid optical waveguide amplifiers and sensing.

Funding

EPSRC (EP/M015165/1); IPES CDT (EP/L015455/1).

Acknowledgments

The authors would like to thank the EPSRC for the financial support through the SeaMatics research grant (EP/M015165/1) and IPES CDT (EP/L015455/1) as well as Dow Corning for the provision of the polymer materials.

Embedded thin film fabrication via glass welding by an ultrafast laser

Hua Tan, Weijian Yang, Qiheng Huang, Jiahui Pan, Chaoguan Li & Xiaoquan Fu

To cite this article: Hua Tan, Weijian Yang, Qiheng Huang, Jiahui Pan, Chaoguan Li & Xiaoquan Fu (2023) Embedded thin film fabrication via glass welding by an ultrafast laser, Journal of Asian Ceramic Societies, 11:1, 62-67, DOI: [10.1080/21870764.2022.2148383](https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2148383)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/21870764.2022.2148383>



© 2022 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of The Korean Ceramic Society and The Ceramic Society of Japan.



Published online: 05 Dec 2022.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 529



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

RESEARCH ARTICLE



Embedded thin film fabrication via glass welding by an ultrafast laser

Hua Tan^{a,b,c}, Weijian Yang^a, Qiheng Huang^a, Jiahui Pan^a, Chaoguan Li^a and Xiaoquan Fu^a

^aGuangDong-TaiWan College of Industrial Science & Technology, Dongguan University of Technology, Dongguan, Guangdong, China;

^bState Key Laboratory of High Performance Complex Manufacturing, College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha, Hunan, China; ^cCollege of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang, Hunan, China

ABSTRACT

In this paper, we proposed a technique, ultrafast laser machining–picosecond laser welding, to fabricate an embedded thin film by placing a coating material (ZnO powders) between the interface of two glass substrates. We researched the thickness (embedding depth of ZnO powders) and the formation mechanism of the embedded thin film and the zinc content and distribution. Under our experimental conditions, an embedded thin film of 600 µm thickness was formed. At a distance of 340 µm within the embedded thin film, the zinc content peaked at 400 cps. Finally, we fabricate an embedded thin film with the bonding strength of 12.22 MPa. This technique breaks through the bottlenecks of thin films fabricated by conventional lasers, such as long duration, low precision and serious chemical pollution, which has great significance for achieving high-end manufacturing of thin-film devices.

ARTICLE HISTORY

Received 12 August 2022

Accepted 14 November 2022

KEYWORDS

Ultrafast laser; picosecond laser; glass welding; embedded thin film

1. Introduction

A thin-film device is a functional device for modern high-tech applications [1–4]. It has extensive application prospects [5,6] in the areas of semiconductor integrated circuits [7–11], optical components [12–15] and biomedical instruments [14–17]. To fabricate thin films, there are three traditional laser processing methods: laser chemical vapor deposition (LCVD) [18–20], pulsed laser deposition (PLD) [21–23] and matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) [24]. Since the 1960s, many scholars have conducted many studies on the above traditional laser processing methods. Although the traditional methods of fabricating thin films have the advantages of extensive application range and high practicality, there are defects such as long duration, low precision and serious chemical pollution; thus, these traditional methods restrict the application scale of thin-film devices.

In this research, we fabricated a type of embedded ZnO thin-film by picosecond laser (one type of ultrafast laser) glass welding, which can be used for manufacturing thin-film devices. In particular, the thickness and the formation mechanism of the embedded thin film and the zinc content and distribution are discussed. This method has the advantages of high efficiency, high precision, environmental friendliness. In addition, double-layer films of two glass substrates can be simultaneously formed by the up and down movement of plasma, and we can make different functional thin-film devices if we change the coating material. Consequently, the

application prospects of thin-film devices can be enlarged because of these advantages.

2. Experimental setup and welding process

2.1. Experimental setup

The apparatus in this research includes a picosecond laser system, a 3D translation stage, a pneumatic glass fixture and a computer system, as shown in Figure 1. The parameters of the picosecond laser system are set as follows: the pulse duration is 10 ps, the wavelength is 1064 nm, and the repetition rate is 1 kHz. The laser beam is focused on the interface of two glass substrates (10 mm × 10 mm × 0.5 mm, JGS2) by an objective lens. The characterizations and corresponding values of JGS2 substrate before welding are shown in Table 1. In our experiment, the glass substrates are moving at different speeds, which are controlled by a 3D translation stage connected to the computer system, while the laser source is fixed.

There are many choices for the coating material in our experiment, such as silver powders, copper powders, nickel powders, zinc powders, tungsten powders, zinc oxide powders, aluminum alloy powders, magnetic powders, ceramic powders, and carborundum powders. In this paper, we choose ZnO powders (diameter of 20 nm) as the coating material. To avoid personal errors, we perform the experiment 10 times and calculate the average value.

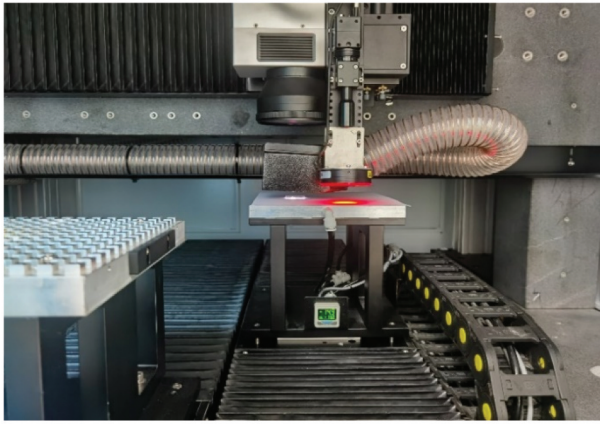


Figure 1. Experimental setup.

Table 1. The characterizations and corresponding values of JGS2 substrate before welding.

Serial number	Characterization	Value
1	Sio ₂ content	>99.95%
2	Zn content	0%
3	Visible light transmission (1064 nm)	>93%
4	Surface flatness	6 μm
5	Bonding strength	0MPa

2.2. Welding process

Figure 2 illustrates the fabrication of an embedded thin film between two glass substrates by picosecond laser welding. Before fabrication, we cleaned the glass substrates in an ultrasonic bath and dried them in the air. Then, glass 2 was fixed on the 3D translation stage. The ZnO powder (1 mg) was evenly placed on the glass 2, after which glass 1 placed on top of glass 2. We focused a picosecond pulse laser on the ZnO powder layer. According to the set welding route in Figure 2, the welding process was achieved by the computer system used to control the picosecond laser system and 3D translation stage.

3. Mechanism

When the picosecond laser focused on the interface of the two glass substrates, vaporization, ionization and phase explosion occurred on the interface of the glass substrates because of the ablation of ZnO powders

and glass by the picosecond laser. Meanwhile, many ZnO nanoparticles, such as ions, electrons and atoms, sputtered out of the interface. The ZnO nanoparticles expanded under the continuous action of the picosecond laser, and then, they formed ellipsoid plasma plumes with local high temperature and high pressure. An embedded thin film was formed at the interface by the up and down movement of the plasma [25] and its diffusion into the SiO₂ network of the glass surface.

The laser power and welding speed are the key factors affecting the shape of the molten pool and the flow velocity of ZnO nanoparticles. The shape of the molten pool is mainly featured in the diameter and depth of the molten pool. The molten pool depth and the flow velocity of the ZnO nanoparticles in the molten pool determine the embedding depth and the embedding capacity of the ZnO powders. Under lower welding speed conditions, the recoil pressure in the molten pool increases due to the surface temperature rise, which pushes ZnO nanoparticles downwards and causes downward convection. The downward convection drives heat from the molten pool surface to the middle zone, which leads to zinc element downward movement and uneven distribution [26].

4. Result and discussion

In this research, the control variables among the experimental parameters were used to explore the welding quality, as shown in Table 2. First, the line spacing of the welding route and the welding speed were set as 0.05 mm and 70 mm/s (groups 1 to 3 and groups 11 to 13). Under this condition, the average power was increased from 17.5 W to 25 W, but only when the average power was 20 W could welding be achieved. The possible reasons are as follows: when the average power was less than 20 W, the heat accumulation was too low to form a large molten pool, and welding could not be achieved. When the average power was greater than 20 W, the heat accumulation was so high that the glass easily cracked and might swell up, and a reliable connection could not be realized. Then, the average power and line spacing of the

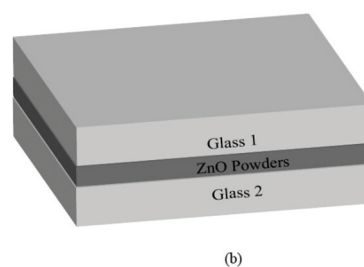
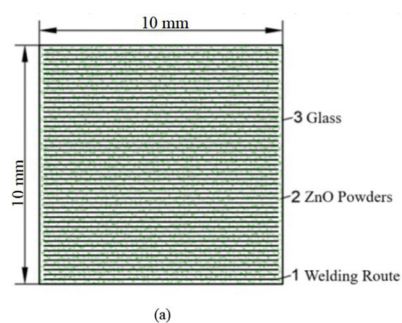


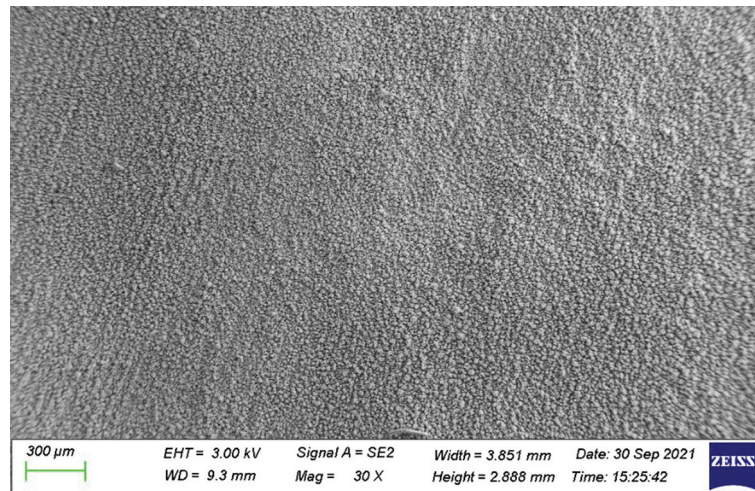
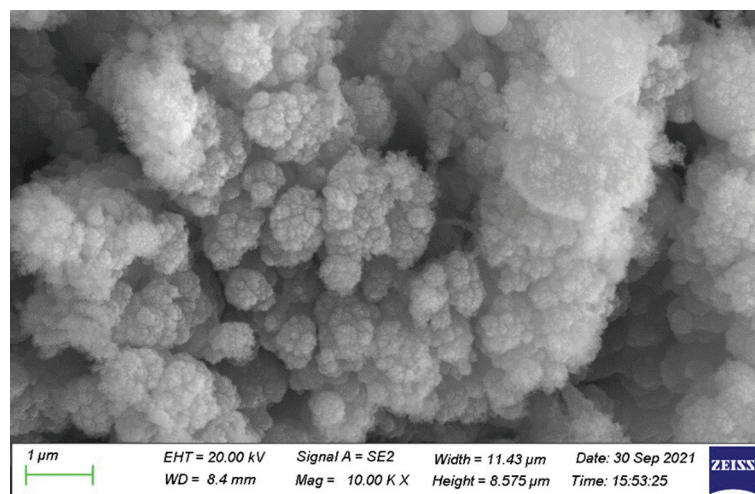
Figure 2. Schematic of the welding process of an embedded thin film. (a) Two-dimensional diagram. (b) three-dimensional model.

Table 2. Welding effect based on different parameters.

Serial number	Average power(W)	Line spacing of welding route(mm)	welding speed(mm/s)	welding successfully or failure/thin-film
1	17.5	0.05	70	X
2	18.5	0.05	70	X
3	20	0.05	70	√(good thin – film)
4	20	0.05	80	X
5	20	0.05	90	X
6	20	0.05	60	X
7	20	0.05	50	X
8	20	0.01	70	√(better thin – film)
9	20	0.1	70	√(bad thin – film)
10	20	1	70	√(without thin – film)
11	21.5	0.05	70	X
12	22.5	0.05	70	X
13	25	0.05	70	X

Table 3. The characterizations and corresponding values of JGS2 substrate after welding.

Serial number	Characterization	Value
1	Sio2 content	<98.86%
2	Zn content	>1.09%
3	Visible light transmission (1064 nm)	opaque
4	Surface flatness	7–9 μm
5	Bonding strength	12.22MPa

**Figure 3.** SEM Image of the embedded thin film (one of the glass substrates was randomly selected).**Figure 4.** Detailed SEM image of the embedded thin film.

welding route were set as 20 W and 0.05 mm (groups 3 to 7). Based on the fixed average power and line spacing of the welding route, the welding speed was increased from 50 mm/s to 90 mm/s, and welding could be achieved under the condition of 70 mm/s. The reasons were thought to be as follows: when the welding speed was low, the heat accumulation was so high that cracks might easily appear, and reliable welding could not be achieved. When the welding speed was higher than 70 mm/s, the heat accumulation was not sufficient to form a large molten pool, so the samples could not be welded. In addition, we set the average power and welding speed 20 W and 70 mm/s (groups 3, 8, 9, and 10). The line spacing of the welding route was changed from 0.01 mm to 1 mm, and welding could be achieved. This result indicated that the line spacing of the welding route has little effect on the bonding strength, but in this range, the smaller the line spacing of the welding route was, the better the thin film formed. Corresponding to the formation mechanism in section 3 and the above analysis, Figures 3 and 4 present images of the embedded thin film fabricated with an average power of 20 W, a welding speed of 70 mm/s, a line spacing of the welding route of 0.01 mm, a pulse duration of 10

ps, a wavelength of 1064 nm and a repetition rate of 1 kHz.

Figure 5 shows the full cross section of the embedded thin film. The embedded depth of the ZnO powders reached 600 μm , which was measured by scanning electron microscopy.

Figure 6 depicts the zinc content and distribution in the embedded thin film detected by EDS. We can see that the zinc content presents a nonuniform distribution corresponding to different embedding capacities of the ZnO powders throughout the full cross section of the embedded thin film.

Based on the above mechanism of the laser power and welding speed affecting the embedding depth and embedding capacity of ZnO powders in section 3, quantitative control of the embedding depth and embedding capacity of ZnO powders can be realized by changing the average power and welding speed to manufacture different embedded thin films that suit a wide range of requirements. In addition, the melting point of SiO_2 (1723°C) is much lower than that of ZnO (1975°C), and the action of the recoil pressure in the molten pool contributes to the solid ZnO powders flowing down into molten SiO_2 . Then, the ZnO powders melt with the increasing temperature and mixes with the molten SiO_2 , being unequally distributed by

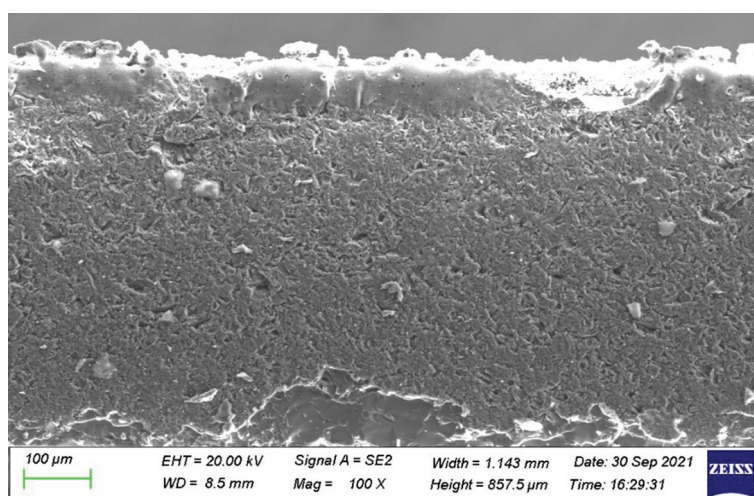


Figure 5. Full cross section of the embedded thin film.

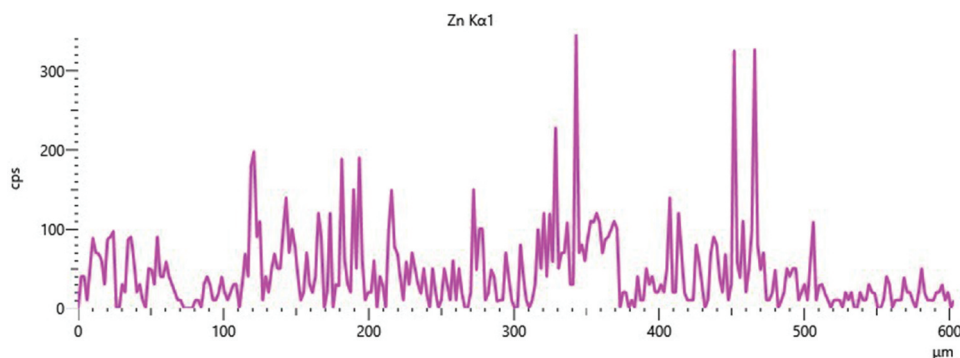


Figure 6. Zinc content and distribution in the embedded thin film.

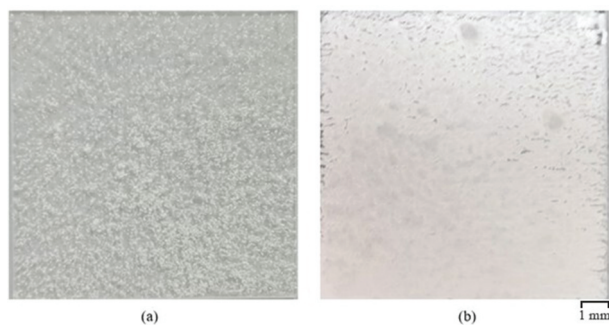


Figure 7. The comparison of glass substrates before and after welding. (a) Two glass substrates with evenly distributed ZnO powders before welding. (b) Two glass substrates with an embedded thin film after welding.

downward convection. The maximum zinc content (400 cps) occurred in the middle (at a distance of 340 μm) of the embedded thin film.

Figure 7 displays the difference in the appearance between two glass substrates before and after welding. Figure 7(a) presents two glass substrates with evenly distributed ZnO powders before welding; and Figure 7(b) exhibits two glass substrates with embedded thin film after welding, although there are some defects in the corners and in the middle. Obviously, the embedded thin film is white and opaque, which has many potential applications in absorbing material, especially electromagnetic wave absorbent, and the selective absorbing properties depend on the thickness of thin film, Zn content, Zn distribution, etc.

In comparison with Table 1, Table 3 illustrates the characterizations and corresponding values of JGS2 substrate after welding.

The surface flatness of JGS2 substrate was measured by 9-point measurement method with Fully Automatic Image Measuring Instrument (Jateng QVS3020CNC, resolution of 0.5 μm). Data shows that the overall surface flatness of the substrate is 6 μm before welding. But in contrast, after welding, it becomes 7 μm on more than 99.5% surface-coated region and 8 μm or 9 μm with the remaining region. Within the tolerance range less than 0.5%, it presents a promising technique to fabricate high precision ZnO thin-film glass components for electromagnetic wave absorption.

In order to measure the bonding strength, we set a measuring instrument. The instrument is described as follows: firstly, the front of the glass 1 was connected to a string fixed to a pole and the back of the glass 2 was connected to a container by a string. The measuring instrument was in a vertical state. And then, we added some sand into the container until the glasses were cleaved. Finally, we converted the weight of the container and the sand in the container to the value of bonding

strength. In practice, 12.22 MPa was applied to separate the bonded substrates, which can satisfy the demand in an industrial application for glass welding.

5. Conclusion

This paper presents a method based on ultrafast laser welding technology to fabricate embedded thin films by placing ZnO powders between the interface of two glass substrates. An embedded depth of 600 μm ZnO thin-film was fabricated and the maximum zinc content (400 cps) was presented at the distance of 340 μm of the embedded thin film. After welding, the overall surface flatness of the substrate is 7 μm on more than 99.5% areas, which is less than 0.5% tolerance range compared to surface flatness before welding. And the bonding strength of embedded thin-film glass substrates reached 12.22 MPa under the condition of average power 20 W, welding speed 70 mm/s, a line spacing of the welding route 0.01 mm, pulse duration 10 ps, wavelength 1064 nm and a repetition rate 1 kHz. In this case, we obtained the best thin film under our experimental condition. This method offers a new idea for manufacturing thin-film devices and provides important academic value and economic benefits to realize high-tech applications in electromagnetic wave absorption.

Future work can continue this study in the following two aspects. First, the welding process conditions, such as the fixed high repetition rate, continuous line welding, single irradiation and one-layer irradiation, can be replaced by periodically alternating high repetition rates, discontinuous skip welding, multiple irradiations and multilayer irradiation. Second, embedded thin films with different functions can be fabricated by changing the coating material.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

Funding

This work was supported by the Study Abroad Project of the China Scholarship Council [202008440014]; the Project of the Rural Technical Task Force of Guangdong Province in 2020 [KTP20200241]; the Open-ended Project of a New-type Integration and Development of Cities and Towns Research Institute in Dongguan City (The Manufacturing of Ecological and Environmental Multilayer Glass and its Applied Research in Greenhouse) [CZFZZX007]; the Dongguan Science and Technology of Social Development Program (The Manufacturing of Ecological Glass in Greenhouse by Light-induced Effect of Femtosecond Laser) [20211800904962]; Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Training Program of Dongguan University of Technology (Fabrication and Application of Two-dimensional Materials Bonded Film Devices by Ultrafast Laser) [202211819137]; the

Guangdong Provincial Key Platforms and Major Scientific Research Projects in Colleges and Universities featured innovation programs (The Research of Coupling Mechanism of Thermal-mechanical-magnetic and High-performance Manufacturing of Glass Micro-nano Welding by Femtosecond Laser Pulses) [2018KTSCX228]; the Development of Society and Technology Project in Dongguan City (The Manufacturing of Micro-pore and Multicolor Eco-friendly Glass Welding by Femtosecond Laser) [2019S07140179]; the Basic and Applied Basic Research Foundation in Guangdong Province: Regionally United Foundation Project (Regionally Cultivated Project) (The Research of Willow Glass Fabrication by Femtosecond Laser Technology) [The Project No. is Pending]; the Basic and Applied Basic Research Foundation in Guangdong Province: Natural Science Foundation Project (Surface Project) (The Research of Glass Crack Layered Repair by Femtosecond Laser Welding Technology) [The Project No. is Pending]; Research Startup Funds of DGUT (The Mechanism and Intelligent Manufacturing of Glass Welding by Femtosecond Laser) [GC300501-098].

ORCID

Hua Tan  <http://orcid.org/0000-0002-3674-7320>

Weijian Yang  <http://orcid.org/0000-0002-6975-1238>

References

- [1] Bhardwaj S, Gupta A, Kumar G, et al. Comparative structural and optical studies of Al-/Sn-doped ZnO-textured films for optoelectronic application. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2022;33:13757–13770.
- [2] Kumar S, Sharma P, Sharma V. Structural transition in II-VI nanofilms: effect of molar ratio on structural, morphological, and optical properties. *J Appl Phys*. 2012;111(11):113510.
- [3] Zaka H, Parditka B, Erdélyi Z, et al. Investigation of dispersion parameters, dielectric properties and opto-electrical parameters Of ZnO thin film grown by ALD. *Optik*. 2020;203:163933.
- [4] Sharma P, Sharma N, Sharda S, et al. Recent developments on the optical properties of thin films of chalcogenide glasses. *Prog Solid State Ch*. 2016;44(4):131–141.
- [5] Zheng G, Zhu P, Sun L, et al. Thin film zinc oxide gas sensor fabricated using near-field electrospray. *AIP Adv*. 2016;6(12):125306.
- [6] Zeijl HWV. (Invited) Thin film technologies for micro/nano systems; a review. *ECS Trans*. 2014;61(3):191–206.
- [7] Davis RF, Kelner G, Shur M, et al. Thin film deposition and characterization in monocrystalline alpha and beta silicon carbide. *Proc IEEE*. 1991;79(5):677–701.
- [8] Fortunato E, Barquinha P, Martins R, et al. Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances. *Adv Mater*. 2012;24(22):2945–2986.
- [9] Han HC, Chong CW, Wang SB, et al. High k nanophase zinc oxide on biomimetic silicon nanotip array as supercapacitors. *Nano Lett*. 2013;13(4):1422–1428.
- [10] Liu N, Wei F, Liu L, et al. Optically-controlled digital electrodeposition of thin-film metals for fabrication of nano-devices. *Opt Mater Express*. 2015;5(4):838–848.
- [11] Paula KT, Gaál G, Almeida GFB, et al. Femtosecond laser micromachining of polylactic acid/graphene composites for designing interdigitated microelectrodes for sensor applications. *Opt Laser Technol*. 2018;101:74–79.
- [12] Song YM, Lee YT. Micro/nano combined structure, manufacturing method of micro/nano combined structure, and manufacturing method of an optical device having a micro/nano combined structure integrated therewith. United States patent US 0,128,362. 2013 May 23.
- [13] Aslan MM, Webster NA, Byard CL, et al. Low-loss optical waveguides for the near ultra-violet and visible spectral regions with Al₂O₃ thin films from atomic layer deposition. *Thin Solid Films*. 2010;518(17):4935–4940.
- [14] Brüggemann D. Nanoporous aluminium oxide membranes as cell interfaces. *J Nanomater*. 2013;2013:18.
- [15] Kwak DH, Yoo JB, Kim DJ, et al. Drug release behavior from nanoporous anodic aluminum oxide. *J Nanosci Nanotechnol*. 2010;10(1):345–348.
- [16] Toudeshkchoui MG, Rabiee N, Rabiee M, et al. Microfluidic devices with gold thin film channels for chemical and biomedical applications: a review. *Biomed Microdevices*. 2019;21(4):93.
- [17] Thangawng AL, Ruoff RS, Swartz MR, et al. An ultra-thin PDMS membrane as a bio/micro-nano interface: fabrication and characterization. *Biomed Microdevices*. 2007;9(4):587–595.
- [18] Goto T. A review: structural oxide coatings by laser chemical vapor deposition. *J Wuhan Univ Technol*. 2016;31(1):1–5.
- [19] Mazumder J, Kar A. Theory and application of laser chemical vapor deposition. New York (NY): Springer Science and Business Media; 1995.
- [20] Mazumder J, Allen SD. Laser chemical vapor deposition of titanium carbide. In: Ready JF, editor. 23rd Annual Technical Symposium. 1979 Aug 27–30. San Diego CA. Bellingham (WA): SPIE, 1980:73–80.
- [21] Hubler GK. Pulsed laser deposition. *MRS Bull*. 1992;17(2):26–29.
- [22] Gezgin SY, Kepceoglu A, Kılıç HS, et al. An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique. In: Akkus B, Öktem Y, Dogan GS, editors. Turkish physical society 32nd international physics congress. 2016 Sep 6–9. Bodrum Turkey. New York (NY): AIP Publishing. 2017. 030019.
- [23] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu XD, et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. *Appl Phys Lett*. 1987;51(8):619–621.
- [24] Tabetah M, Matei A, Constantinescu C, et al. The minimum amount of “matrix” needed for matrix-assisted pulsed laser deposition of biomolecules. *J Phys Chem B*. 2014;118(46):13290–13299.
- [25] Miyamoto I, Cvecek K, Schmidt M. Advances of laser welding technology of glass-science and technology. *J Laser Micro Nanoen*. 2020;15(2):63–76.
- [26] Heeling T, Cloots M, Wegener K, et al. Melt pool simulation for the evaluation of process parameters in selective laser melting. *Addit Manuf*. 2017;14:116–125.