

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“MICROFABRICAÇÃO DE GUIAS ÓPTICOS EM VIDROS ÓXIDOS
DE METAIS PESADOS CONTENDO TERRAS-RARAS”**

Murilo Montesso*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin

* bolsista CAPES

São Carlos - SP
2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M781m Montesso, Murilo
Microfabricação de guias ópticos em vidros óxidos
de metais pesados contendo terras-raras / Murilo
Montesso. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
124 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2016.

1. Vidros. 2. Óxido de germânio. 3. Microfabricação.
4. Íons terras-raras. 5. Ganho interno. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Murilo Montesso, realizada em 23/03/2016:

Prof. Dr. Marcelo Nain
UNESP

Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça
IFSC/USP

Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
UFSJ

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo
UFSCar

Profa. Dra. Clelia Maria de Paula Marques
UFSCar

Dedico especialmente...

...aos meus amados pais Edson e Lourdes Montesso por todo amor, carinho, compreensão, dedicação e suporte. Dedico também ao meu irmão Maycon por todos os momentos em que passamos juntos.

AGRADECIMENTOS

Especialmente ao Prof. Dr. Marcelo Nalin pela oportunidade, por toda dedicação, confiança e estrutura de trabalho oferecida. Os ensinamentos e auxílios prestados durante os 4 anos de doutorado foram determinantes para a confecção desta tese.

Ao Prof. Raman Kashyap da *École polytechnique de Montréal*, onde tive a oportunidade de aprender sobre a produção e caracterização de guias de onda inscritos em vidros, via laser de femtossegundo.

Ao Prof. Sidney J. L. Ribeiro por ceder o espaço no laboratório de materiais fotônicos (IQ/UNESP – Araraquara), para auxílio na caracterização dos vidros presentes nesta tese.

Aos amigos do departamento de química da UFSCar pela amizade e por serem muito prestativos em todos os momentos de necessidade.

Às secretárias de pós-graduação: Ariane, Cristina e Luciani, por serem sempre atenciosas e explicativas, quando há a necessidade de nos atender.

Aos amigos e colegas do laboratório de vidros especiais (LaVie), sempre presentes e prontos para uma boa arguição.

Aos amigos da república A ROCHA da UNESP/Araraquara, por toda a confiança, amizade, abrigo e centenas de momentos de descontração e alegria.

Aos amigos de Rio Claro – SP, que sempre fizeram parte da minha vida, desde a infância, Bruninho, Callebe (ROY) e Doca, o meu muito obrigado!

Ao amigo-irmão Prof. Dr. Danilo Manzani (Maripa) da Universidade Estadual de Londrina (UEL), pela amizade verdadeira, parceria profissional, discussões, ensinamentos, dezenas de churrascos e algumas biritas.

À universidade federal de São Carlos (UFSCar), pela estrutura.

Ao órgão de fomento CAPES, pelas bolsas concedidas.

“A experiência nunca falha, apenas as nossas opiniões falham, ao esperar da experiência aquilo que ela não é capaz de oferecer”

Leonardo da Vinci

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 - Espectro de transmitância das diferentes famílias de vidros: silicatos (SiO_2), óxido de átomos pesados (VOAP), fluoretos e calcogenetos (S, Se, Te). Figura adaptada de NALIN et al., 2015. 2
- FIGURA 1.2 - Janela de transmissão óptica na região de telecomunicações para os vidros à base de óxido de silício. Imagem reproduzida de <http://www.sumitomoelectric.ru/en>..... 4
- FIGURA 2.1 - Diagrama de níveis de energia para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e a transferência de energia dos íons Yb^{3+} para o íon Er^{3+} e a consequente emissão em 1550 nm. Figura adaptada de MANZANI, et al., 2012. 15
- FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático para o mecanismo AEE. Imagem reproduzida de CAMARGO, 2003..... 17
- FIGURA 2.3 - Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada. Figura adaptada de AUZEL, 2004... 18
- FIGURA 2.4 - Ilustração das configurações utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x: guias “slab” do tipo “step index” (a) e índice gradual (b). Figura adaptada de CACHO, 2010..... 20
- FIGURA 2.5 - “Padrão de raios ópticos” em um guia de onda planar, no qual apresenta diversos modos (multimodo). Figura adaptada de SILVA, 2013..... 22
- FIGURA 2.7 - Distribuição da intensidade em campo distante, a luz é oriunda da face de saída do guia de onda, para isso utilizou-se luz com comprimento de onda em 633 nm. Figura adaptada de EATON-1 et al., 2012. 23
- FIGURA 2.8 - Processo de fotoionização não-linear utilizando-se um laser de femtossegundos. (a) Ionização por múltiplos fótons; (b) ionização por tunelamento e; (c) Ionização por avalanche: absorção de cargas livres seguido pela ionização de impacto. Adaptado de AMS et al., 2008. 29
- FIGURA 2.9 - Ilustração da interação física dos lasers de femtossegundos focados em sílica fundida. (a) O laser é focalizado abaixo da superfície da amostra, resultando em uma alta intensidade no volume focal. (b) A energia é não-linearmente absorvida e um plasma de elétrons livres é formado pela fotoionização de múltiplos fótons/tunelamento e avalanche de elétrons. (c) O plasma transfere sua energia para a rede em uma escala temporal de 10 picossegundos resultando em uma das três modificações permanentes. (d) Mudança isotrópica do índice de refração sob baixa energia de pulso, nanoestruturas birrefringentes com dimensões abaixo do

comprimento de onda aplicado sob moderadas energias e espaços vazios sob alta energia de pulso. Adaptado de ITOH et al. 2006.....	32
FIGURA 2.10 - Diagramas esquemáticos para (a) gravação longitudinal e (b) transversal. Figurada adaptada de GATASS e MAZUR, 2008.	34
FIGURA 2.11 - (a) Evolução do feixe próximo ao foco, sem fenda, (b) distribuição energética no plano YZ, sem fenda, (c) evolução do feixe próximo ao foco, utilizando a fenda, (d) distribuição energética no plano YZ, utilizando uma fenda de 500 μm orientado ao longo do eixo x . Figurada adaptada de AMS et al., 2005.	38
FIGURA 2.12 - Vista superior e seção transversal de duas estruturas gravadas no interior de vidro fosfato, (a) sem a utilização de uma fenda, e (b) com a utilização de uma fenda de 500 μm , colocada em frente da lente de focalização. Figura adaptada de AMS et al., 2005.....	39
FIGURA 2.13 - Níveis de energia do íon érbio e as transições eletrônicas relacionadas às aplicações na amplificação do sinal óptico.....	42
FIGURA 4.1- Esquema para a gravação dos guias de onda, utilizando laser de femtossegundos. Adaptado de LAPOINTE e KASHYAP, et al., 2014.	49
FIGURA 4.2 - O sistema de fabricação dos guias de onda FABULAS. 1 – Laser de femtossegundos. 2 – Expansor de feixe (<i>beam expander</i>). 3. Lâmina de meia onda motorizado. 4. Divisor de feixe atuando como polarizador. 5. Medidor de potência. 6. Fenda. 7. Prato de $\frac{1}{4}$ de onda. 8. Lente de focalização montada em um estágio motorizado vertical. 9. Porta amostra utilizado vácuo, instalado em um sistema de movimentação. As linhas brancas demonstram o padrão do feixe. Figura adaptada de LAPOINTE e KASHYAP, et al., 2014.....	50
FIGURA 5.1 - Curvas de análise térmica (DSC), para as amostras preparadas no sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$	52
FIGURA 5.2 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e parâmetros de estabilidade térmica (ΔT) dos vidros, em função da concentração molar de GeO_2	53
FIGURA 5.3 - Espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas do sistema SG e seus precursores cristalino SbPO_4 e GeO_2	56
FIGURA 5.4 - Deconvolução das bandas dos espectros de espalhamento Raman entre 230 e 730 cm^{-1} das amostras S7G3 (A), S6G4 (B), S5G5 (C), S4G6 (D), S3G6 (E) e S2G8 (F).....	58
FIGURA 5.5 - Espectros de absorção na região UV-Vis-NIR das amostras vítreas preparadas no sistema SG.	60
FIGURA 5.6 - Espectro de transmissão na região do infravermelho para as amostras vítreas do sistema SG.	61

FIGURA 5.7 - Variação dos índices de refração linear das amostras vítreas obtidas para o sistema vítreo binário SG em três comprimentos de onda.....	62
FIGURA 5.8 - Curvas DSC para as amostras vítreas não dopada (S4G6) e dopada com íons Er^{3+} (SG05Er).	64
FIGURA 5.9 - Espectros de absorção na região UV-Vis das amostras não dopada (SG - não dopada) e dopada com diferentes concentrações de Er_2O_3 , inserido na figura estão as fotografias das amostras S4G6 e SG05Er, mostrando a diferença de coloração.	66
FIGURA 5.10 - Espectro de up-conversion na região do visível da amostra SG02Er.	69
FIGURA 5.11 - Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra SG02Er.	69
FIGURA 5.12 - Curvas DSC para as amostras vítreas não dopada (S4G6) e dopada com íons 0,5 % em mol de Er^{3+} (SG05Er) e dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (SG02Er03Yb).	71
FIGURA 5.13- Espectro de absorção da amostra não dopada (S4G6) e dopadas SG01Er04Yb e SG04Er01Yb.	72
FIGURA 5.14 - (A) Espectro de emissão de up-conversion na região do visível das amostras do sistema SG: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ entre 500 e 700 nm sob excitação em 980 nm, em destaque a linha vermelha para a amostra 02Er03Yb; e (B) Processo de up-conversion da amostra SG02Er03Yb sob bombeamento em 980 nm, variando a potência de excitação entre 100 e 500 mW.....	75
FIGURA 5.15 - Fotografia do processo de <i>up-conversion</i> para a amostra SG02Er03Yb.	76
FIGURA 5.16 - Intensidades das emissões de <i>up-conversion</i> na região do visível em função da potência da fonte de bombeio em 980 nm.....	77
FIGURA 5.17 - Diagrama de níveis de energia para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e suas principais emissões quando excitados com uma fonte de bombeio em 980 nm.	78
FIGURA 5.18 - Espectros de emissão na região do infravermelho para as amostras SG02Er (linha preta) e SG02Er03Yb (linha vermelha).	81
FIGURA 5.19 - Espectros de emissão normalizada para as amostras vítreas SG02Er e SG02Er03Yb.	82
FIGURA 5.20 - Espectros de emissão na região do infravermelho entre 1400 e 1700 nm das amostras dopadas com ambos os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , variando a potência de bombeio entre 100 e 500 mW.	82

- FIGURA 5.21 - Gráfico de barras relacionando a intensidade de emissão na região do infravermelho (1538 nm), sob diferentes potências de excitação (100 – 500 mW), para as amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 83
- FIGURA 5.22 – (A) Imagem obtida por microscopia óptica da vista superior dos guias de onda e exemplos de estrutura do tipo periódica (B) e contínua (C). 85
- FIGURA 5.23 - Aparato experimental utilizado para observação da seção transversal dos guias gravados nas amostras vítreas do sistema SG..... 86
- FIGURA 5.24 - Aparato para a determinação das perdas por propagação na região do infravermelho. 86
- FIGURA 5.25 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $\text{NA} = 0,65$ e variando-se a potência do laser entre 100 e 625 mW..... 88
- FIGURA 5.26 - Perdas por propagação amostra MTL1, gravadas utilizando-se $\text{NA} = 0,65$ e variando-se a potência do laser entre 100 e 625 mW. 89
- FIGURA 5.27 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $\text{NA} = 0,55$ e variando-se a potência do laser entre 130 e 600 mW..... 90
- FIGURA 5.28 - Perdas por propagação amostra MTL2, gravadas utilizando-se $\text{NA} = 0,55$ e variando-se a potência do laser entre 130 e 600 mW. 91
- FIGURA 5.29 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $\text{NA} = 0,55$ e variando-se a velocidade de varredura entre 5 e 200 mm/s. 92
- FIGURA 5.30 - Perdas por propagação dos guias de onda gravados na amostra MTL3, utilizando-se $\text{NA} = 0,55$ e variando-se a velocidade de varredura entre 5 e 200 mm/s. 93
- FIGURA 5.31 - Seção transversal para os guias de onda gravados na amostra MTL4, variando-se a taxa de repetição entre 50 e 600 kHz..... 94
- FIGURA 5.32 - Perdas por propagação dos guias de onda gravados na amostra MTL4, utilizando-se $\text{NA} = 0,55$ e variando-se a taxa de repetição entre 100 e 600 mm/s. 95
- FIGURA 5.33 - Aparato para a medidas do guia de onda. 1: Acoplamento da fonte de luz sobre o guia. 2: Amostra contendo o guia de onda. 3: Microscópio. 4: Lente. 5: Micro ajustadores. 6: câmera CCD utilizada para a medida dos modos: a, b e c (LAPOINTE e KASHYAP, 2014)...... 96
- FIGURA 5.34 - Perfil modal no campo distante para o guia de onda de onda inscrito sob uma potência do laser em 460 mW, taxa de repetição de 600 kHz, velocidade de varredura de 10 mm/s e NA da lente objetiva em 0,55..... 97

FIGURA 5.35 - Aparato experimental para a determinação do ganho interno para os guias de onda.	98
FIGURA 5.36 - Seção transversal, vista superior e perfil modal no campo distante para o guia de onda de onda WG1.	100
FIGURA 5.37 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência máxima de 165 mW para o guia de onda WG1.	101
FIGURA 5.38 - Seção transversal para os guias de onda WG1 e WG2 através da aplicação de uma fenda de 250 μm entre o feixe e a lente objetiva.	102
FIGURA 5.39 - Seção transversal (A), vista superior (B) e perfil modal no campo distante (C) para o guia de onda de onda WG2.	103
FIGURA 5.40 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência máxima de 165 mW para o guia de onda WG2.	104
FIGURA 5.41 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência entre 5 e 165 mW, para o guia de onda WG2.	105
FIGURA 5.42 - Ganho interno em 1535 e 1550 nm, sob diferentes potências da fonte de bombeio (980 nm) para o guia de onda WG2.	106
FIGURA 5.43 - Simulação computacional do ganho (G) em função do comprimento do guia de onda (L), potência de excitação (P_{p0}), número de íons érbio (N_{Er}) e razão entre o número de íons e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (N_{Yb}/N_{Er}). Figura adaptada de WANG e KONG, 2015.	107
FIGURA 7.1 - Fotografias: (A) Pré-forma do tipo núcleo-casca para a amostra S4G6 e (B) Fatia da pré-forma do tipo núcleo-casca.	111
FIGURA 7.2 - Espectro de reflexão (A) e vista superior (B) da amostra WBG1; exemplo de uma rede de Bragg no interior de fibra óptica (C) e seu perfil de índice de refração.	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Energia de fônon de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (SUN, et al. 2006).	10
TABELA 4.1 - Composições químicas e suas nomenclaturas para o sistema vítreo binário $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$	47
TABELA 4.2 - Nomenclatura, concentrações dos íons TRs e razão das concentrações de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nas diferentes amostras do sistema SG.	48
TABELA 5.1 - Valores das temperaturas características das amostras sintetizadas e valores do parâmetro de estabilidade	52
TABELA 5.2 - Nomenclatura, temperaturas características e índice de refração linear das amostras S4G6 dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3	65
TABELA 5.3 - Transições eletrônicas e respectivo comprimento de onda, das absorções na região UV-Vis-IV (SILVA, 2013).	67
TABELA 5.4 - Nomenclatura, temperaturas características e índice de refração linear das amostras SG dopadas com Er_2O_3 e Yb_2O_3	71
TABELA 5.5 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL1..	85
TABELA 5.6 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL2..	89
TABELA 5.7 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL3..	92
TABELA 5.8 – Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL4 .	94

RESUMO

MICROFABRICAÇÃO DE GUIAS ÓPTICOS EM VIDROS ÓXIDOS DE METAIS PESADOS CONTENDO TERRAS-RARAS

Neste estudo, foi realizado a preparação e caracterização do sistema vítreo: $(100-x)$ SbPO_4 - $x\text{GeO}_2$ (SG), onde x varia entre 30 e 90% em mol. A dependência da concentração de GeO_2 nas propriedades térmicas, ópticas e estruturais foram estudadas. O comportamento térmico foi investigado através da análise térmica (DSC), enquanto as propriedades estruturais foram estudadas por espectroscopia de espalhamento Raman. As propriedades ópticas foram avaliadas usando as espectroscopias na região do UV-Vis, infravermelho e M-Lines. No sistema SG a temperatura de transição vítrea (T_g) apresenta uma pequena variação e se encontra por volta de 400 °C quando a concentração de GeO_2 foi alterada. O parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) aumenta quase linearmente com o aumento da quantidade de GeO_2 , alcançando um valor máximo de 300 °C. Para o sistema SG foram incorporados ainda íons Er^{3+} e Yb^{3+} em diferentes proporções e as emissões na região do infravermelho e os processos de conversão ascendente de energia (*up-conversion*) foram investigados. Os espectros de emissão na região do infravermelho mostram que a incorporação de íons Yb^{3+} na composição química do vidro, aumenta a intensidade de emissão em 1538 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Os processos de *up-conversion* mostram emissões de alta intensidade na região do verde (522 e 544 nm) e vermelho (652 nm), e os mecanismos das emissões foram estudados e propostos. Por fim, a amostra com a maior intensidade de emissão em 1538 nm foi escolhida para a realização da microfabricação de guias ópticos, usando lasers de femtossegundo. Os guias de onda que apresentaram as menores perdas por propagação, foram utilizados para as medidas de amplificação óptica.

Palavras-chave: vidros, óxido de germânio, microfabricação, íons terras-raras, ganho interno.

ABSTRACT

OPTICAL WAVEGUIDE MICROMACHINING IN RARE-EARTH DOPED HEAVY METAL OXIDE GLASSES

In this study, we present the production and characterization of a novel binary glass system: $(100-x)\text{SbPO}_4-x\text{GeO}_2$ where $x = 30, 40, 50, 60, 70, 80$ and 90 mol %. The dependence of GeO_2 content on thermal, structural and optical properties were investigated by thermal analysis (DSC), Raman spectroscopy, UV-Visible absorption, infrared transmittance and M-lines techniques. Glass transition temperatures (T_g) shows an almost constant value around 400 °C when GeO_2 content was increased. Thermal stability ($\Delta T = T_x - T_g$) increases almost linearly with GeO_2 content reaching a maximum value (300 °C). Ions Er^{3+} and Yb^{3+} were further incorporated into system SG in different proportions. Infrared and up-conversion emission processes were investigated. The emission spectra in the infrared region showed that the incorporation of Yb^{3+} ions into the glass composition increases the emission intensity at 1538 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). The up-conversion processes showed a higher intensity emission at 522 nm and 544 nm (green) and 652 nm (red) regions and the emission mechanism has been the same as proposed in several works in literature. Finally, the glass sample showing the highest emission intensity at 1538 nm was chosen for micromachining using femtosecond laser. The waveguides having the lowest propagation losses were used for the optical internal gain proceeds. The best result obtained for internal gain at 1535 nm was around 1.7 dB/cm and this value is in agreement with other glass systems based on germanium and phosphates glasses present in literature.

Keywords: glasses, germanium oxide, micromachining, rare-earth ions, internal gain.

SUMÁRIO

1	– INTRODUÇÃO	1
2	– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1	– Vidros à base de óxidos de átomos pesados	9
2.2	– Vidros à base de óxido de germânio	11
2.3	– Vidros contendo íons érbio e itérbio.....	14
2.3.1	– Geração de luz na região do visível (<i>up-conversion</i>)	16
2.3.1.1	– Absorção do estado excitado (<i>AEE</i>)	16
2.3.1.2	– Transferência de energia (<i>TE</i>)	18
2.4	– Guias de onda	19
2.4.1	– Perdas ópticas	22
2.4.1.1	– Perdas por inserção	22
2.4.1.2	– Perfil modal e perdas por acoplamento.....	24
2.4.1.3	– Perdas por propagação.....	25
2.4.2	– Técnicas para a fabricação de guias de onda	26
2.4.3	– Técnica da escrita direta.....	27
2.4.3.1	– Interação da matéria com lasers de femtossegundos.....	28
2.4.3.2	– Formação de plasma de elétrons livres	28
2.4.3.2.1	– Fotoionização não-linear	29
2.4.3.3	– Relaxação e modificação	31
2.4.3.4	– Efeitos dos parâmetros de gravação	33
2.4.3.4.1	– Focalização.....	33
2.4.3.4.2	– Direção de varredura	33
2.4.3.4.3	– Técnicas para o controle da seção transversal.....	36
2.4.3.4.4	– Técnica de reformulação do foco via fenda	36
2.4.4	– Guias de onda dopados com érbio	39
2.4.4.1	– Ganho óptico	40
2.4.4.2	– Amplificadores ópticos	42
2.4.4.3	– Propriedades de um amplificador óptico dopado com érbio	43
3	– OBJETIVOS	45
4	– PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46

4.1	– Sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG)	46
4.1.1	– Síntese das amostras vítreas não dopadas	46
4.1.2	– Síntese dos vidros dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}	47
4.1.3	– Microfabricação nos vidros do sistema SG dopados com íons TRs	49
5	– RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1	– Sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG)	51
5.1.1	– Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	51
5.1.2	– Espectroscopia de espalhamento Raman	54
5.1.3	– Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis-NIR	59
5.1.4	– Espectroscopia na região do infravermelho	60
5.1.5	– Espectroscopia M-Lines.....	62
5.2	– Sistema vítreo SG dopados com íons TRs	63
5.2.1	– Sistema SG dopado com íons Er^{3+}	63
5.2.1.1	– <i>Espectroscopia na região UV-Vis</i>	66
5.2.1.2	– <i>Conversão ascendente de energia (up-conversion)</i>	67
5.2.1.3	– <i>Fotoluminescência na região do infravermelho</i>	69
5.2.2	– Sistema SG dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}	70
5.2.2.1	– <i>Espectroscopia na região UV-Vis-NIR</i>	72
5.2.2.2	– <i>Conversão ascendente de energia (up-conversion)</i>	74
5.2.2.3	– <i>Fotoluminescência na região do infravermelho</i>	80
5.3	– Microfabricação no sistema SG dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	84
5.3.1	– Perdas ópticas e a influência dos parâmetros de gravação	84
5.3.2	– Perfil modal no campo distante	95
5.3.3	– Ganho interno.....	97
6	– CONCLUSÃO	109
7	– PERSPECTIVAS FUTURAS	111
	BIBLIOGRAFIA	114

1 – INTRODUÇÃO

Desde a descoberta do laser por MAIMAN et al., 1960, esta nova fonte de luz tem despertado um enorme interesse, devido a sua importância para aplicações em ciência e tecnologia, incluindo diferentes espectroscopias, lasers medicinais e análise de materiais. Na década de 80, lasers com duração de pulso da ordem de femtossegundos ($f_s = 1 \times 10^{-15}$ s), foram demonstrados pioneiramente por FORK et al., 1981, o que possibilitou a abertura de novas fronteiras em óptica ultrarrápida. Para a grande maioria dos sistemas comerciais de lasers de femtossegundo, a intensidade no foco pode atingir 10^{13} W/cm² quando o laser é cuidadosamente focado dentro de um material transparente. Como resultado, quase que todo material, incluindo aqueles chamados isolantes (possuindo alta energia de *band-gap*, tais como safiras e sílica fundida), podem ser facilmente ionizados através das absorções não-lineares, resultando na “ruptura óptica” (*optical breakdown*), a qual leva a uma mudança estrutural permanente no material irradiado. Além disso, durante o processamento do material com o laser, a energia de pulso absorvida pode transferir energia para a rede durante cerca de 10 ps. Como resultado, contrariamente as modificações em materiais utilizando-se lasers com duração de pulso de nanossegundos, onde o processo é dominado pelos efeitos térmicos, nas interações com lasers de femtossegundo podemos observar uma clara região modificada pelo acúmulo de calor e com mínimos danos colaterais, e a região espacial das zonas afetadas pelo calor podem ser controladas, fazendo desta, uma técnica extremamente poderosa e promissora para a microestruturação de alta precisão em diversos materiais.

Em se tratando de materiais para aplicações ópticas e microfabricações, podemos destacar os materiais vítreos de diferentes classes, tais como silicatos (THOMSON et al., 2005), fluoretos (MIURA, et al., 1997), óxidos de metais pesados

(SILVA et al., 2011), fosfatos (OSELLAME et al., 2006), teluritos (FERNANDEZ et al., 2008) e calcogenetos (SABAPATHY et al., 2012), pois em geral, esses materiais são extremamente versáteis e apresentam características ópticas singulares. Portanto, se analisarmos do ponto de vista químico, temos a possibilidade de manipular e adequar as composições vítreas, ao ponto de controlar suas características ópticas, térmicas, estruturais, reológicas e mecânicas, no intuito destes materiais se adequarem as melhores condições para a aplicação almejada.

Para aplicações em óptica é imprescindível que se conheça as regiões onde ocorrem as absorções eletrônicas (*band-gap*) e vibracionais (multifônon) de um determinado vidro, pois, este aproveitamento é dependente da região do espectro eletromagnético em que este material será aplicado (BUREAU et al., 2004). Portanto, torna-se de suma importância analisar a janela de transmissão óptica de algumas classes vítreas, a qual pode ser vista através da FIGURA 1.1, mostrando que para algumas aplicações tecnológicas especiais, tal como discos *Blu-ray* (RAYON et al., 2010), há a necessidade de se utilizar materiais vítreos compostos por diferentes elementos químicos.

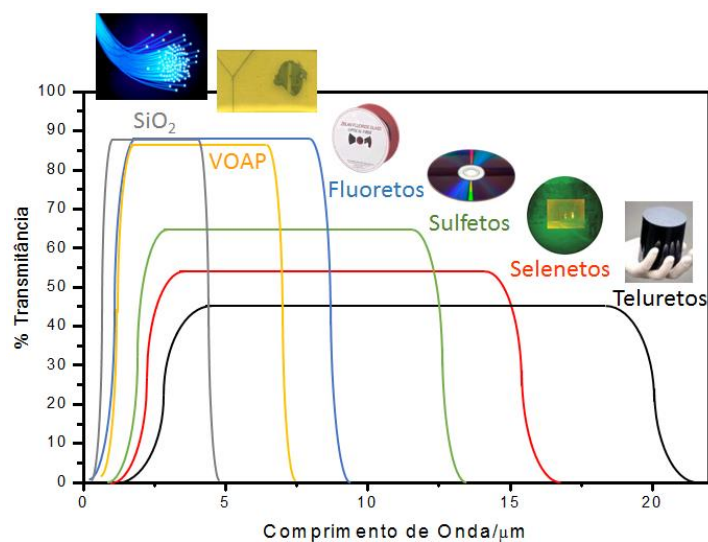


FIGURA 1.1 - Espectro de transmitância das diferentes famílias de vidros: silicatos (SiO₂), óxido de átomos pesados (VOAP), fluoretos e calcogenetos (S, Se, Te). Figura adaptada de NALIN et al., 2015.

O estudo da microfabricação em vidros contendo diferentes elementos químicos, tais como, bismuto (YANG et al., 2008), chumbo (SILVA et al. 2011), tungstênio (SAKIDA et al., 2007), telúrio (FERNANDEZ et al., 2008), titânio (MARTUCCI et al., 2003), entre outros, se mostra bastante interessante do ponto de vista da aplicação tecnológica, pois, em geral a presença destes elementos aumenta o valor do índice de refração linear do material. Este mais alto valor no índice de refração é favorável para um melhor confinamento da luz em regiões com dimensões bastante reduzidas e diminuem as perdas relacionadas as possíveis curvaturas dos guias, necessárias para o transporte da luz para as diferentes regiões do substrato (CHRISTOFER, et al., 2006; SEIBERT et al., 2008; SUBRAMANIAN et al., 2012). Além disso, materiais com altos valores de índice de refração linear, em geral, apresentam também um alto valor para o índice de refração não linear (ARAÚJO et al., 2005; ARAÚJO et al., 2007), utilizáveis em diferentes componentes ópticos. Materiais possuindo uma alta susceptibilidade óptica não-linear são desejáveis, pois possibilitam o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, como moduladores eletro-ópticos e dispositivos fotônicos, tais como chaves ópticas, limitadores ópticos e geradores de supercontínuo (FERRERA et al., 2008).

Outro ramo de grande interesse são os materiais vítreos dopados com diferentes íons terras-raras (TRs), que foram e ainda são utilizados como amplificadores ópticos na região das telecomunicações. Diversos são os elementos químicos que foram empregados na amplificação óptica, e receberam enorme atenção devido as suas transições eletrônicas entre os sub níveis f , resultando em emissões com discretos comprimentos de onda, abrangendo grande parte da região do infravermelho. Dentre estes elementos, podemos citar os mais relevantes: praseodímio (Pr^{3+} operando na banda O) e o túlio (Tm^{3+} operando na banda S). Tais elementos foram utilizados como amplificadores nas diferentes regiões da janela de

transmissão óptica, a qual é mostrada na FIGURA 1.2 utilizada para transmissão de dados nos sistemas de telecomunicação.

Desde o início dos anos 1960 o íon érbio (Er^{3+} operando na banda C), tem sido estudado (KOESTER e SNITZER, 1964), com intuito de ser utilizado como meio amplificador em $1,5 \mu\text{m}$. Porém, a aplicação prática e comercial deste material ocorreu cerca de 25 anos após o seu desenvolvimento (POOLE et al., 1986), devido ao avanço científico das técnicas de fabricação e caracterização e, desde então, tem sido ampla e extensivamente utilizado como amplificador óptico na forma de fibras dopadas com íons érbio (*erbium doped fiber amplifier* – EDFA), em sistemas de amplificação óptica comerciais, devido a sua intensa e larga emissão na região infravermelho ($1,5 \mu\text{m}$), exatamente onde ocorre o mínimo de atenuação dos vidros de sílica ($0,2 \text{ dB/Km}$), quando excitados com uma fonte laser operando em 980 nm . Porém, mais recentemente, a possibilidade de criar guias de onda em três dimensões e de simetria circular no interior de diferentes materiais alavancou as pesquisas na área de micro fabricação (TAN et al. 2015), pois é de grande interesse tecnológico a miniaturização dos componentes ópticos, que apresentem baixas perdas ópticas, altos valores de ganho, quando excitados sob baixas potências de bombeio.

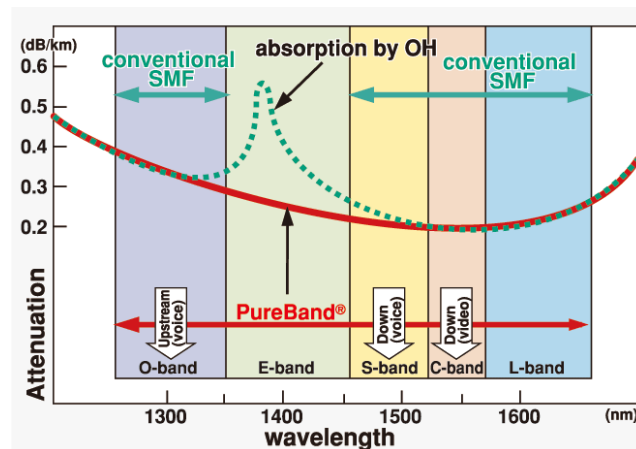


FIGURA 1.2 - Janela de transmissão óptica na região de telecomunicações para os vidros à base de óxido de silício. Imagem reproduzida de <http://www.sumitomoelectric.ru/en>

São diversos os materiais utilizados para a fabricação de amplificadores ópticos, porém os mais usuais são os materiais vítreos. Também são inúmeras as maneiras de se produzir guias de onda, sejam elas por métodos litográficos, tais como *spin-* e *dip-coating* (demoradas e complicadas) ou técnica de escrita direta com lasers de femtossegundo (rápidas e simples), e, portanto, há um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais para aplicação como meios de ganho em sistemas amplificadores. Os amplificadores ópticos que operam na terceira janela de transmissão óptica (banda C) estão baseados em materiais vítreos à base de sílica, dopados com íons terras raras, mais precisamente íons érbio.

Há na literatura uma quantidade substancial de diferentes materiais vítreos dopados com íons érbio e/ou itérbio, que são potenciais candidatos a serem aplicados como dispositivos na amplificação óptica (banda C); dentre eles podemos citar, (I) vidro oxifluoreto de silício, que apresenta um ganho relativo de aproximadamente 9 dB/cm em 1536 nm, (THOMSON et al., 2005), (II) vidro à base de fosfato e telúrio, que apresentam ganho interno de 1,25 dB/cm em 1555 nm (FERNANDEZ et al., 2008), (III) vidro calcogeneto que apresenta um ganho relativo de 2,5 dB/cm, (SABAPATHY et al., 2012), (IV) vidro fosfato possuindo um ganho interno de 2,2 dB/cm em 1535 nm (DELLA VALLE et al., 2005) e (V) vidro germanato apresentando ganho interno de 2,7 dB/cm (SILVA et al., 2011). Porém, a primeira demonstração de um guia de onda gravado com laser de femtossegundo com uma aplicação prática na região das telecomunicações, devido as suas baixas perdas (abaixo de 0,2 dB/cm), foi reportada por (OSELLAME et al., 2002), em um vidro fosfato, utilizando o processo de varredura única. Os melhores resultados obtidos estão relacionados com os guias de onda ativos, os quais foram gravados em um vidro fosfato co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, apresentando ganho interno de 7 e 3 dB/cm em 1535 e 1550 nm, respectivamente, para uma amostra de 2,2 cm de

comprimento, bombeada com uma fonte laser situada em 980 nm, com potência média de 490 mW (OSELLAME et al., 2006).

Dentre os materiais potencialmente aplicáveis como amplificadores ópticos (anteriormente supracitados), ou seja, os materiais que apresentam os mais altos valores de ganho, aparecem os vidros à base de fosfatos e óxido de germânio (GeO_2). Neste contexto, pode-se assumir que vidros fosfatos e vidros germanatos contendo átomos de elevada massa atômica (Sb, Bi, Pb) apresentam características desejáveis para essas aplicações, dentre as quais podemos destacar a baixa absorção óptica nas regiões do visível e infravermelho e baixa energia de fônons ($800 - 900 \text{ cm}^{-1}$) para vidros GeO_2 quando comparados aos vidros de sílica ($1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$) e $1100 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ para os vidros fosfatos, quando comparados aos vidros boratos ($1350 - 1480 \text{ cm}^{-1}$).

A alta energia de fônons dos vidros fosfatos, em relação a sílica, faz com que o material apresente alta razão de decaimento não-radiativo para os íons TRs. Os elevados valores de índice de refração linear geram um confinamento mais eficiente da luz no interior do guia, favorecendo o guiamento e as emissões. Além das características anteriormente mencionadas, os vidros à base de GeO_2 e fosfatos apresentam maior solubilidade de diferentes elementos terras-raras, quando comparados aos vidros à base de sílica (SiO_2), o que é de grande importância e interesse para aplicações destes materiais, como meios de alto ganho, em amplificadores ópticos mais eficientes.

Assim sendo, acredita-se que a produção e a caracterização óptica, térmica e estrutural do sistema vítreo binário $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (não dopado) e (co-dopado com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), é de grande relevância para o avanço científico e tecnológico na área de guias de onda e fibras ópticas, do ponto de vista de melhorar a qualidade e eficiência dos meios de ganho em um amplificador óptico e também

diminuir suas perdas, afim de aumentar a eficiência de transmissão, uma vez que estes sistemas vítreos apresentam algumas características relevantes a seu favor, dentre as quais vale a pena destacar que é de fácil, rápida e simples produção, apresenta uma elevada estabilidade térmica ($\Delta T > 200$ °C), elevada durabilidade química. Além disso, neste sistema vítreo temos a presença do ortofosfato de antimônio (SbPO_4), o qual pode contribuir para o aumento do índice de refração linear, devido à alta polarizabilidade da nuvem eletrônica dos átomos de antimônio, além de baixa absorção de 2 fótons e um alto índice de refração não-linear (FALCÃO-FILHO et al., 2005). A presença do GeO_2 contribui para a formação da rede na matriz vítrea, fornecendo ao material elevada resistência mecânica, a qual é imprescindível para a gravação de guias de onda por escrita direta com lasers de femtossegundo, além de apresentar elevada solubilidade de íons TRs.

A técnica de escrita direta com laser de femtossegundo foi utilizada neste trabalho para a obtenção de guias de onda em vidros com composição SbPO_4 - GeO_2 (SG) co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Foram investigados e abordados diversos parâmetros, utilizados para a gravação dos guias de onda, tais como energia do feixe laser, velocidade de varredura, taxa de repetição, abertura numérica da lente de focalização, entre outros. Experimentos referentes a síntese dos materiais vítreos, suas caracterizações ópticas, térmicas e estruturais. Ainda, às caracterizações passivas (perdas) e ativas (amplificação óptica) dos guias de onda gravados no interior deste sistema vítreo foram estudados.

No Capítulo 2 é abordado uma extensa revisão bibliográfica acerca dos aspectos teóricos dos temas a esta tese relacionados. Os fundamentos teóricos dos vidros à base de óxidos de átomos pesados (VOAP), óxido germânio, vidros contendo íons terras-raras e guias de onda são apresentados neste mesmo capítulo. Diferentes técnicas de fabricação litográficas foram abordadas sucintamente, porém

uma maior ênfase teórica foi dada a técnica de escrita direta com lasers de femtossegundo, uma vez que esta técnica foi utilizada para a confecção dos guias de onda presentes nesta tese. O princípio dos guias de onda amplificadores ópticos e geradores de luz, dopados com érbio e itérbio também foram apresentados detalhadamente.

O Capítulo 3 aborda os principais objetivos traçados para a confecção desta tese de doutorado.

O Capítulo 4 aborda acerca da metodologia empregada para a produção dos vidros não dopados do sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG) e dos vidros dopados com íons TRs (SG), bem como a produção dos guias de onda através de escrita direta no sistema SG.

O Capítulo 5 apresenta resultados e discussões pertinentes ao sistema vítreo SG e $\text{SG:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, bem como os resultados obtidos para as caracterizações passivas dos guias de onda fabricados via laser de femtossegundo, variando diferentes parâmetros de gravação. Foi ainda investigado as características ativas dos guias de onda gravados, ou seja, o ganho interno.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões obtidas no trabalho desenvolvido para a confecção desta tese.

Por fim, o Capítulo 7 apresenta as perspectivas futuras para o trabalho desenvolvido nesta tese.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Vidros à base de óxidos de átomos pesados

Vidros contendo óxidos de átomos pesados, como por exemplo, Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO , WO_3 , etc., possuem características específicas (DUMBAUGH, et al., 1986), uma vez que são formados por cátions de massa atômica superior a 50 u.m.a, e possuem baixas energias de ligação entre estes cátions e os átomos de oxigênio. Estas baixas energias de ligação proporcionam elevada transmissão de luz com comprimentos de onda bastante grandes, podendo chegar até a região do infravermelho (8 μm).

De acordo com (STUART, 2004) a influência da ligação cátion-oxigênio no limiar de transmissão no infravermelho pode ser estimada pela equação:

$$v = 2\pi \sqrt{\frac{k_f}{\mu}} \quad (2.1)$$

onde, v é frequência vibracional, k_f é a constante elástica de restauração e μ é massa reduzida dos íons, dada por:

$$\mu = \frac{m_c m_o}{m_c + m_o} \quad (2.2)$$

onde, m_c é a massa do cátion e m_o é a massa do oxigênio.

A equação 2.2, revela que cátions com grandes massas atômicas são responsáveis pelas baixas frequências de vibração fundamental e portanto, por maiores transmissões no infravermelho médio. Contudo, a baixa energia de ligação tem como consequência a obtenção de vidros que possuem baixas energias de fônons.

Na TABELA 2.1 podemos observar as diferentes energias de fônons de diversos sistemas vítreos. Esses vidros também apresentam alta densidade (superiores a 6 g/cm^3), alta expansão térmica e elevado índice de refração linear ($n > 2,0$), possuindo assim diversas aplicações em fotônica (MANZANI, 2011), e, em circuitos optoeletrônicos (SILVA, 2013). O alto índice de refração linear em vidros é também proveniente da presença de elementos com elevada massa atômica na sua composição química (DUMBAUGH et al., 1986).

TABELA 2.1 - Energia de fônons de diferentes sistemas vítreos, reproduzidos de (SUN, et al. 2006).

Vidros	Energia de fônons (cm⁻¹)
Boratos	1350-1480
Fosfatos	1100-1350
Silicatos	1000-1100
Teluritos	600-850
Germanatos	800-975
Fluoretos	500-600
Calcogenetos	200-300

Apesar dos vidros fluoretos e calcogenetos apresentarem baixas energias de fônons, eles possuem durabilidade química e estabilidade térmica inferiores em relação a outros vidros. Isso faz com que os vidros de óxidos de átomos pesados sejam mais apropriados em aplicações práticas (SUN et al., 2006).

Os vidros óxidos de átomos pesados também podem apresentar alta não-linearidade óptica, devido aos seus valores de índice de refração linear superiores a 2,0. Assim, os vidros óxidos de átomos pesados são potenciais candidatos para uso em dispositivos fotônicos como limitadores e chaveadores ópticos, baseados em fenômenos de óptica não-linear (NALIN, 2007; ARAÚJO, 2005).

2.2 – Vidros à base de óxido de germânio

Devido à similaridade química existente entre os elementos silício e germânio, não é de se surpreender que este elemento também possa se apresentar no estado vítreo. Na verdade, seu óxido, GeO_2 , após fundido e resfriado forma um vidro. A presença de um raio iônico maior que o do silício lhe confere a formação, preferencialmente, de estruturas em coordenações tetraédricas (GeO_4), porém pode também coordenar-se de forma octaédrica (GeO_6), devido ao maior raio iônico. O maior raio iônico do germânio, quando comparado ao do silício, e a maior distância entre os átomos de Ge e O determinam que a temperatura de amolecimento do vidro de GeO_2 seja mais baixa. Portanto, quando deseja-se estudar os vidros sintetizados à base de óxido de germânio é interessante entender as formas cristalinas que este composto químico pode apresentar.

Vidros germanatos obtidos em sistemas binários $M_2O\text{-GeO}_2$, onde $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K} \text{ e } \text{Rb}$, despertaram enorme interesse científico decorrente de um comportamento anômalo, observado em suas propriedades quando há o aumento da concentração de um óxido modificador (MARGARYAN et al., 1993). Este diferenciado comportamento refere-se à presença de extremos (máximos ou mínimos) nas propriedades dos vidros, tais como: densidade, índice de refração, viscosidade, condutividade térmica, elétrica e iônica. Este comportamento foi considerado similar ao observado em vidros boratos alcalinos, sendo chamado de “anomalia do germânio”, e interpretado como resultado da mudança do estado de coordenação do germânio com o oxigênio de 4 para 6 (HENDERSON et al., 2002).

Foi proposto que a incorporação de óxidos alcalinos ao óxido de germânio causa, inicialmente, a conversão parcial dos tetraedros (GeO_4) em octaedros, de coordenação igual a 6, sem a quebra das pontes ligantes Ge-O-Ge, isto é, sem a presença de oxigênios não ligantes (*non-bridging oxygens*: NBOs). Essa

proposição foi sustentada por resultados obtidos em diferentes estudos que utilizaram as técnicas de espectroscopia no infravermelho, espalhamento Raman, difração de raios X e EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Ademais, uma vez que o composto GeO_2 cristalino apresenta polimorfismo, podendo assumir a coordenação tetraédrica (estrutura do tipo quartzo) ou octaédrica (estrutura do tipo hexagonal), torna-se plausível a proposição de que o aumento da concentração de óxidos modificadores no vidro cause a conversão dos tetraedros em octaedros de germânio, sem qualquer formação de oxigênios não ligados (NBOs). Assim, a proposição do primeiro modelo é de que a adição de até certa quantidade de óxido alcalino ao GeO_2 , gere, inicialmente, a formação de octaedros GeO_6 , o que conseqüentemente pode levar a diminuição da densidade e índice de refração dos vidros.

Contudo, esse modelo estrutural foi questionado por diversos autores que colocaram a possibilidade de nenhum octaedro de germânio-oxigênio ser formado (SHELBY, 2005; HENDERSON et al., 2002). Outro modelo proposto por (HENDERSON e FLEET, 1991), denominado de “modelo dos anéis”, consideraram que a anomalia do germânio não é resultante da conversão de GeO_4 em GeO_6 , ao invés disto, foi proposta a criação de anéis compostos por três membros de tetraedros GeO_4 , após a adição de Na_2O em concentrações por volta de 40 % em mol. Deste ponto de vista, extremos nas propriedades físicas (máximos e mínimos) ocorrem quando a concentração de pequenos anéis, como anéis de três membros, atinge seu valor máximo.

Deve-se ressaltar, que ainda não há um consenso sobre o mecanismo da modificação estrutural em vidros germanatos, causada pela adição de óxidos alcalinos. Segundo (SHELBY, 2005), é possível que ambos os modelos sejam válidos, tanto a formação de octaedros GeO_6 , quanto a formação de tetraedros GeO_4

dispostos na forma de anéis, além de NBOs, quando há incorporação de óxidos modificadores. Concentrações muito elevadas podem resultar na conversão de GeO_4 em GeO_6 e há também quebra dos anéis, aumentando assim o número de NBOs.

KAMITSOS et al., 1996 publicaram um estudo sistemático da estrutura de vidros no sistema $(100-x)\text{GeO}_2-x\text{Rb}_2\text{O}$ para $0 \leq x \leq 60$ % em mol, por uma combinação das técnicas espectroscópicas Raman e Infravermelho. Os resultados desse estudo confirmam o primeiro modelo estrutural proposto, devido à presença de octaedros GeO_6 na estrutura dos vidros, além da formação de anéis de GeO_4 em menor quantidade, para composições com até 20 % em mol de Rb_2O . Maiores concentrações implicam em quebras das pontes de Ge-O-Ge e formação de NBOs, proporcionando uma progressiva despolimerização da estrutura não cristalina.

Assim, como a incorporação de óxido de metais alcalinos e alcalinos-terrosos alteram as diferentes propriedades dos vidros à base de GeO_2 , a mistura de óxidos de átomos pesados (PbO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3) com GeO_2 também altera as propriedades dos novos vidros à serem sintetizados (SILVA et al., 2011), dentre as mais relevantes podemos citar: índice de refração linear, densidade, expansão térmica, resistência mecânica, temperaturas características, solubilidade de íons terras-raras e janela de transmissão óptica. Essas propriedades estão diretamente relacionadas aos valores de massa atômica, ao tipo de ligação química, a polarizabilidade do elemento, entre outros. Tais características também fornecem aos vidros germanatos, menores energias de fônons quando comparados a outros sistemas vítreos, gerando assim uma expansão da janela de transmissão óptica e baixas taxas de transições não-radiativas entre níveis eletrônicos energeticamente próximos entre íons terras-raras. As baixas taxas de decaimento não radiativo geram um elevado tempo de vida no estado excitado, o que acaba se tornando primordial para aplicações

práticas como guias de onda amplificadores, os quais são amplamente utilizados em sistemas de telecomunicação.

2.3 – Vidros contendo íons érbio e itérbio

Afim de aumentar a eficiência de emissão por volta de 1,5 μm em vidros dopados com íons érbio e, conseqüentemente melhorar as emissões na região do infravermelho é possível incorporar íons itérbio (Yb^{3+}) em sua composição química. A sensibilização com íons itérbio resulta em sistemas ativos dopados com íons érbio e itérbio, cujos respectivos níveis energéticos simplificados encontram-se esquematizados na FIGURA 2.1. A excitação com uma fonte em 980 nm fornece a inversão populacional dos elétrons nos níveis excitados do íon érbio, este fenômeno é alcançado através do bombeamento direto do material e está baseado no mecanismo ressonante de transferência de energia (AUZEL, 2004) do íon itérbio para o íon érbio. Através do bombeamento em 980 nm do vidro contendo íons TRs, haverá a absorção da radiação por meio do nível energético $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons itérbio. Após um certo tempo, haverá a transferência da energia destes fótons para o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ do íon érbio, que conseqüentemente decai não-radiativamente para o nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ do íon érbio, que em seguida decai radiativamente do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, emitindo radiação eletromagnética com comprimento de onda centrado em 1.5 μm .

A dopagem com íons itérbio torna o sistema particularmente interessante para aplicações em dispositivos cada vez mais compactos, uma vez que a seção de choque dos íons itérbio em 980 nm é muito maior que a dos íons érbio (AUZEL, 2004) e, portanto, adicionando íons itérbio ao sistema que já contém íons érbio, é fornecido o aumento na eficiência de absorção da radiação de bombeio sem mudar a concentração dos íons érbio, o qual pode ser independentemente otimizado.

Para alcançar um processo de transferência de energia eficiente dos íons itérbio para o érbio, a energia contrária (dos íons érbio para os íons itérbio), necessita ser minimizada pelo rápido decaimento não radiativo de múltiplos fônons, a partir do nível de bombeamento do érbio $^4I_{11/2}$ para o nível metaestável $^4I_{13/2}$.

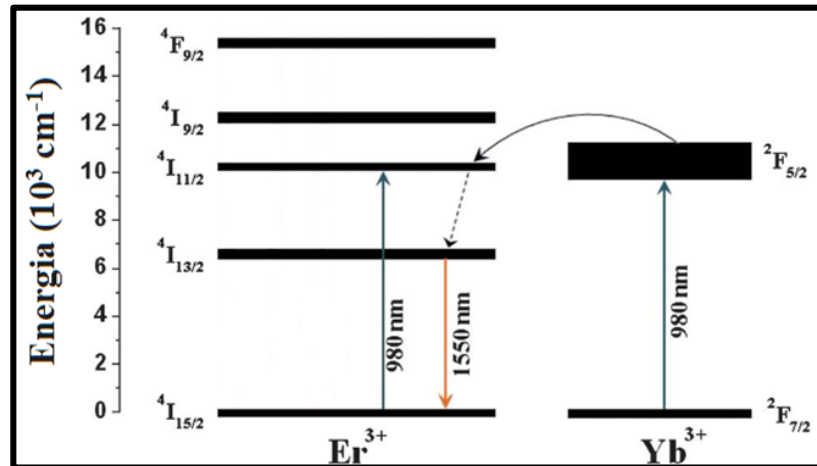


FIGURA 2.1 - Diagrama de níveis de energia para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e a transferência de energia dos íons Yb^{3+} para o íon Er^{3+} e a consequente emissão em 1550 nm. Figura adaptada de MANZANI, et al., 2012.

Dentre as possíveis aplicações dos materiais dopados com íons érbio e itérbio para as emissões na região do visível, oriundos dos processos de conversão ascendente de energia, estão a produção de diodos emissores de luz (*LEDs*), lasers planos para dispositivos de telecomunicação, *displays* tridimensionais, chaveamento óptico, entre outros (FLOREA e WINICK, 2003).

Para guias de onda amplificadores contendo érbio (*erbium doped waveguide amplifiers* – EDWA) e ambos os íons érbio e itérbio (*erbium-ytterbium doped waveguide amplifier* – EYDWA), o processo de conversão ascendente de energia não é desejável, uma vez que ele reduz significativamente a população do primeiro nível excitado dos íons Er^{3+} ($^4I_{13/2}$) para uma determinada potência de bombeamento (KIK e POLMAN, 1998).

2.3.1 – Geração de luz na região do visível (*up-conversion*)

Embora grande parte dos resultados desta tese seja dedicado ao estudo das emissões de íons terras raras na região espectral do infravermelho (IV), a geração de luz visível também foi estudada por ser de grande interesse para aplicações em medicina, biologia, armazenamento e processamento de dados, *displays*, telas fluorescentes, entre outros. Os processos mais comumente utilizados para se observar uma emissão na região do visível são: excitação direta com fontes de bombeio no azul e ultravioleta (UV), a utilização de nanopartículas de semicondutores, tal como o GaN, a geração de segundo harmônico e a conversão ascendente de energia ou “*up-conversion*”.

Dentre todos os processos de geração de luz na região do visível, o processo de *up-conversion* é o mais vantajoso, pois através do mesmo é possível converter luz na região do infravermelho em luz no visível (PECORARO, 1999), utilizando eficientes lasers de diodo comercialmente disponíveis com alta potência e baixo custo. Os principais mecanismos envolvidos no processo de *up-conversion* são as absorções de estado excitado (AEE) (BLOEMBERGEN, 1959) e a transferência de energia (TE) (AUZEL, 2004). A seguir será apresentado uma breve descrição destes mecanismos.

2.3.1.1 – Absorção do estado excitado (AEE)

O mecanismo de AEE foi proposto por (BLOEMBERGEN, 1959) com a ideia de se construir um contador de fótons de estado sólido no infravermelho. Desde então, inúmeros trabalhos utilizando este mecanismo, o qual é baseado na múltipla absorção de fótons por um mesmo íon para gerar *up-conversion*, tem sido usado. A FIGURA 2.2 apresenta um diagrama esquemático de níveis de energia

envolvidos na AEE. Primeiramente, se um fluxo de fótons Φ_1 estiver em ressonância com a transição entre o estado fundamental 1 e o estado excitado 2, alguns íons serão excitados a esse último. Havendo uma população suficiente no estado excitado, fótons incidentes em ressonância com a transição $2 \rightarrow 3$ (Φ_2) podem ser absorvidos e uma emissão de mais alta energia, a partir do estado 3, é observada. Estas absorções são normalmente devidas às transições eletrônicas puras, mas também podem ser assistidas por fônons. No esquema da FIGURA 2.2, R_1 e R_2 são as taxas de bombeio a partir do nível 1 e 2, respectivamente, e são dadas por $R = \frac{I\sigma}{h\nu}$ em que I é a intensidade e $\bar{\nu}$ é o número de onda dos fótons de bombeio e σ é a seção de choque de absorção. Como a AEE é um processo de um único íon, a mesma independe da concentração de íons absorvedores no material e sob bombeio contínuo, a fluorescência *anti-Stokes* (a partir do nível 3) é proporcional ao produto $\Phi_1\Phi_2$ dos fótons incidentes, desde que não haja saturação do nível 2. No caso particular em que as transições $1 \rightarrow 2$ e $2 \rightarrow 3$ têm a mesma separação de energia, somente um comprimento de onda de excitação é necessário e a fluorescência será proporcional a Φ^2 ou Φ^n para o caso em que n absorções ocorram (JOUBERT, 1999).

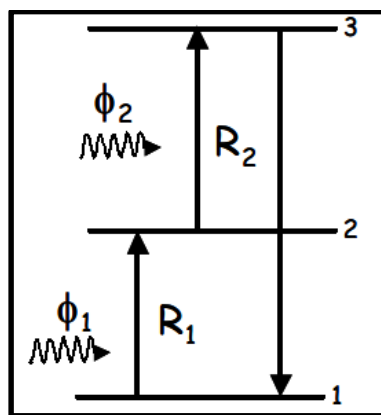


FIGURA 2.2 - Diagrama esquemático para o mecanismo AEE. Imagem reproduzida de CAMARGO, 2003.

Embora a AEE possa ser um eficiente mecanismo de bombeio de *up-conversion*, a necessidade de ressonância do fóton de bombeio com mais de uma transição eletrônica sugere que na maioria dos íons terras raras mais de uma fonte de bombeio é necessária. Esta desvantagem é compensada quando a diferença em energia é suprida por absorção ou emissão de fônons (como discutido anteriormente), ou quando as transições são alargadas por não homogeneidades como no caso de materiais não cristalinos.

2.3.1.2 – Transferência de energia (TE)

A transferência de energia direta ocorre entre os íons doadores (D), tal como os íons Yb^{3+} e os íons aceitadores (A) Er^{3+} . Os mecanismos envolvidos podem ser diversos, para esse estudo iremos abordar apenas 4 delas: radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada, conforme descritas na FIGURA 2.3.

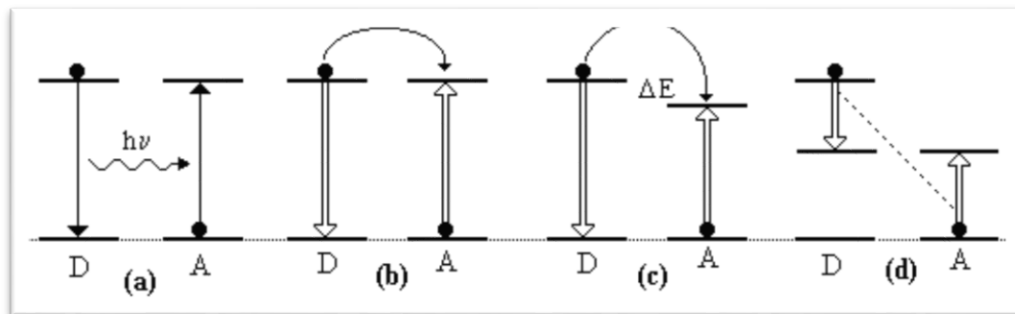


FIGURA 2.3 - Representação esquemática dos quatro processos de transferência de energia direta de um íon doador (D) excitado para um íon aceitador (A) no estado fundamental: (a) radiativa ressonante, (b) não radiativa ressonante, (c) não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada. Figura adaptada de AUZEL, 2004.

(a) **Radiativa ressonante:** ocorre quando o doador emite uma radiação (fóton) que é proveniente do aceitador.

(b) *Não radiativa ressonante*: ocorre por meio de uma interação multipolar entre os níveis do doador e aceitador sem envolver a emissão de fótons.

(c) *Não radiativa assistida por fônons*: ocorre por meio de uma interação eletromagnética, com a necessidade da assistência de fônons da rede para absorver o excesso (ou fornecer a falta) da energia transferida do doador para o aceitador.

(d) *Relaxação cruzada*: conhecida como transferência de energia entre os níveis intermediários, ocorre quando a energia de excitação do doador é parcialmente transferida para o aceitador deixando os íons em estados excitados intermediários.

2.4 – Guias de onda

Guias de onda são estruturas que permitem a propagação de ondas eletromagnéticas em diferentes regiões do espectro. Estes guias podem ser formados por diferentes materiais, geometrias, formas e dimensões (MARCATILLI, 1969). Para um entendimento mais aprofundado a respeito da propagação de ondas eletromagnéticas, tal como a luz, em guias de onda, necessitamos utilizar a resolução das equações de Maxwell, aplicadas à geometria dos guias de onda. A apresentação de todas as deduções das equações de Maxwell para a propagação da luz em guias de onda não é o escopo principal desta tese de doutorado. De qualquer forma, diversas referências a respeito deste assunto, podem ser encontradas na literatura (OKAMOTO, 2006; SNYDER e LOVE, 1983; ADAMS, 1981).

Diferentes tipos de guias de onda, os quais estão baseados em diferentes estruturas podem ser encontrados na literatura (SNYDER e LOVE, 1983). Por exemplo, os guias do tipo “*slab*”, são estruturas ideais, composta por camadas adjacentes que apresentam diferentes espessuras e índices de refração. Estes guias

também são mais conhecidos como guias de onda planares (SILVA, 2013). Essa estrutura apresenta uma elevada simetria com relação ao eixo de propagação (eixo z) e a um dos eixos transversais ao eixo de propagação. Neste guia específico, o perfil de índices varia apenas ao longo de uma direção (eixo x , neste caso). A grande simplicidade das estruturas do tipo “slab” é de extrema utilidade para o modelamento do comportamento dos guias de onda.

Guias de onda planares do tipo “step index” convencional (ADAMS, 1981), apresentado na FIGURA 2.4 (a), demonstram uma camada com índice de refração maior adjacente às camadas de índice de refração menor. É no interior desta camada, com maior índice de refração (núcleo), que a luz se propaga.

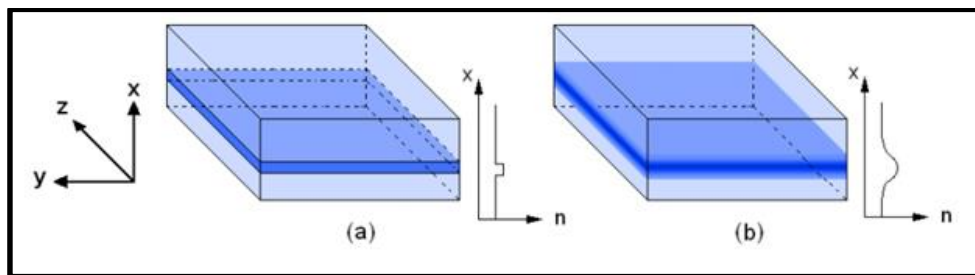


FIGURA 2.4 - Ilustração das configurações utilizadas para o confinamento de luz em guias de onda. Confinamento do eixo x : guias “slab” do tipo “step index” (a) e índice gradual (b). Figura adaptada de CACHO, 2010.

Para os guias do tipo gradual, o índice de refração varia gradualmente de um valor maior na região do núcleo, para valores menores, na direção externa ao mesmo.

Além dos dois tipos de guias de onda demonstrados na FIGURA 2.4, diversos outros tipos de guias de onda já foram propostos e estudados (LI KAM WA et al., 1985; GUO et al., 2011). Dentre as possíveis diferentes estruturas, podemos mencionar os guias de onda tipo pedestal (LITTLE, 2000; CHENG et al., 2011; BEGOU et al. 2008; CHAUDHARI et al. 1995), guias de onda do tipo “rib” cujo

núcleo é parcialmente corroído com intuito de definir as paredes laterais, para minimizar as perdas quando a luz é confinada no interior do guia (SILVA et al., 2014), entre outros.

O material, bem como a geometria empregada na fabricação do guia de onda irão determinar como as ondas eletromagnéticas serão confinadas e, conseqüentemente, guiadas ao longo de todo o guia. Os denominados modos guiados correspondem as ondas eletromagnéticas que podem se propagar ao longo de um guia sem atenuações (considerando que idealmente o guia seja perfeito, ou seja, não apresente perdas).

A propagação eletromagnética ao longo de um guia de onda óptico é exatamente descrita pela resolução das equações de Maxwell. Entretanto, é muito bem conhecido que a geometria óptica clássica fornece uma descrição aproximada da propagação da luz no interior de um guia, e esta representação é conhecida como óptica de “padrão de raios”, esquematizada na FIGURA 2.5 (OKAMOTO, 2006; SNYDER e LOVE, 1983).

Assim, podemos considerar a radiação eletromagnética como ondas planas que se propagam no núcleo do guia de onda em diferentes caminhos que formam, o chamado “zig-zag” nas interfaces entre as regiões do núcleo (interior) e casca (cobertura), devido a reflexão interna total (RIT) presente, no qual está baseado o guiamento. A FIGURA 2.5 ilustra melhor dois diferentes modos que estão se propagando no interior de um guia, na qual é utilizada a abordagem da óptica de “padrão de raios”.

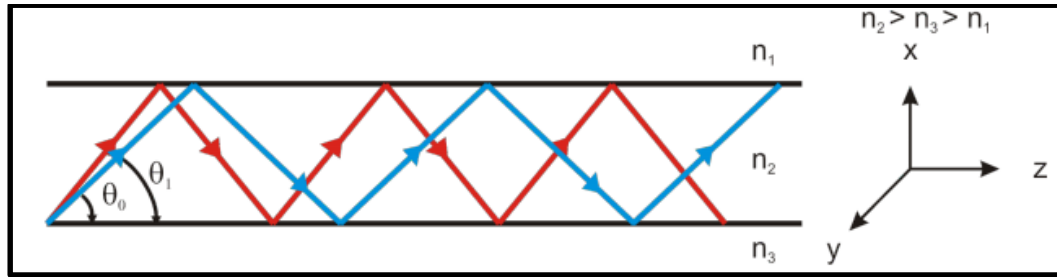


FIGURA 2.5 - “Padrão de raios ópticos” em um guia de onda planar, no qual apresenta diversos modos (multimodo). Figura adaptada de SILVA, 2013.

O número de modos guiados no interior de um guia de onda depende do contraste de índice de refração do guia de onda, bem como de sua geometria e comprimento de onda da luz empregado (OKAMOTO, 2006). Se houver somente a propagação de um modo guiado, diz-se que o guia de onda é *monomodo*. Se mais de um modo guiado estiver presente em um mesmo guia, este então é denominado como *multimodo*. Cada um dos modos guiados apresenta distinta constante de propagação e distribuição de intensidade de campo.

2.4.1 – Perdas ópticas

No processo de propagação da luz no interior de um guia de onda, observa-se que a sua amplitude relativa diminui ao longo da extensão do guia. Esta perda está associada a algumas características intrínsecas aos guias de onda e podem estar relacionadas com o material e o processo de fabricação empregado na sua obtenção. As diferentes contribuições para a atenuação óptica nos guias de onda serão apresentadas a seguir:

2.4.1.1 – Perdas por inserção

Um guia de onda com qualidade óptica razoável é facilmente identificado pela inspeção utilizando um microscópio óptico e uma fonte laser diodo

operando na região do visível. A fonte laser pode ser acoplada utilizando-se uma lente objetiva ou fibra óptica cuidadosamente acoplada a face de entrada da amostra, afim de testar qualitativamente suas características de guiamento, decorrente do caminho criado pelo laser de fs. Se não há um espalhamento suficientemente alto, devido a formação de centros de cor ou pontos de cristalização induzidos pelo laser, o guiamento pode ser confirmado pela observação da luz guiada projetada a partir da face de saída do guia de onda em uma tela, assim como mostra a FIGURA 2.7. O ponto central e os anéis de interferências concêntricos, demonstram que o filamento criado pelo laser está guiando a luz. As perdas por inserção e os perfis de modo de um guia de onda podem ser medidos em diferentes comprimentos de onda compreendidos dentro da faixa espectral do visível até a região do infravermelho. Na prática a luz visível é usada como um ponto de partida para o alinhamento e posteriormente, troca-se a fonte de luz para a caracterização dentro dos comprimentos de onda situados nas bandas de transmissão de dados das telecomunicações, que estão compreendidas entre 1250 e 1600 nm (EATON-1 et al., 2012).

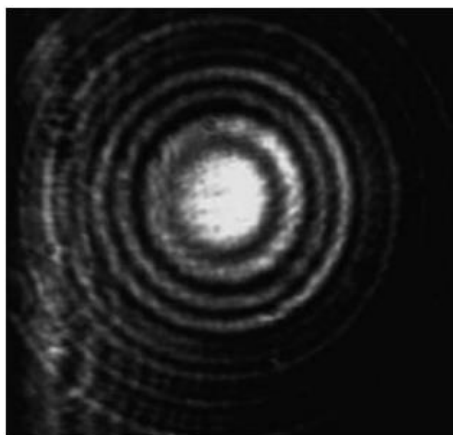


FIGURA 2.6 - Distribuição da intensidade em campo distante, a luz é oriunda da face de saída do guia de onda, para isso utilizou-se luz com comprimento de onda em 633 nm. Figura adaptada de EATON-1 et al., 2012.

Este método oferece baixas perdas por propagação somente se o diâmetro do modo do guia gravado com laser combinar ao modo da fibra de modo único (MFD = 10,5 μm) acopladas as faces de entrada e saída. As fibras situadas nas faces de entrada e saída do guia de onda podem ser manipuladas, independentemente com alta resolução (abaixo de microns) através de posicionadores de múltiplos eixos, enquanto observa-se através de uma vista superior, com uso de um microscópio óptico.

Tipicamente, um laser monocromático situado em 1550 nm é usado para as medidas de perdas por inserção. Porém, fontes de banda larga, tal como amplificadores baseados em fibras dopadas com íons érbio (1520 -1600 nm) ou fontes de múltiplos LEDs (1250 -1700 nm), também podem ser usadas para o acoplamento e sucessivamente medição da dependência das perdas em função do comprimento de onda utilizado (EATON-1 et al., 2012).

2.4.1.2 – Perfil modal e perdas por acoplamento

Para identificar o perfil modal de um guia de onda gravado por um laser de femtossegundo, uma lente objetiva invertida é colocada na face de saída do guia de onda para mostrar e magnificar o modo em uma câmera sensível, tipicamente montada juntamente com um tubo para rejeitar luz proveniente da sala em que a medida está sendo realizada. Para calibrar o espaçamento de pixels e, conseqüentemente, gerar uma referência, pode-se usar uma fibra óptica de modo único. Três diferentes tecnologias de câmeras podem ser utilizadas para as medidas dos perfis modais, são elas: vidicon, CCD e InGaAs (EATON, 2008).

A perda por acoplamento é definida aqui como a perda de potência quando a luz é acoplada a partir da fibra óptica ou vice-versa. Quando fluidos (usados

para facilitar o acoplamento) com índices de refração similares são aplicados no pequeno espaço entre a amostra e a fibra óptica, as reflexões de Fresnel podem ser negligenciadas (EATON-1 et al., 2012). A perda por acoplamento é atribuída a não combinação perfeita entre o perfil modal proveniente do guia de onda e da fibra óptica. As perdas por acoplamento a partir da fibra óptica podem ser reduzidas usando sistema de alinhamento de alta precisão possuindo 6 eixos, bem como pelo uso apropriado de lentes acopladoras (LAPOINTE e KASHYAP, 2014).

2.4.1.3 – Perdas por propagação

As perdas por propagação resultantes dos espalhamentos e absorções podem ser medidas de diversas formas. A técnica mais comumente empregada é aquela onde as perdas por inserção são determinadas para uma série de guias de onda idênticos com diferentes comprimentos. Este pode ser acompanhado pela gravação de guias de onda com condições idênticas em amostras com diferentes comprimentos ou então cortando uma amostra longa em diferentes dimensões. Esta técnica exige longas amostras (maiores que 5 cm) para uma razoável exatidão. Porém, esta pode ser prejudicada devido a variação na qualidade do polimento em ambas as faces.

O método com maior exatidão nas medidas para a determinação das perdas por propagação é a utilização de uma amostra longa, resultando em uma larga contribuição da perda por propagação ao total da perda por inserção. A perda por propagação pode então ser determinada pela divisão da perda por inserção pelo comprimento total do guia de onda, se a perda por acoplamento é relativamente baixa. Então podemos subtrair a perda por acoplamento de ambas as faces e então a perda por propagação pode ser representada pela equação 2.3:

$$\alpha(dB/cm) = \frac{IL - 2CL}{L} \quad (2.3)$$

onde IL representa a perda por inserção, CL a perda por acoplamento e L é comprimento total do guia de onda (EATON-1 et al., 2012).

Para medidas de perdas por propagação, perdas de 0,1 a 1 dB por face podem ser evitadas através de um cuidadoso alinhamento e escolha dos componentes ópticos adequados. Um bom guia de onda não deveria apresentar uma perda por propagação superior a 1 dB/cm, dependendo da aplicação almejada (LAPOINTE e KASHYAP, 2014).

2.4.2 – Técnicas para a fabricação de guias de onda

Diversos métodos podem ser empregados para a obtenção de guias de onda com diferentes formas, geometrias e dimensões. É possível definir as regiões do guia de onda através de técnicas litográficas, ou por escrita direta em um substrato. A seguir, será apresentada uma breve descrição de algumas técnicas utilizadas para a fabricação dos guias de onda, as quais empregam litografia no processo de obtenção. Porém uma abordagem mais ampla foi dada a técnica de escrita direta, uma vez que foi a empregada para a produção dos guias de onda contidos nesta tese.

- **Spin- e Dip-coating** – Ambas as técnicas podem ser empregadas para a deposição de filmes em um substrato. Na técnica de *spin-coating*, o substrato é rotacionado enquanto o líquido é depositado sobre a superfície do substrato. Já no caso da técnica de *dip-coating*, o substrato é mergulhado na solução precursora do filme, posteriormente sendo tratado termicamente (LOU et al., 2000).

- **Sputtering** – Para a geração dos filmes em um substrato, em geral é utilizado um plasma de gás inerte (geralmente Argônio). Os íons positivos, que advém do plasma colidem com um alvo, possuindo a composição desejada. Após a colisão, partículas do alvo são ejetadas e algumas delas se depositam no substrato (TAKADA et al., 1974).
- **Deposição química em fase vapor** – Está baseada na reação química de gases seguida pela deposição dos produtos da reação sobre um substrato, posteriormente passam por processo de litografia óptica e corrosão (SHIOSAKI et al., 1978).
- **Troca iônica** – Este processo é extensivamente utilizado para a geração de guias de onda em substratos vítreos (SAKIDA et al., 2007). Neste método, íons do substrato são substituídos por íons presentes em um banho salino líquido.

2.4.3 – Técnica da escrita direta

Em 1996, o grupo de pesquisa situado no Japão e liderado pelo Prof. Hirao, demonstrou que através da focalização de lasers com pulso de ps e fs, abaixo da superfície de um material transparente, podia se obter uma mudança permanente no valor do índice de refração da região irradiada pelo laser (DAVIS et al., 1996). Devido à natureza não-linear da interação, a absorção está confinada no volume focal do laser, o qual se encontra no interior do material. Através da movimentação da amostra através de um sistema motorizado e computadorizado, obtém-se uma região em que o índice de refração é modificado nas três dimensões, diferentemente das formas litográficas tradicionais, que estão limitadas a fabricação de dispositivos de forma planar.

2.4.3.1 – Interação da matéria com lasers de femtossegundos

Intensidades de pico da ordem de 10 TW/cm^2 podem ser facilmente atingidas por lasers de femtossegundos focalizados, através dos sistemas de lasers comerciais disponíveis atualmente. Estas intensidades resultam em uma altíssima absorção não-linear, permitindo a deposição de energia localizada no interior do monolito. Após diversos picossegundos, os elétrons excitados pela alta energia do laser transferem energia para a rede, levando a uma modificação permanente no interior do material.

Enquanto um modelo físico completo da interação entre o laser e o material não é totalmente elucidado, o processo pode ser simplificado pela subdivisão em três principais passos: (I) A geração inicial de um plasma de elétrons livres, seguido por (II) relaxação energética e, posteriormente, (III) a modificação do material (EATON-2 et al., 2012). Estas etapas serão mais bem discutidas a seguir.

2.4.3.2 – Formação de plasma de elétrons livres

Lasers possuindo duração de pulso da ordem de femtossegundos focalizados, com comprimentos de onda na região do visível ou na região do infravermelho próximo, não possuem energia de fóton suficiente para serem absorvidos linearmente por materiais vítreos. Portanto, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução através de um processo óptico não-linear, conhecido como fotoionização, que é governado pela ionização de diversos fótons e/ou fotoionização por tunelamento, os quais são dependentes da frequência e intensidade do laser (STUART et al., 1996; SCHAFFER et al., 2001). Porém, se a fotoionização não-linear não é o único processo de absorção, a intensidade limiar para a ruptura óptica irá variar grandemente com a energia do

“*band-gap*” do material. Entretanto, devemos considerar que a fotoionização avalanche também está presente, e assim sendo, este processo depende somente da intensidade do laser, e, portanto, existe uma pequena variação na intensidade limiar para que a ruptura óptica ocorra em função da energia do *band-gap* do material (GATTASS e MAZUR, 2008). Devido a esta baixa dependência no limiar da ruptura óptica da energia com a *band-gap*, as microfabricações utilizando lasers de femtossegundos podem ser aplicadas em uma extensa gama de materiais.

2.4.3.2.1 – Fotoionização não-linear

Absorção de diversos fótons ocorre devido a absorção simultânea de múltiplos fótons por um elétron na banda de valência (FIGURA 2.8-a). O número de fótons m necessário para promover a transição o *band-gap* deve satisfazer a equação $m h \nu > E_g$, onde E_g é a energia de *band-gap*, e ν é a frequência da luz. (EATON-2 et al. 2012).

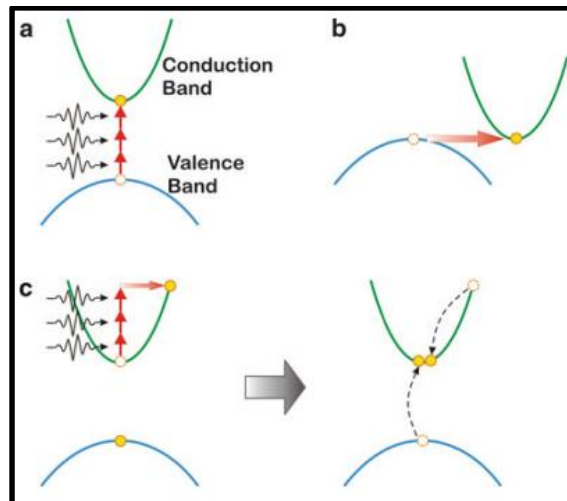


FIGURA 2.7 - Processo de fotoionização não-linear utilizando-se um laser de femtossegundos. (a) Ionização por múltiplos fótons; (b) ionização por tunelamento e; (c) Ionização por avalanche: absorção de cargas livres seguido pela ionização de impacto. Adaptado de AMS et al., 2008.

A ionização de múltiplos fótons é o mecanismo predominante em baixas potências e altas frequências do laser (porém acima daquela que é necessária para a absorção de um único fóton). Por outro lado, em altas potências e baixa frequência do laser, o processo de ionização não-linear via tunelamento é favorecido, tal como ilustrado na FIGURA 2.8-b. O forte campo distorce a estrutura de banda e reduz a barreira de potencial entre as bandas de valência e condução. Transições diretas entre as bandas podem ocorrer via tunelamento quântico do elétron que advém da banda de valência para a banda de condução (EATON-2 et al., 2012).

Assim como demonstrado por (KELDYSH, 1965), os processos de fotoionização por tunelamento quântico e absorção de múltiplos fótons podem ser descritos pela mesma estrutura teórica. A transição entre estes processos é descrita pelo parâmetro de Keldysh:

$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I}} \quad (2.4)$$

onde ω é a frequência do laser, I é a intensidade do laser no foco, m_e é a massa efetiva do elétron, e é a carga fundamental do elétron, c é a velocidade da luz, n é o índice de refração linear e ϵ_0 é a permissividade no espaço livre. Se o valor de γ é muito menor que 1,5, o processo é governado pela ionização de tunelamento. Para valores de γ próximos a 1,5, a fotoionização é uma combinação de tunelamento e ionização por múltiplos fótons. Para a fabricação de guias de onda em materiais dielétricos, tal como os vidros, lasers típicos e as propriedades dos materiais resultam em um valor de γ próximo a 1,0, portanto a ionização não-linear é uma combinação de ambos os processos (SCHAFFER et al., 2001).

2.4.3.3 – *Relaxação e modificação*

É bem aceito que fotoionização não-linear e ionização por avalanche a partir dos pulsos de laser de femtossegundos são responsáveis pela criação de um plasma de elétrons livres (EATON-1 et al., 2012). Entretanto, uma vez que os elétrons transferem suas energias para a rede, os mecanismos físicos para a modificação do material não são totalmente compreendidos. Centenas de trabalhos publicados na literatura citando o trabalho pioneiro de DAVIS et al., 1996, mostram que as mudanças morfológicas observadas podem ser genericamente classificadas em três tipos de mudanças estruturais: (I) para baixas energias a mudança do índice de refração é isotrópica, e governada por um mecanismo de fusão e uma suave mudança no índice de refração é observada (MIURA et al., 1997); (II) já sob energias intermediárias há uma mudança birrefringente do índice de refração e o mecanismo é governado pelas nano redes e a modificação do índice de refração é de forma birrefringente (SUDRIE et al., 1999; SHIMOTSUMA et al. 2003; HNATOVSKY et al. 2005) e (III) altas energias geram espaços vazios e o mecanismo é governado por micro explosões (JUODKAZIS et al. 2006), assim como demonstrada a FIGURA 2.9. O regime de modificação e mudanças morfológicas resultantes não dependem somente dos diversos parâmetros de exposição (energia, duração do pulso, taxa de repetição, comprimento de onda, polarização, distância focal e velocidade de varredura), mas também depende das propriedades do material (*band-gap*, condutividade térmica, índice de refração, entre outros). Entretanto, para sílica fundida, que é o material mais comumente processado para a geração de guias de onda, estas morfologias podem ser geradas pela simples mudança da energia do laser incidente (ITOH et al. 2006).

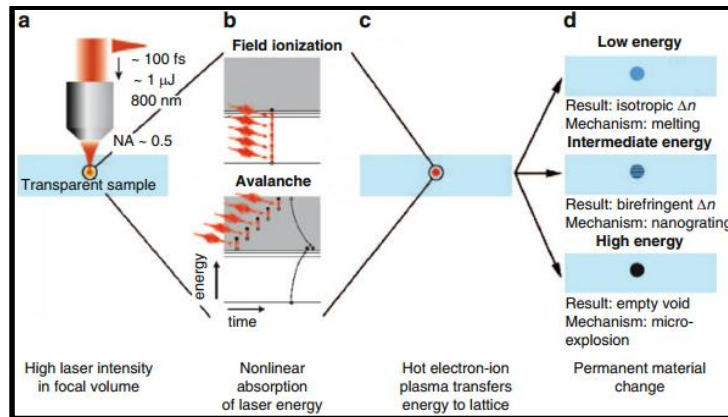


FIGURA 2.8 - Ilustração da interação física dos lasers de femtossegundos focados em sílica fundida. (a) O laser é focalizado abaixo da superfície da amostra, resultando em uma alta intensidade no volume focal. (b) A energia é não-linearmente absorvida e um plasma de elétrons livres é formado pela fotoionização de múltiplos fótons/tunelamento e avalanche de elétrons. (c) O plasma transfere sua energia para a rede em uma escala temporal de 10 picossegundos resultando em uma das três modificações permanentes. (d) Mudança isotrópica do índice de refração sob baixa energia de pulso, nanoestruturas birrefringentes com dimensões abaixo do comprimento de onda aplicado sob moderadas energias e espaços vazios sob alta energia de pulso. Adaptado de ITOH et al. 2006.

Em resumo, quando um laser, com duração de pulso ultracurto é focalizado dentro de um material dielétrico transparente, o pulso viaja através do material até que a intensidade do campo elétrico seja alta suficiente para induzir a formação de um plasma de elétrons livres, através da combinação de absorções de múltiplos fótons, ionização por tunelamento e/ou ionização por avalanche (SCHAFFER et al., 2001). Este plasma então transfere a energia para a rede do material através do acoplamento elétron-fônon. A transferência de energia na forma de calor induz a mudança estrutural observada. Esta modificação se manifesta através da mudança do índice de refração local, e assim esta modificação se torna a ferramenta utilizada para a gravação de guias de onda no interior de materiais dielétricos.

2.4.3.4 – Efeitos dos parâmetros de gravação

É bem conhecido que, pelo menos doze parâmetros do processo influenciam na simetria da seção transversal dos guias (comprimento de onda (SHAH et al., 2005), abertura numérica (EATON et al., 2008), profundidade do foco (EATON et al., 2008; FERRER et al., 2007), polarização do laser (LITTLE et al., 2008; GAWELDA et al., 2008), energia, duração, forma e taxa de repetição do pulso (EATON, 2008, OSELLAME et al., 2006), focalização, velocidade de varredura, direção de translação e frente de onda), desempenham um importante papel na gravação dos guias de onda. Dentre esses parâmetros estão, focalização e direção de varredura que desempenham papéis fundamentais na definição da geometria da seção transversal dos guias de onda, e serão mais bem abordados nas seções que se seguem.

2.4.3.4.1 – Focalização

Efeitos ópticos lineares, tais como dispersão, difração, aberração e efeitos não-lineares, tais como, auto focalização e desfocalização no plasma, influenciam a propagação de pulsos lasers de femtossegundos focados em meios dielétricos, alterando a distribuição de energia no foco do laser e, portanto, flutuações no valor do índice de refração no interior do guia de onda.

2.4.3.4.2 – Direção de varredura

A direção de translação do substrato também desempenha um importante papel na determinação da geometria da seção transversal do guia de onda. Assim como mostrado na FIGURA 2.10 (a), para uma configuração padrão, a amostra pode ser movimentada tanto longitudinalmente ao longo da direção de propagação do feixe laser de gravação quanto na direção transversal.

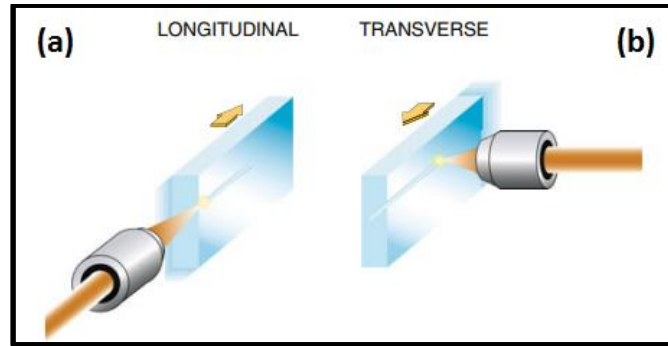


FIGURA 2.9 - Diagramas esquemáticos para (a) gravação longitudinal e (b) transversal. Figurada adaptada de GATASS e MAZUR, 2008.

Na gravação longitudinal, a amostra é movida paralelamente ao eixo do laser incidente. Nesta configuração, o guia de onda resultante possui uma simetria cilíndrica, que é decorrente da simetria transversa do perfil de intensidade Gaussiana do feixe laser. A principal desvantagem da gravação longitudinal é que, o tamanho do guia de onda gravado é limitado pela distância de trabalho das lentes, que para uma lente objetiva típica, com abertura numérica ($NA = 0,4$), é aproximadamente 5 mm. Para solucionar este problema, pesquisadores tem empregado lentes com valores de aberturas numéricas menores ($NA = 0,2$) (YAMADA et al., 2001), necessitando assim lasers com potências mais elevadas para atingir a ruptura óptica.

No esquema de gravação transversal, mostrado na FIGURA 2.10 (b), a amostra é movimentada ortogonalmente relativa ao feixe do laser. A distância de trabalho das lentes objetivas não mais restringe o tamanho do guia de onda e, portanto, estruturas mais longas (dezenas de metros), e, de maior profundidade (alguns milímetros), podem ser produzidas, as quais são desejáveis para diversas aplicações, dentre as quais, podemos citar circuitos ópticos em três dimensões, ressonadores ópticos e emprego em óptica integrada.

Quando um guia de onda está sendo gravado no interior de um material dielétrico utilizando um feixe Gaussiano circular e uma direção de gravação

longitudinal, o tamanho da seção transversal da região modificada (o “núcleo” do guia de onda) está diretamente relacionado ao diâmetro da cintura do feixe, como mostra a equação 2.5. Para guias de onda gravados utilizando-se exatamente o mesmo sistema, conforme feito para a gravação sob translação longitudinal anterior, porém agora utilizando-se uma direção de gravação transversa, o tamanho do núcleo do guia de onda em ambos eixos x ou y são novamente diretamente relacionados ao diâmetro da cintura do feixe focalizado, todavia agora o tamanho do núcleo do guia de onda ao longo do eixo z é diretamente relacionado aos parâmetros da equação 2.5.

$$\text{Diâmetro da cintura do feixe} = 2w_0 = \frac{2f\lambda}{\pi w(f)} \sim \frac{2\lambda}{NA\pi} \quad (2.5)$$

$$b = 2R = \frac{2\pi n w_0^2}{\lambda} \quad (2.6)$$

onde, w_0 é o raio da cintura do feixe, $w(f)$ é o raio do feixe nas lentes, f é a distância focal da lente usada para focar o feixe, λ é o comprimento de onda da luz no espaço livre, n é o índice de refração do substrato, NA é a abertura numérica da focalização, b é o parâmetro confocal e R é a extensão Rayleigh do foco.

Uma análise das equações 2.5 e 2.6 revela que guias de onda gravados em regimes de pulso único utilizando direção de gravação transversa exibe um alto grau de assimetria, a menos que o diâmetro da cintura do feixe esteja próximo a $\lambda/n\pi$. Tal pequeníssimo tamanho de ponto pode ser criado somente utilizando uma lente com abertura numérica muito próximo a n .

A principal desvantagem de guias de onda fabricados pelo método transversal é que a seção transversal dos guias de onda é assimétrica devido a razão entre z_0 ($1/2$ da profundidade do foco) e ω_0 ($1/2$ do tamanho do ponto focal): $z_0/\omega_0 = n/NA$, onde n é o índice de refração e NA é a abertura numérica. Em geral, os guias

de onda são fabricados em vidros possuindo $n = 1,5$ com abertura numérica típica entre 0,25 e 0,85, portanto a assimetria do volume focal n/NA varia entre 6,0 e 1,8. Para os guias de onda inscritos nesta tese a razão z_0/ω_0 é de 3,1. Esta assimetria resulta em guias de onda com seção transversal com formatos elípticos e, conseqüentemente, os modos também são elípticos, o qual é pobremente acoplado a uma fibra óptica padrão (EATON-2 et al., 2012).

2.4.3.4.3 – Técnicas para o controle da seção transversal

Existem diversas técnicas conhecidas para alterar o formato da seção transversal dos guias de onda, dentre elas podemos citar, reformulação do foco astigmático (OSELLAME et al., 2003), reformulação do foco via fenda (AMS et al., 2005), focalização astigmática utilizando-se lentes cilíndricas (OSELLAME et al., 2003), óptica ativa (THOMSON et al. 2008), e técnica de múltiplas varreduras (NASU et al., 2005). Cada uma destas técnicas envolve a manipulação do feixe laser de gravação de alguma maneira afim de controlar a seção transversal.

A seguir daremos maior ênfase a técnica de reformulação do foco utilizando uma fenda, a qual foi utilizada nesta tese com o intuito de melhorar a seção transversal dos guias de onda.

2.4.3.4.4 – Técnica de reformulação do foco via fenda

A ideia básica por trás da técnica de reformulação do feixe é de que a cintura do feixe laser em cada eixo (x e y) é diretamente dependente da abertura numérica da focalização no eixo, o qual é definido pela equação 2.5. A abertura numérica se torna dependente de ambos parâmetros, distância focal da lente de focalização e o diâmetro do feixe na lente de focalização. A técnica de reformulação

do foco via fenda opera pela aplicação direta de uma fenda em frente desta lente de focalização. A fenda é orientada ao longo da direção de translação da amostra para reduzir a abertura numérica da focalização no plano perpendicular ao eixo do guia de onda. Assim, a fenda controla a razão da cintura do feixe, fornecendo a simetria desejada ao guia de onda. Diferentemente da técnica de reformulação do foco astigmático, a técnica de reformulação do foco com fenda permite que a razão da cintura do feixe seja controlada. Assim sendo, pode ser demonstrado que a condição para a região focal com distribuição simétrica de energia, quando visto ao longo da direção de translação da amostra, é governada pela equação 2.7:

$$\frac{W_y}{W_x} = \frac{NA}{n} \sqrt{\frac{\ln 2}{3}}, \text{ se } W_x > 3W_y \quad (2.7)$$

onde, W_y e W_x são as larguras da fenda e feixe laser não aberto, respectivamente, e $NA \sim \frac{f}{W_x}$ onde f é a distância focal da lente de focalização e n é o índice de refração do substrato (THOMSON et al., 2012).

A FIGURA 2.11 mostra a evolução do feixe modelado e a distribuição energética espacial para dois feixes focalizados, cada um se propagando em um vidro com índice de refração igual 1,54. As simulações mostradas na FIGURA 2.11 (a) e (b) se referem a um feixe Gaussiano com largura $1/e^2$ ($W_x/2$) de aproximadamente 2,2 mm, focalizado com uma lente objetiva possuindo $NA = 0,46$. As simulações mostradas na FIGURA 2.11 (c) e (d) aplicam-se para o mesmo feixe Gaussiano e lentes, porém com uma fenda de 500 μm , alinhada ao longo do eixo x , colocada em frente a lente objetiva. A fenda com largura de 500 μm está próximo a 630 μm , valor necessário, de acordo com a equação 2,6, para criar a distribuição simétrica de energia. Assim como demonstrado na FIGURA 2.11, o uso de uma fenda cria uma

distribuição energética mais simétrica quando vista a região focal ao longo do eixo x .

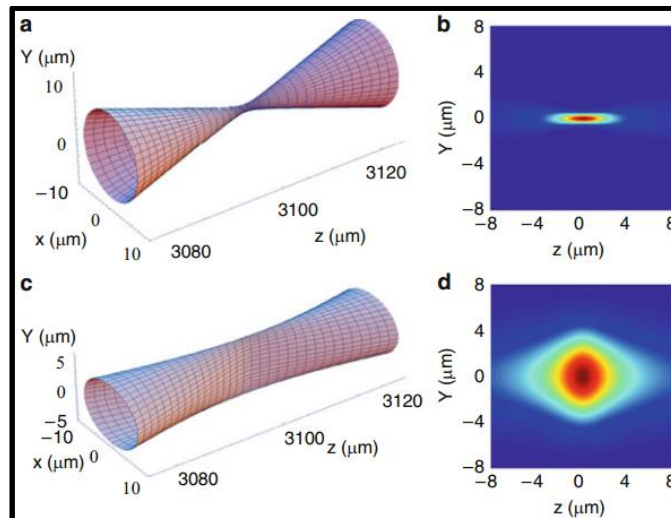


FIGURA 2.10 - (a) Evolução do feixe próximo ao foco, sem fenda, (b) distribuição energética no plano YZ, sem fenda, (c) evolução do feixe próximo ao foco, utilizando a fenda, (d) distribuição energética no plano YZ, utilizando uma fenda de 500 μm orientado ao longo do eixo x . Figurada adaptada de AMS et al., 2005.

AMS et al., 2005 aplicaram a técnica de reformulação do foco via fenda de forma extremamente satisfatória para a gravação de um guia de onda simétrico no interior de um vidro à base de fosfato. A FIGURA 2.12 mostra a vista superior e as seções de corte das duas estruturas gravadas no vidro fosfato. O sistema de gravação é composto por um laser Ti:Safira emitindo pulsos de 120 fs situado em 800 nm sob uma taxa de repetição de 1 kHz. A estrutura mostrada na FIGURA 2.12 (a) foi gravada sem a utilização de uma fenda. A estrutura mostrada na FIGURA 2.12 (b) foi gravada utilizando-se uma fenda de 500 μm colocada antes da lente de focalização. É evidente na FIGURA 2.12, que a técnica de reformulação do foco com fenda permite a gravação de estruturas com uma seção transversal possuindo alta simetria circular. (AMS et al., 2005) reportaram um guiamento de alta qualidade para ambos os comprimentos de onda 633 e 1550 nm para a estrutura gravada com a utilização da fenda, porém nenhum guiamento foi observado sem a utilização da

fenda. Esta simples observação confirma a necessidade de controlar a seção transversal de estruturas gravadas no interior de materiais dielétricos.

Devido a simplicidade e natureza intuitiva desta técnica, esta foi utilizada para confecção dos guias de onda, presentes nesta tese. Esta técnica tem sido aplicada com muito sucesso para diferentes materiais incluindo polimetilmetacrilato (PMMA) (SOWA et al., 2005), vidros de sílica (THOMSON et al., 2007), vidros boratos de bismuto (YANG et al., 2008). Mais recentemente tem sido aplicada em vidros fosfatos dopados com íons érbio e itérbio (MARSHALL et al., 2008), para a fabricação de lasers de estado sólido e amplificadores ópticos na região de telecomunicações (OSELLAME et al., 2006).

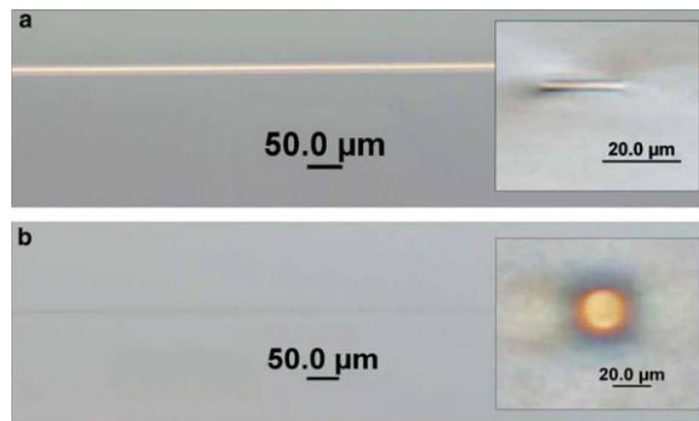


FIGURA 2.11 - Vista superior e seção transversal de duas estruturas gravadas no interior de vidro fosfato, (a) sem a utilização de uma fenda, e (b) com a utilização de uma fenda de 500 μm, colocada em frente da lente de focalização. Figura adaptada de AMS et al., 2005.

2.4.4 – Guias de onda dopados com érbio

Guias de onda contendo íons érbio em sua composição química demonstram atualmente um grande interesse tecnológico e científico, devido a sua extensa gama de aplicações em diferentes campos da ciência, dentre as quais aplicações, podemos citar a possibilidade da confecção de materiais que podem ser

utilizados como meio de ganho em amplificadores ópticos (SUBRAMANIAN et al., 2012; KIK e POLMAN, 1998). Outras aplicações para estes materiais incluem sensores de temperatura (CAI, 2003) e lasers para medicina (DICK et al., 2002). Em geral, os íons érbios são incorporados aos materiais na forma trivalente (Er^{3+}).

É cada vez mais crescente a necessidade de aumentar a capacidade de transmissão de dados e, portanto, um aumento no interesse pela produção de novos materiais que atuem como meio de ganho em amplificadores ópticos nas janelas de transmissão nas regiões de telecomunicação. Do ponto de vista da amplificação óptica, a emissão em $1,5 \mu\text{m}$ é a mais interessante, uma vez que demonstra a possibilidade de aplicações na terceira janela de telecomunicações, pois os vidros à base de sílica (SiO_2) apresentam as menores perdas neste respectivo comprimento de onda. Assim sendo, materiais contendo íons érbio em sua composição química, possuem a possibilidade de amplificar o sinal em $1,5 \mu\text{m}$, através da cooperação com íons itérbio, quando excitado por uma fonte laser situada em 980 nm . Os materiais mais comumente utilizados para estas aplicações são os vidros à base de sílica e fosfatos (DESURVIRE et al., 2011).

2.4.4.1 – Ganho óptico

O coeficiente de ganho óptico, g , para um amplificador é diretamente proporcional ao grau de inversão de população dos níveis energéticos dos íons érbio e pode ser representado por:

$$g = C(N_2 - N_1) \quad (2.8)$$

onde, N_2 é o número de íons no estado excitado (${}^4\text{I}_{13/2}$), N_1 é o número de íons no nível de energia fundamental (${}^4\text{I}_{15/2}$) e C é uma constante que representa a probabilidade de a transição ocorrer (SILVA, 2013). Portanto, a quantidade CN_1

representa a possibilidade de transições para o nível excitado relacionadas à absorção. Para obter o ganho, o sistema deve ser “bombeado” para fazer com que N_2 seja maior que N_1 . A potência óptica gerada (P_{est}) por esta emissão estimulada é governada por:

$$P_{est} = P'_{21} N_2 I_f \quad (2.9)$$

onde, P'_{21} é a probabilidade de ocorrer emissão estimulada e I_f é a intensidade ou densidade de fótons, correspondente à diferença entre as energias do estado excitado e fundamental.

É necessário também levar em consideração a potência óptica gerada devido à amplificação de emissão espontânea (P_{ASE}), que não se enquadra no sinal desejado, a qual é governada por:

$$P_{ASE} = P_{21} N_2 \quad (2.10)$$

onde, P_{21} é a probabilidade de ocorrer uma emissão espontânea. Geralmente, é necessário considerar a potência perdida por reabsorção (P_{abs}), dada por:

$$P_{abs} = P_{12} N_1 \quad (2.11)$$

onde, P_{12} é a probabilidade de ocorrer reabsorção. Contudo, o ganho óptico efetivo G_{ef} pode ser expresso por:

$$G_{ef} = \frac{P_{est} - P_{abs} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.12)$$

onde, P_{sinal} é a potência do sinal de entrada, o qual se deseja amplificar. Contudo, para um alto grau de inversão de população, $N_2 \gg N_1$, a absorção pode ser desprezada. Portanto, a expressão simplificada do ganho efetivo é governada por:

$$G_{op} = \frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \quad (2.13)$$

De acordo com (SILVA, 2013) o ganho é normalmente expresso em decibéis (dB), e, portanto, temos que:

$$G_{op} = 10 \times \log \left(\frac{P_{est} - P_{ASE}}{P_{sinal}} \right) \quad (2.14)$$

2.4.4.2 – Amplificadores ópticos

Amplificadores à base de materiais dopados com íons Er^{3+} são bem conhecidos desde meados da década de 60 e tem sido extensivamente utilizado como meio de ganho em sistemas de telecomunicação (JONES JR, 1988), uma vez que os níveis de energia dos íons érbio possibilitam um bombeamento conveniente com lasers situados próximo a 980 nm ou 1480 nm e assim sendo, o máximo de emissão estimulada está situado em torno de 1,53 μm , a qual coincide com a terceira janela de transmissão óptica. A FIGURA 2.13 demonstra os níveis de energia dos íons érbio envolvidos no processo de amplificação óptica.

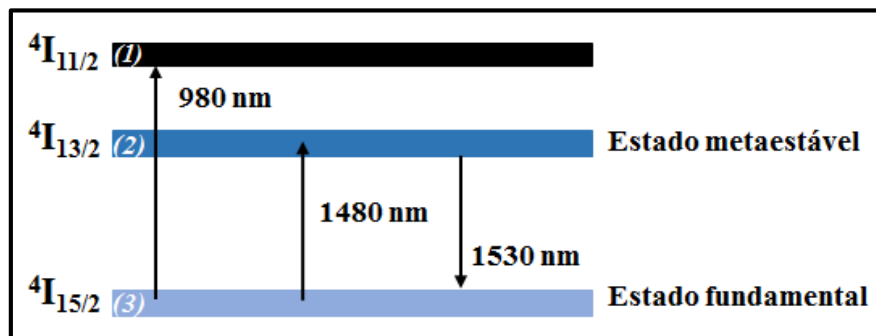


FIGURA 2.12 - Níveis de energia do íon érbio e as transições eletrônicas relacionadas às aplicações na amplificação do sinal óptico.

Normalmente uma fonte laser situada em 980 nm é empregada afim de excitar os elétrons do nível fundamental (${}^4I_{15/2}$) (1) para o nível excitado ${}^4I_{11/2}$ (3). Geralmente, o tempo de vida do nível energético ${}^4I_{11/2}$ tem uma duração temporal muito curta, na ordem de 1 μ s. Assim sendo, os elétrons sofrem um decaimento do nível ${}^4I_{11/2}$ para o nível ${}^4I_{13/2}$ (2), cujo tempo de vida pode chegar a alguns milissegundos, dependendo da matriz empregada (SILVA, 2013). Esta maior duração temporal dos elétrons neste nível permite que ocorra a inversão de população. Portanto, há a possibilidade que ocorra a emissão estimulada de um fóton com energia correspondente à diferença energética dos estados ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$. Estes fótons corresponderão ao sinal ao qual se deseja amplificar. Os amplificadores ópticos podem abranger uma extensa gama de comprimentos de onda (1520 – 1600 nm), devido as larguras das bandas relacionadas aos níveis fundamental e excitado (DELLA VALLE et al., 2005).

2.4.4.3 – Propriedades de um amplificador óptico dopado com érbio

A aplicabilidade de um determinado material como meio de ganho em um amplificador óptico depende de diferentes e diversos fatores (SILVA, 2013); o principal deles é que o ganho seja suficientemente alto para superar as perdas por propagação. A seguir iremos abordar alguns parâmetros que influenciam o desempenho de um amplificador óptico:

- **Concentração de érbio** – intuitivamente podemos pensar que quanto maior a concentração de íons, maior será o ganho. Porém, é conhecido que há um limite para a dopagem do material, uma vez que existe a possibilidade de formação de pares ou *clusters* de érbio, os quais não irão contribuir para o processo de emissão radiativo (PAN et al., 1995).

- **Seções de choque de emissão e absorção** – A seção de choque está diretamente ligada a eficiência do bombeamento óptico, enquanto que a seção de choque é uma medida da probabilidade de ocorrer emissão estimulada. (SANDOE et al., 1972).
- **Tempos de vida radiativos e não radiativos** – O tempo de vida de um elétron no estado excitado é inversamente proporcional a taxa de emissão espontânea. Este é um dos parâmetros mais importantes, e em geral altos valores de tempo de vida são desejáveis para que a inversão populacional seja mantida (SILVA, 2013; FENG et al., 2001).
- **Interações íon-íon** – As interações íon-íon ocorrem por vários processos, limitando o ganho e em geral ocorrem em materiais altamente dopados. Nestes casos, pode-se observar o chamado “*quenching*” da luminescência e dissipação de energia. O processo de conversão ascendente de energia, por exemplo, não é benéfico para um amplificador óptico operando no infravermelho, já que pelo menos um fóton é perdido no processo. A eficiência das interações entre íons é dependente da composição do material que o hospeda e também o processo de fabricação (SHIN et al., 1996).

3 – OBJETIVOS

- Preparação e caracterização óptica, térmica e estrutural de vidros compreendidos no sistema binário $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG);
- Análise da incorporação dos íons terras-raras no sistema vítreo SG e as emissões na região do infravermelho e na região do visível;
- Realizar a gravação de canais ópticos no interior das amostras dopadas com íons terras-raras, utilizando lasers de femtossegundos para amplificação óptica;
- Caracterizações passivas e ativas dos canais ópticos gravados;

4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção iremos abordar os aspectos experimentais utilizados para a produção e caracterização dos vidros não dopados e dopados com íons terras raras para o sistema SG. Também serão descritas as condições experimentais usadas na preparação dos guias de onda, bem como das técnicas usadas para a caracterização dos mesmos.

4.1 – Sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG).

4.1.1 – Síntese das amostras vítreas não dopadas

As amostras na forma de monolitos foram preparadas a partir dos óxidos GeO_2 (Alfa Aesar 99,999%), e do SbPO_4 . O ortofosfato de antimônio (SbPO_4) foi sintetizado no laboratório e o procedimento para sua síntese foi descrito anteriormente por NALIN et al., 2002. Depois de calculada as quantidades estequiométricas para cada composição vítrea, respeitando a seguinte relação $(100-x)\text{SbPO}_4\text{-}x\text{GeO}_2$, para $x= 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 (% em mol), os precursores foram pesados, misturados e macerados com o auxílio de um almofariz de ágata. Posteriormente, os reagentes foram colocados em um cadinho de platina e levados ao forno para fusão a uma temperatura entre 1100 e 1200 °C, dependendo da concentração de GeO_2 introduzida, posteriormente, o material fundido foi vertido em um molde de aço-inox pré-aquecido a 360 °C, porém somente as amostras no intervalo de concentração de GeO_2 entre 30 e 70% foram obtidas na forma de monólitos, uma vez que a viscosidade das amostras contendo concentrações de GeO_2 superiores a 70 % são muito elevadas, impossibilitando a formação de um monolito sob essas condições de temperatura. As amostras na forma de monolitos foram tratadas durante 2 horas a 360 °C para que ocorra o recozimento, com o intuito de

aliviar as tensões residuais das ligações recém-formadas e melhorar as propriedades mecânicas dos vidros, evitando trincas e rachaduras no monolito. Após o recozimento o forno foi desligado e deixou-se esfriar até atingir a temperatura ambiente. A TABELA 4.1 resume as nomenclaturas das amostras, conforme sua composição química.

TABELA 4.1 - Composições químicas e suas nomenclaturas para o sistema vítreo binário $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$.

Nomenclatura	Composição química em % molar	
	SbPO_4	GeO_2
S7G3	70	30
S6G4	60	40
S5G5	50	50
S4G6	40	60
S3G7	30	70
S2G8	20	80
S1G9	10	90

4.1.2 – Síntese dos vidros dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}

Com base nas características apresentadas por algumas amostras vítreas do sistema SG, tais como, alta estabilidade térmica e largo pico de cristalização, alta transparência na região UV-Vis (acima de 350 nm) e Infravermelho (acima de 3 μm), escolheu-se uma composição química adequada (40 % de SbPO_4 e 60% de GeO_2 – S4G6), para a produção das amostras vítrea contendo diferentes concentrações de íons TRs.. Usando esta amostra – S4G6, foi realizado um estudo para a determinação do máximo de solubilidade dos diferentes íons TRs, incorporáveis nesta amostra em particular.

As amostras na forma de monolitos foram preparadas a partir dos óxidos GeO_2 (Alfa Aesar 99,999%), Er_2O_3 (Sigma-Aldrich 99,99%), Yb_2O_3 (Sigma-Aldrich

99,9%) e do fosfato SbPO_4 . Os vidros foram produzidos de maneira similar a apresentada na seção anterior.

Após o estudo de solubilidade de íons TRs pelo método da tentativa e erro, pode-se concluir que uma incorporação superior a 0.5 % em mol de íons TRs causa uma cristalização visível e evidente por toda a extensão do vidro, portanto, pode-se determinar o máximo de solubilidade dos íons TRs nesta amostra específica. Devido ao máximo de solubilidade ser de apenas 0.5 mol %, devemos contrabalancear as diferentes concentrações de íons érbio e itérbio na amostra, afim de evitar a cristalização e também identificar, qual dentre todas as amostras apresenta a maior intensidade de emissão na região do infravermelho, desejável para a amplificação óptica em 1,5 μm . A TABELA 4.2 mostra a nomenclatura das amostras, e suas respectivas concentrações de íons érbio e itérbio.

TABELA 4.2 - Nomenclatura, concentrações dos íons TRs e razão das concentrações de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nas diferentes amostras do sistema SG.

Nomenclatura	Concentração de íons terras raras		Razão entre as conc. de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$
	Er_2O_3 (mol %)	Yb_2O_3 (mol %)	
SG01Er	0,1	-	-
SG01Er04Yb	0,1	0,4	0,25
SG02Er	0,2	-	-
SG02Er03Yb	0,2	0,3	0,66
SG03Er	0,3	-	-
SG03Er02Yb	0,3	0,2	1,5
SG04Er	0,4	-	-
SG04Er01Yb	0,4	0,1	4,0

4.1.3 – Microfabricação nos vidros do sistema SG dopados com íons TRs

A microfabricação de guias de onda utilizando lasers possuindo duração de pulsos na ordem femtossegundos é rápida e relativamente simples. Um feixe laser com potência sintonizável, uma lente para focalização e um sistema de translação são os três componentes básicos necessários para a gravação, assim como mostrado na FIGURA 4.1 (LAPOINTE e KASHYAP, et al., 2014).

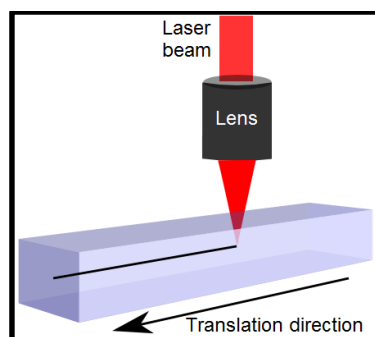


FIGURA 4.1- Esquema para a gravação dos guias de onda, utilizando laser de femtossegundos. Adaptado de LAPOINTE e KASHYAP, et al., 2014.

Diversas variáveis para o feixe laser podem ser controladas, tais como potência, polarização, diâmetro do feixe, formato do foco, entre outros, para a produção de sistemas de gravação automatizados em guias de onda possuindo elevada qualidade óptica. A FIGURA 4.2 mostra o aparato experimental, utilizado para a gravação dos guias de onda presentes nesta tese; o aparato está situado no laboratório FABULAS chefiado pelo Prof. Raman Kashyap e está localizado na *École Polytechnique de Montréal*, Montréal, Canadá, no qual o presente candidato realizou seu doutorado-sanduíche. O laser utilizado para a gravação dos guias de onda, o qual é mostrado na FIGURA 4.2, é um Pharos Altos, centrado em um comprimento de onda igual a 1030 nm, possuindo potência de até 8 W, taxa de repetição entre 1 e 600 kHz e duração de pulso entre 50 e 300 fs. O aparato experimental consiste também de um expensor de feixe, fenda, lâmina de meia onda,

um divisor de feixe, e um medidor de potência. Antes da lente de focalização, diversos aparatos, tais como a lâmina de meia onda, podem ser adicionados ou removidos, afim de controlar a polarização do feixe laser. O sistema é motorizado e automatizado e pode movimentar a amostra nas direções x e y e z , a qual é utilizada para o controle da distância da lente de focalização até amostra. Este sistema é utilizado para minimizar as vibrações transmitidas para a amostra. Todo o aparato experimental está situado sob um pesado bloco de granito, o qual está sob uma mesa óptica pneumática, também utilizada para minimizar as vibrações. Todo o sistema está montado dentro de uma sala limpa com sistema filtrador de ar e pressão positiva para minimizar o acúmulo de poeira.

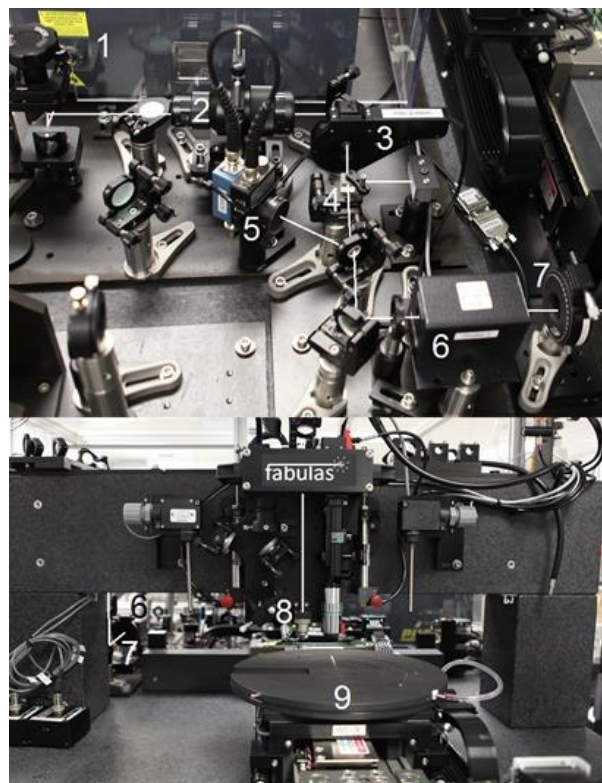


FIGURA 4.2 - O sistema de fabricação dos guias de onda FABULAS. 1 – Laser de femtossegundos. 2 – Expansor de feixe (*beam expander*). 3. Lâmina de meia onda motorizado. 4. Divisor de feixe atuando como polarizador. 5. Medidor de potência. 6. Fenda. 7. Prato de $\frac{1}{4}$ de onda. 8. Lente de focalização montada em um estágio motorizado vertical. 9. Porta amostra utilizado vácuo, instalado em um sistema de movimentação. As linhas brancas demonstram o padrão do feixe. Figura adaptada de LAPOINTE e KASHYAP, et al., 2014.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será feita a discussão a respeito dos resultados obtidos do estudo das propriedades ópticas, térmicas e estruturais do sistema SG. Foi realizado ainda o estudo da incorporação dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com relação propriedades emissoras do sistema, bem como, os resultados obtidos na *École Polytechnique de Montréal*, no laboratório FABULAS, chefiado pelo Prof. Raman Kashyap, acerca das microfabricações e caracterizações passivas e ativas dos guias de onda inscritos na amostra do sistema $\text{SG:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

5.1 – Sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG)

5.1.1 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas utilizando um equipamento DSC404 F3 Pegasus, fabricado pela NETZSCH. Um pedaço de aproximadamente 20 mg da amostra foi colocado em panelinha de platina fechada, e aquecida entre 200 e 800 °C a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de N₂. O erro estimado na determinação das temperaturas características é de ± 2 °C para temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x).

Esta técnica permite acompanhar e assim determinar as temperaturas características dos vidros, tornando possível identificar os fenômenos exotérmicos (ex. cristalização) e endotérmicos (ex. fusão), decorrentes do fluxo de energia fornecida ao material.

A FIGURA 5.1 representa as curvas DSC das amostras vítreas preparadas para o sistema SG, e, quando analisadas nota-se que todas as amostras apresentam o fenômeno de transição vítrea (T_g), e também a temperatura de início de

cristalização (T_x). Todas as curvas possuem um padrão característico para materiais vítreos. Examinando as curvas é possível notar o surgimento de um pico exotérmico responsável pela cristalização do vidro quando há o fornecimento de calor a este material. Com o uso das técnicas de difração de raios-X (não demonstrado) e DSC, pode-se dizer que os materiais sintetizados apresentam caráter amorfo e transição vítrea, com isso podemos então, classificar estes materiais como sendo vidros.

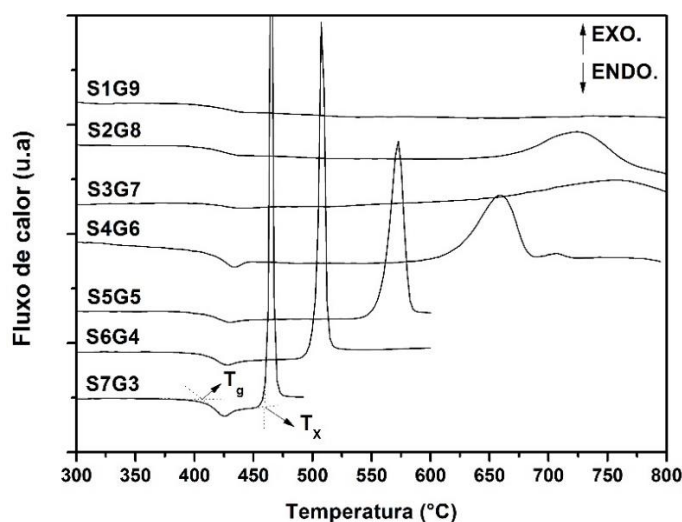


FIGURA 5.1 - Curvas de análise térmica (DSC), para as amostras preparadas no sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$.

A TABELA 5.1 apresenta os valores das temperaturas características de todas as amostras vítreas e também dos valores do parâmetro de estabilidade térmica.

TABELA 5.1 - Valores das temperaturas características das amostras sintetizadas e valores do parâmetro de estabilidade

Amostra	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	$T_x - T_g$ ($\pm 4^\circ\text{C}$)
S7G3	405	459	54
S6G4	404	500	96
S5G5	405	556	151
S4G6	412	615	207
S3G7	404	630	226
S2G8	404	663	259
S1G9	403	800	397

A estabilidade térmica das amostras vítreas é determinada pelo parâmetro de estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), o qual é extensivamente utilizado para prever o comportamento do vidro frente à devitrificação (MANZANI, 2011) e significa que quanto maior o valor de ΔT mais estável é o vidro. Este parâmetro é de suma importância para a preparação de fibras ópticas e também dos guias de onda escritos por laser de femtossegundo. Os valores de T_g e ΔT são mostrados na FIGURA 5.2.

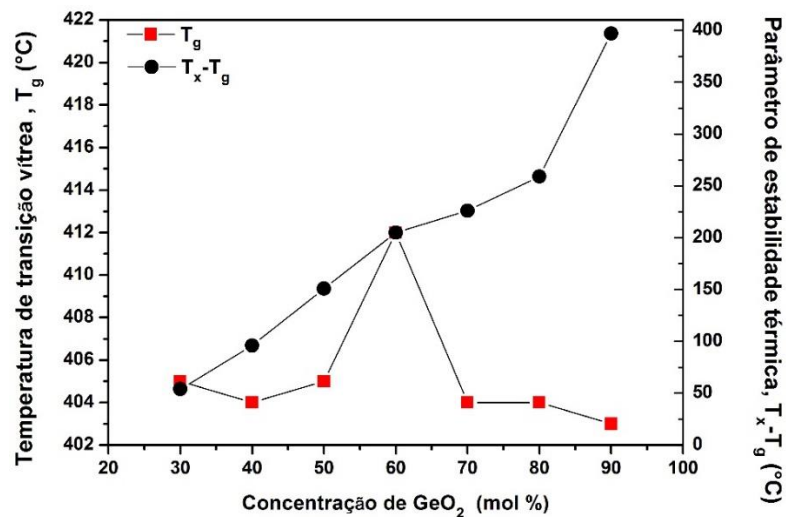


FIGURA 5.2 - Temperaturas de transição vítrea (T_g) e parâmetros de estabilidade térmica (ΔT) dos vidros, em função da concentração molar de GeO₂.

A evolução do comportamento térmico do sistema vítreo SG em função da composição são exibidos na FIGURA 5.2, onde a concentração de GeO₂ é variada entre 30 e 90 % em mol. O primeiro resultado interessante é de que o aumento na concentração de GeO₂, faz com que a T_g permaneça praticamente constante, com exceção da amostra S4G6, onde foi observado um pequeno aumento desta temperatura. Entretanto, este comportamento sugere que a incorporação de unidades estruturais tetraédricas de GeO₄ não modifica o arranjo vítreo e então, somente a substituição das unidades PO₄ e SbO₄ são esperadas. Além disso, a incorporação de óxido de germânio claramente aumenta a estabilidade térmica, uma vez que o pico

de cristalização é deslocado para temperaturas mais altas. A amostra S7G3 apresenta um estreito pico de cristalização, indicando que nesta temperatura ocorre cristalização de uma fase cristalina proveniente do SbPO_4 , pois como já foi verificado anteriormente para outros sistemas vítreos contendo o ortofosfato, alta concentração deste composto leva à desvitrificação (NALIN et al., 2001). Por outro lado, aumentando a concentração de GeO_2 o pico de cristalização de todas as amostras começa a se tornar cada vez mais largos e este comportamento está diretamente ligado com a baixa cinética de cristalização.

Então, enquanto a T_g aparentemente não é afetada pelo aumento da concentração de GeO_2 , a estabilidade térmica se mostra diretamente relacionada a esta mudança. Aumentando a concentração de GeO_2 o pico de cristalização é deslocado para regiões de mais alta temperatura e ΔT alcança cerca de 397°C para amostra S1G9. A elevada estabilidade térmica é de suma importância para a preparação de fibras ópticas e guias de onda, pois durante o processo de puxamento de fibras ópticas ou a confecção de guias de onda, há a possibilidade de cristalizações indesejadas, as quais afetam o guiamento da luz e conseqüentemente aumentam suas perdas ópticas.

5.1.2 – Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos a partir das amostras vítreas na forma de monolito e foi utilizado um equipamento HORIBA (Jobin Yvon) – LabRAM-HR equipado com laser de He/Ne, operando no comprimento de onda de $632,8\text{ nm}$ em um intervalo de $100 - 1500\text{ cm}^{-1}$.

A espectroscopia Raman fornece informações vibracionais e estruturais que podem ser importantes na interpretação ou elaboração de um modelo estrutural

dos vidros, assim como, pode fornecer evidências de possíveis contaminações ou da formação e/ou ruptura de ligações dos diferentes elementos que compõem o sistema vítreo. A atribuição das vibrações observadas para os vidros foi feita com base nos espectros dos compostos cristalinos e dados da literatura.

Os espectros de espalhamento Raman dos precursores cristalinos SbPO_4 e GeO_2 estão representados no mesmo espectro das amostras vítreas, apresentado na FIGURA 5.3. Como discutido na seção 2.2 o espectro Raman do GeO_2 do tipo tetragonal é composto por unidades repetitivas de GeO_4 e é composto por diversas bandas, as quais serão melhor discutidas e atribuídas a seguir.

Podemos notar que na região de maior energia, entre 800 e 1000 cm^{-1} há 4 bandas que foram atribuídas ao estiramento simétrico da ligação Ge-O-Ge (859 cm^{-1}), as unidades O-Ge (882 e 951 cm^{-1}) e O-Ge-O (960 cm^{-1}). Já na região de média e baixa energia do espectro, entre 700 e 300 cm^{-1} há 7 bandas que foram atribuídas ao modo de deformação das vibrações O-Ge-O em pontes (328 cm^{-1}), e os modos de deformação e estiramento, simétricos e assimétricos, da ligação Ge-O-Ge (346, 442, 494, 517, 584 cm^{-1}), todas as atribuições foram baseadas nos trabalhos de (KAINDL et al., 2012) e (KAMITSOS et al., 1996).

É bem conhecido que o espectro Raman do SbPO_4 possui nove componentes espectrais (NALIN, 2002; NALIN et al., 2007). As três de mais alta energia podem ser atribuídas aos estiramentos assimétricos (1051 e 974 cm^{-1}) e simétricos (934 cm^{-1}) das unidades PO_4 . As vibrações na região mediana do espectro (622 e 581 cm^{-1}) são atribuídas aos modos de deformação assimétrica do grupo PO_4 , enquanto que, a banda em 475 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação simétrica. Em 544 cm^{-1} pode ser observada a vibração de deformação simétrica do grupo SbO_4 , enquanto as vibrações presentes na região de menor energia (353 e 213 cm^{-1}) podem ser atribuídas aos modos de vibração de grupo do fosfato de antimônio.

O espectro de espalhamento Raman para as amostras vítreas, como demonstrada na FIGURA 5.3, mostram que frequentemente a curtas distâncias, a estrutura dos vidros se assemelham a dos seus respectivos cristais. O espectro Raman das amostras vítreas preparadas no sistema SG exibem diversas características que podem ser usadas para monitorar a dependência estrutural em função de sua composição química. Para os espectros das amostras contendo baixas concentrações de SbPO_4 é notório que as largas bandas na região de mais alta energia ($1080, 1180 \text{ cm}^{-1}$), podem ser, respectivamente, atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico das pontes de O-P-O associadas a estruturas do tipo Q^0 , onde não há átomos de oxigênio ligados a outros átomos de fósforo, assim não há ligações do tipo ponte P-O-P, e, portanto, as estruturas tetraédricas de PO_4 estão interconectadas por estruturas também tetraédricas do tipo SbO_4 .

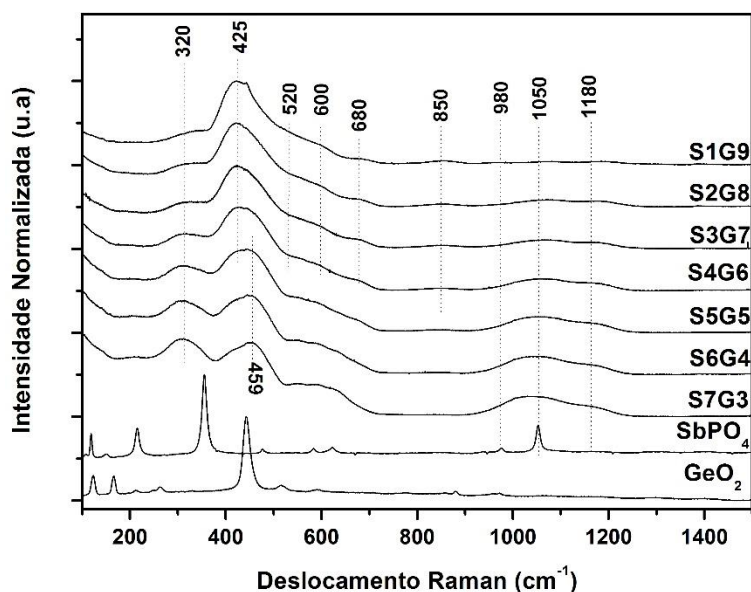


FIGURA 5.3 - Espectros de espalhamento Raman para as amostras vítreas do sistema SG e seus precursores cristalino SbPO_4 e GeO_2 .

Uma banda de baixa intensidade por volta de 850 cm^{-1} também aparece com o aumento da concentração de GeO_2 e pode estar associada ao estiramento assimétrico da ligação Ge-O-Ge (HENDERSON et al., 2003) provenientes das

unidades tetraédricas GeO_4 ou então pode ser atribuída ao movimento de estiramento simétrico da unidade Ge-O^- envolvendo um oxigênio não ligado (NBO) (Di MARTINO et al., 2001). A faixa espectral entre 500 e 700 cm^{-1} é uma região bastante confusa para este sistema vítreo (SG) em particular, pois pode englobar tanto ligações relacionadas as unidades GeO_4 (modo de deformação da ligação Ge-O-Ge em 600 cm^{-1}), PO_4 e SbO_4 (deformação simétrica SbO_4 em 540 cm^{-1}). Porém é possível notar que as bandas presentes nesta região começam a diminuir em intensidade com o aumento da concentração de GeO_2 e este comportamento sugere que estas bandas estão mais relacionadas às estruturas de PO_4 e SbO_4 . Com intuito de melhor elucidar as mudanças estruturais causadas pela incorporação de estruturas GeO_4 na matriz vítrea, foi realizada a deconvolução das bandas entre 230 e 730 cm^{-1} , como mostrado na FIGURA 5.4. Para as amostras contendo concentrações de GeO_2 entre 30 e 50 % em mol, é claramente notável que há três distintas bandas entre 500 e 700 cm^{-1} . As duas primeiras (~ 630 e ~ 580 cm^{-1}), foram atribuídas aos modos de deformação simétrico das estruturas PO_4 , enquanto que a terceira por volta de 550 cm^{-1} foi atribuída ao modo de deformação simétrico dos grupos SbO_4 . A banda próxima em 630 cm^{-1} é deslocada para maiores frequências, por volta de 670 cm^{-1} , quando a concentração de GeO_2 é superior a 50 % em mol, este comportamento pode ser um indício de que o ambiente químico ao redor dos grupos fosfato é alterado pela presença das estruturas tetraédricas de GeO_4 . Por outro lado, quando a concentração de GeO_2 é superior a 60 % em mol, observa-se uma notória modificação no perfil destas 3 bandas, as quais agora passam a aparecer somente como um ombro situado por volta de 570 cm^{-1} , o qual foi atribuído aos modos de deformação das unidades SbO_4 ainda presentes na estrutura da matriz vítrea.

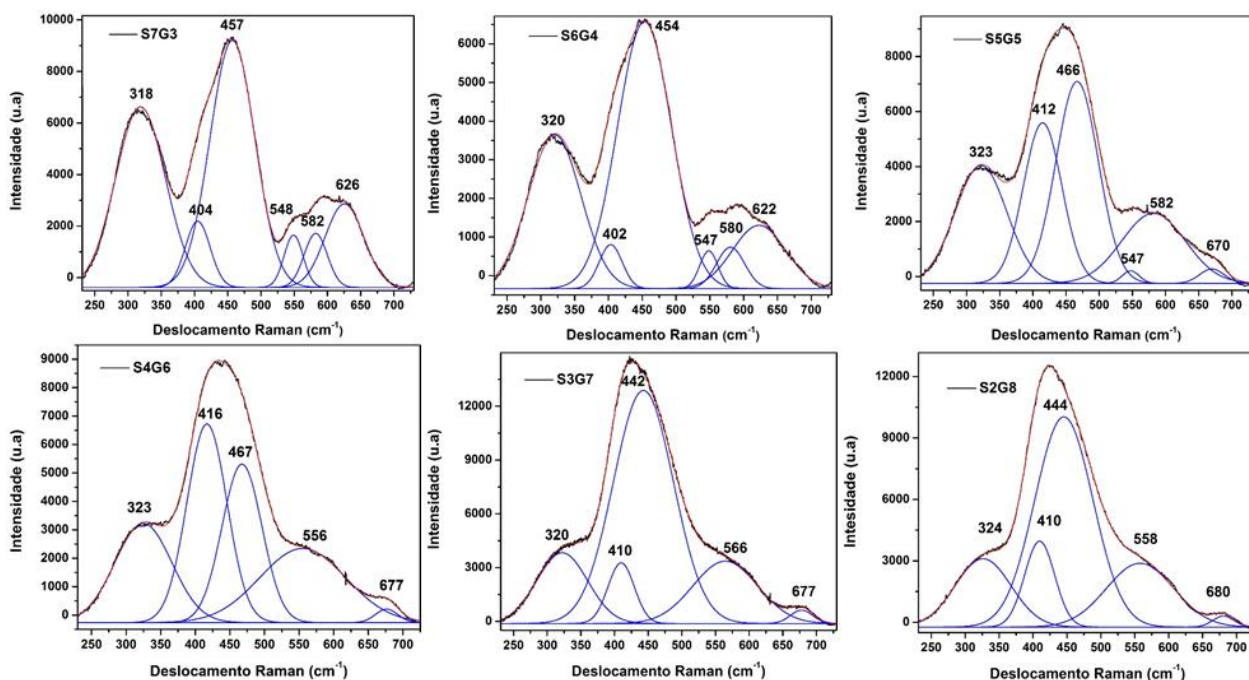


FIGURA 5.4 - Deconvolução das bandas dos espectros de espalhamento Raman entre 230 e 730 cm⁻¹ das amostras S7G3 (A), S6G4 (B), S5G5 (C), S4G6 (D), S3G6 (E) e S2G8 (F).

Por fim, quando se analisa a região de mais baixa frequência entre 100 e 500 cm⁻¹, nota-se uma larga e assimétrica banda por volta de 459 cm⁻¹ quando a concentração de GeO₂ é baixa e tal banda é deslocada para 425 cm⁻¹ quando a concentração de GeO₂ é bastante elevada, a presente banda foi atribuída ao estiramento simétrico das ligações Ge-O-Ge em anéis compostos por seis unidades tetraédricas de GeO₄ (KAMITSOS et al., 1996) dispostos por toda a matriz. Após uma minuciosa análise na deconvolução das bandas foi possível observar uma diminuição na intensidade da banda por volta de 470 cm⁻¹ (deformação assimétrica da unidade PO₄), e, concomitantemente há um aumento na intensidade de banda por volta de 410 cm⁻¹ (estiramento simétrico Ge-O-Ge em anéis de 6 membros), sugerindo que há a formação dos anéis de GeO₄, os que podem estar interligando-se por estruturas PO₄ e/ou SbO₄. O ombro situado por volta de 320 cm⁻¹ pode ser atribuído ao modo de deformação das ligações O-Ge-O, ou então, deformações das estruturas SbO₄ residuais.

5.1.3 – Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis-NIR

Os espectros de UV-Vis-NIR foram coletados usando os monolitos dos vidros previamente polidos, utilizando um equipamento fabricado pela VARIAN, modelo Cary 5000 Scan, operando em uma faixa espectral entre 250 e 1750 nm.

A espectroscopia na região do UV-Vis-NIR foi utilizada para determinar a borda de absorção dos vidros, bem como as absorções decorrentes da presença dos íons terras-raras, além de determinar sua transparência na região do espectro compreendida na faixa de comprimentos de onda entre 250 e 1750 nm, que abrange a região do infravermelho próximo (NIR) (1750 – 800 nm), a região visível (800 – 400 nm) e a região ultravioleta (400 – 250 nm). As propriedades ópticas na região do visível são denominadas pelo limite de absorção que é comumente chamado de energia de borda de absorção ou “*band-gap*” óptico, E_g . As absorções de *band-gap* são oriundas das transições eletrônicas existentes entre a banda de valência e a banda de condução do material dielétrico, tal como é o vidro.

A FIGURA 5.5 mostra os espectros de absorção na região UV-Vis-NIR das amostras vítreas preparadas no sistema $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$, nos espectros estão representadas somente as amostras que foram preparadas na forma de monolito e que apresentam uma espessura média de 3 mm.

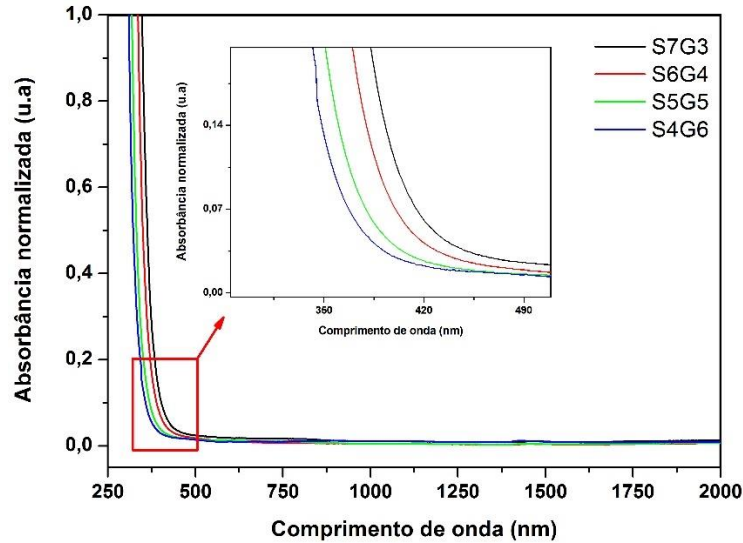


FIGURA 5.5 - Espectros de absorção na região UV-Vis-NIR das amostras vítreas preparadas no sistema SG.

As amostras preparadas apresentam elevada transparência, desde a região do infravermelho próximo até a região do visível (1750 – 400 nm), essa elevada transparência na região infravermelha possibilita a utilização deste tipo de material para confecções de guias de onda, que operam nesta região, tais como fibras e amplificadores ópticos. Nota-se ainda na figura inserida que a amostra S7G3 apresenta uma borda de absorção ainda na região do visível próximo a 450 nm e conforme há o sucessivo aumento da concentração de GeO₂ a borda de absorção se desloca para regiões do ultravioleta, chegando próximo a 350 nm para a amostra S4G6, este comportamento pode ser decorrente da mudança na energia do *band-gap* óptico, o qual está diretamente ligado a quantidade e tipo de cada elemento químico que compõe a matriz vítrea.

5.1.4 – Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de transmissão na região do infravermelho foram coletados utilizando as amostras vítreas na forma de monolito, previamente polidos até atingir

uma boa qualidade óptica. A espectroscopia na região do IV teve como objetivo principal neste caso, determinar a energia da região de multifônons a qual é dominada pelas absorções, ou seja, das vibrações “coletivas” de todas as espécies presentes no interior da matriz vítrea. Um espectrofotômetro Perkin Elmer-FTIR 2000, sob um faixa de comprimentos de onda entre 2 e 5 μm foi utilizado para a coleta dos dados, os quais estão demonstrados na FIGURA 5.6.

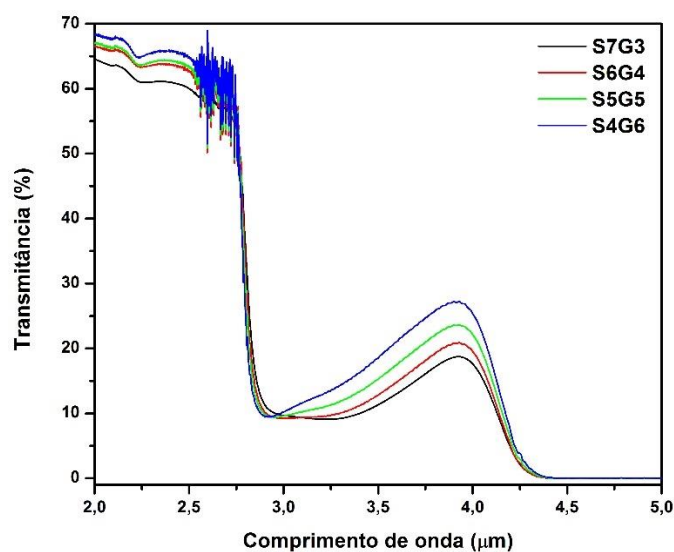


FIGURA 5.6 - Espectro de transmissão na região do infravermelho para as amostras vítreas do sistema SG.

O corte devido as absorções multifônons está por volta de 4,0 μm e são provenientes das vibrações decorrentes da geração do segundo harmônico do grupo PO_4 . Este comportamento pode ser compreendido, pois quando há o aumento da concentração de GeO_2 é notável que há um aumento na transmitância das amostras, devido a substituição de estruturas PO_4 por estruturas GeO_4 . A banda de absorção por volta de 2,5 μm foi atribuída as absorções dos grupos OH presentes na amostra, esta larga absorção pode ser explicada pelo fato destes materiais vítreos terem sido preparados sob atmosfera ambiente, devido a presença de vapor d'água, que acaba aumentando a quantidade de grupos OH remanescentes na estrutura da matriz vítrea ou então podem advir de impurezas presentes nos reagentes de partida. A presença

dos grupos OH^- interfere negativamente quanto a transparência do material, pois é notável que estes vidros poderiam apresentar mais alta transparência até $4 \mu\text{m}$, porém devido a estes grupos, a transparência do vidro limita-se a ser por volta de $2.5 \mu\text{m}$, uma forma de contornar essa adversidade é a síntese destes materiais no interior de câmaras secas e também a purificação dos reagentes de partida.

5.1.5 – Espectroscopia M-Lines

O equipamento MATRICON modelo 2010, que dispõe de três sistemas *lasers* possuindo comprimentos de onda distintos (543 , $632,8$ e 1550 nm) foi usado para medir o índice de refração dos vidros obtidos. Portanto, tornou-se possível determinar o valor do índice de refração linear, em duas regiões distintas do espectro, na região do visível ($632,8$ e 543 nm) e na região do infravermelho (1550 nm). O erro estimado para estas medidas é de ± 0.0001 .

A FIGURA 5.7 mostra os valores de índice de refração (n_0) para as amostras vítreas obtidas na forma de monólitos para o sistema vítreo binário $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ em função da concentração de GeO_2 .

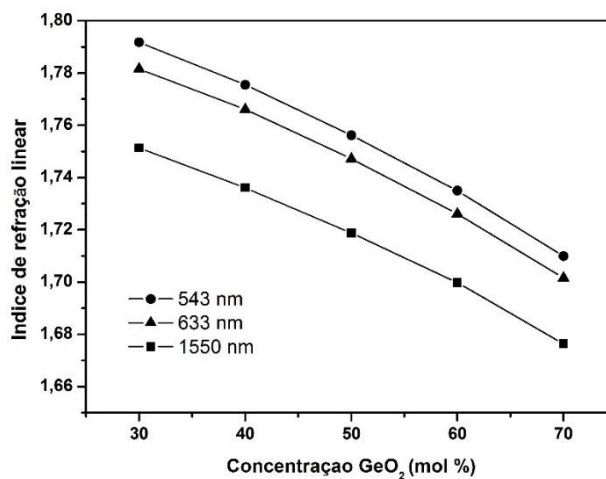


FIGURA 5.7 - Variação dos índices de refração linear das amostras vítreas obtidas para o sistema vítreo binário SG em três comprimentos de onda.

Nota-se na FIGURA 5.7 que as amostras vítreas preparadas apresentam uma diminuição linear dos valores de índice de refração em função do aumento da concentração de GeO_2 , este fenômeno está ligado a diminuição da quantidade de átomos de antimônio altamente polarizáveis no interior da matriz vítrea. A amostra com maior concentração de SbPO_4 possui índice de refração de 1,79 na região do verde, enquanto que a amostra contendo menor concentração de SbPO_4 apresentou n_0 igual a 1,72 no mesmo comprimento de onda.

A variação do valor de n_0 é oriunda da dependência do comprimento de onda utilizado para a medição. Sabe-se que o índice de refração linear de um material (n_0) é determinado pela razão ($n_0 = c/v$), entre a velocidade de propagação da luz no vácuo (c) e a velocidade da luz no meio (v), portanto, quanto mais energético é o comprimento de onda utilizado, maior será sua velocidade dentro do meio, e conseqüentemente o valor de n_0 será menor (MANZANI, 2011).

5.2 – Sistema vítreo SG dopados com íons TRs

Nesta seção iremos abordar as caracterizações ópticas realizadas para o sistema SG contendo íons Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Iremos relatar sobre as emissões observadas tanto na região do infravermelho quanto na região do visível (*up-conversion*), quando as amostras vítreas foram submetidas a exposição de um feixe laser centrado em 980 nm.

5.2.1 – Sistema SG dopado com íons Er^{3+}

Com base em algumas características apresentadas pelas amostras vítreas do sistema SG, tais como, alta estabilidade térmica, alta transparência na região UV-Vis (abaixo de 350 nm) e Infravermelho (até 3 μm), elevado índice de

refração linear ($n_0 \sim 1.7$ em 1550 nm) e baixa viscosidade, escolheu-se a composição S4G6 para a produção das amostras vítreas contendo diferentes concentrações de íons TRs.

Inicialmente iremos abordar acerca dos vidros contendo somente íons érbio em sua composição química, para isso, analisaremos as curvas DSC de ambas amostras, não dopada (S4G6) e dopada (SG05Er) com concentração máxima de íons TRs aceitável por esse sistema vítreo, representadas na FIGURA 5.8. Todas as curvas DSC com diferentes concentrações de íons TRs são bastante similares a aquela da amostra S4G6 não dopada, porém somente a amostra contendo a maior concentração está exibida na FIGURA 5.8, onde podemos notar que temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 410$ °C) e temperatura de início de cristalização ($T_x \sim 615$ °C), permanecem praticamente inalteradas.

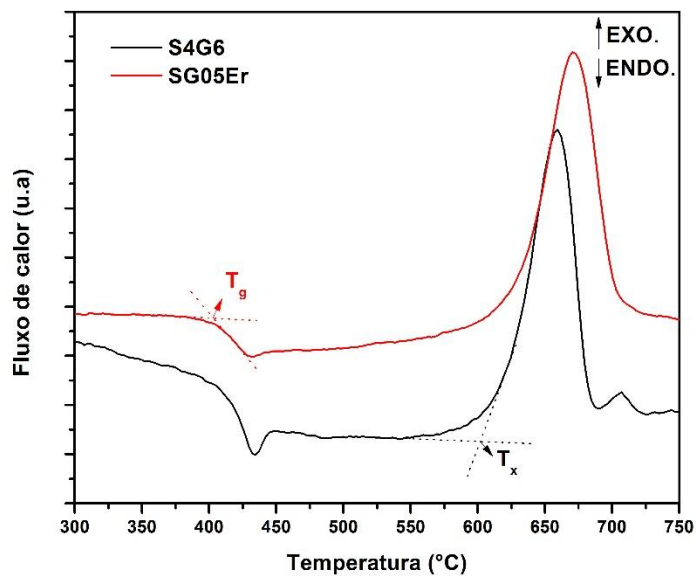


FIGURA 5.8 - Curvas DSC para as amostras vítreas não dopada (S4G6) e dopada com íons Er^{3+} (SG05Er).

A nomenclatura das amostras, concentração dos íons TRs, temperaturas características e índices de refração de todas as amostras contendo diferentes concentrações de íons Er^{3+} e Yb^{3+} estão demonstrados na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 - Nomenclatura, temperaturas características e índice de refração linear das amostras S4G6 dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3 .

Amostra	Concentração de íons TRs (mol %)	Temperaturas características ($^{\circ}\text{C}$)		Índice de refração linear		
		T_g ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)	T_x ($\pm 2^{\circ}\text{C}$)	543nm	633nm	1550nm
S4G6 (SG)	0	412	615	1,7350	1,7261	1,6998
SG01Er	0,1	410	614	1,7344	1,7261	1,6992
SG02Er	0,2	411	616	1,7360	1,7271	1,6998
SG03Er	0,3	412	618	1,7333	1,7243	1,6978
SG04Er	0,4	414	615	1,7340	1,7253	1,6982
SG05Er	0,5	413	618	1,7331	1,7245	1,6980

Os dados apresentados na FIGURA 5.8 e na TABELA 5.2 mostram que a incorporação de até 0,5 % em mol de Er_2O_3 não causa uma mudança estrutural significativa no esqueleto que forma a matriz vítrea, pois os valores das temperaturas características (T_g e T_x) sofrem pequenas variações, estando muitas vezes dentro do erro aceitável da medida, outro indício da baixa mudança estrutural é o índice de refração linear, que permanece praticamente inalterado em função do aumento da concentração de Er_2O_3 .

Vidros contendo átomos de antimônio em sua composição química, geralmente apresentam baixa solubilidade de íons TRs, este efeito é pouco conhecido pela comunidade científica e ainda é motivo de estudo para muitos pesquisadores. A baixa solubilidade de íons TRs em vidros contendo SbPO_4 torna o estudo deste sistema vítreo ainda mais desafiador e interessante, uma vez que apresenta baixa absorção de 2 fótons, resposta ultrarrápida e alto índice de refração não-linear (FALCÃO-FILHO et al., 2005), tornando possível a aplicação destes materiais em diferentes componentes ópticos.

5.2.1.1 – Espectroscopia na região UV-Vis

Inicialmente foram analisados os espectros de absorção obtidos para a amostra S4G6 (SG) não dopada e também para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Er_2O_3 , as quais estão representados na FIGURA 5.9. Pode-se observar que na amostra não dopada (SG), não há nenhuma banda aparente, isto sugere que o vidro sem dopagem não apresenta transições eletrônicas entre níveis de diferentes energias e conseqüentemente a amostra é totalmente incolor, por outro lado, as amostras contendo érbio, por exemplo a amostra SG05Er, apresenta diversas absorções, as quais se devem as transições eletrônicas que ocorrem entre o nível fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$) e o nível excitado dos íons de Er^{3+} presentes na matriz vítrea e a amostra se apresenta com uma coloração levemente rosada, sendo mais uma evidencia de que os íons de Er^{3+} foram incorporados com sucesso no interior da matriz vítrea.

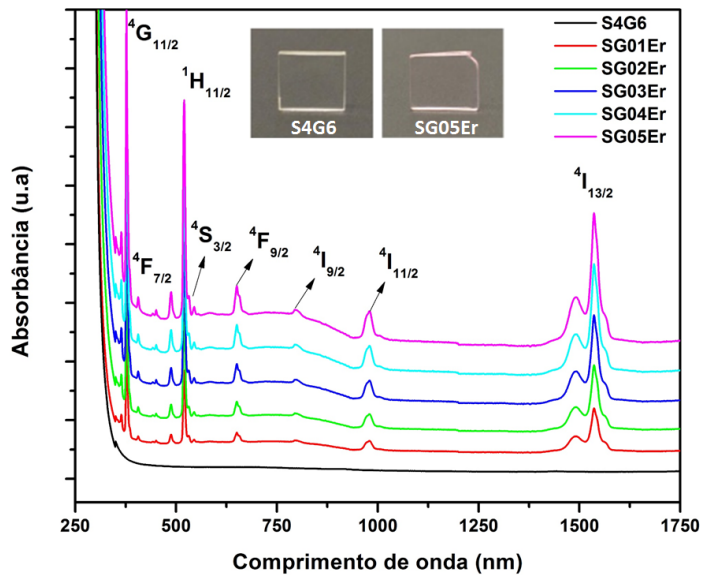


FIGURA 5.9 - Espectros de absorção na região UV-Vis das amostras não dopada (SG - não dopada) e dopada com diferentes concentrações de Er_2O_3 , inserido na figura estão as fotografias das amostras S4G6 e SG05Er, mostrando a diferença de coloração.

Todas as atribuições para cada absorção nas diferentes regiões do espectro para os íons Er^{3+} estão inseridas na FIGURA 5.9. Para aplicações práticas as 3 absorções mais estudadas estão situadas por volta de 1550, 650 e 540 nm. A primeira delas em 1550 nm é decorrente da transição do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons érbio, já a absorção por volta de 650 e 520 nm se devem as transições do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis excitados $^4\text{F}_{9/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$, respectivamente. Na TABELA 5.3 estão listadas e identificadas todas as transições eletrônicas pertencentes aos íons Er^{3+} (SILVA, 2013).

TABELA 5.3 - Transições eletrônicas e respectivo comprimento de onda, das absorções na região UV-Vis-IV (SILVA, 2013).

Transições eletrônicas	Comprimento de onda (nm)
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$	390
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	490
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	521
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$	546
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	652
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$	800
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$	980
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$	1550

5.2.1.2 – Conversão ascendente de energia (*up-conversion*).

Todos os espectros de emissão, tanto na região do infravermelho quanto na região do visível, foram obtidos com as amostras na forma de pó, possuindo granulometria controlada (0,0063 – 0,0045 mm para que o espalhamento seja sempre o mesmo em todas as amostras) e foram coletados utilizando-se um espectrofotômetro Spectra Pro 300i possuindo um detector InGaAs, cuja sensibilidade está compreendida entre 800 e 1700 nm para a região do infravermelho e também uma fotomultiplicadora que permite monitorar a região do visível. Um

laser de diodo operando em 980 nm acoplado a uma fibra monomodo padrão foi utilizado como fonte de excitação. O feixe laser foi focado a, aproximadamente, 10 mm da amostra e todos os espectros foram coletados a temperatura ambiente.

A FIGURA 5.10 mostra os espectros de emissão das amostras na região do visível, mostrando o fenômeno de *up-conversion*, o qual pode ser fracamente observado entre as regiões de 500 – 600 nm (verde) e 620 – 700 nm (vermelho) na amostra contendo somente íons érbio (SG02Er). Iremos abordar aqui a respeito da amostra dopada com 0.2 % em mol de érbio, para que haja uma melhor compreensão e comparação com a amostra contendo a mesma concentração de érbio e diferente concentração de itérbio, presente na *seção 5.2.2*.

É possível notar que há um aumento na intensidade das emissões na região do vermelho (520 – 560 nm) e verde (640 – 700 nm), em função do aumento da potência do laser, usado fonte de excitação, porém há uma baixa relação entre o sinal coletado e os ruídos residuais. Como esperado há uma fraca emissão dos vidros dopados unicamente com íons Er^{3+} na região do visível, este fenômeno está diretamente relacionado à baixa eficiência da seção de choque deste íon em 980 nm, uma maneira conhecida de aumentar a eficiência destas emissões é a incorporação de íons Yb^{3+} na composição do material (MANZANI et al., 2012), o qual serão apresentados nas seções que se seguem.

Os mecanismos correspondentes às emissões na região do visível estão mais amplamente discutidos e foram melhor compreendidos com a incorporação dos íons Yb^{3+} na composição química do vidro e estão presentes na *seção 5.2.2.2*.

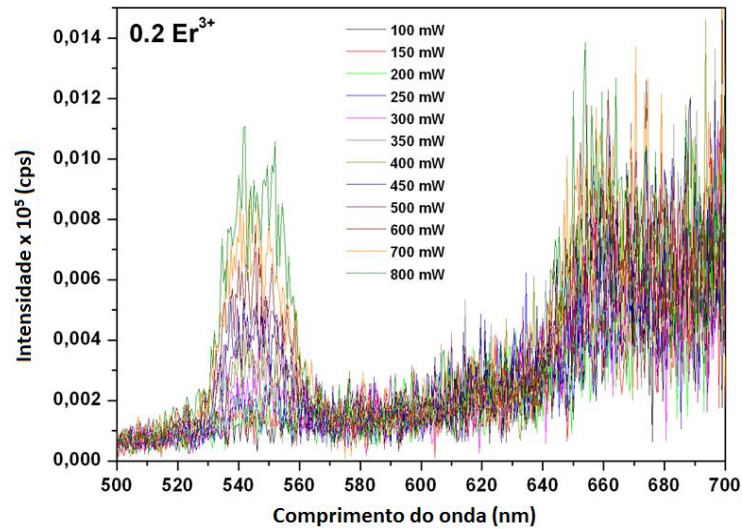


FIGURA 5.10 - Espectro de up-conversion na região do visível da amostra SG02Er.

5.2.1.3 – Fotoluminescência na região do infravermelho

A FIGURA 5.11 abaixo mostra o espectro de emissão na região do infravermelho da amostra SG02Er sob diferentes potências de saída do laser.

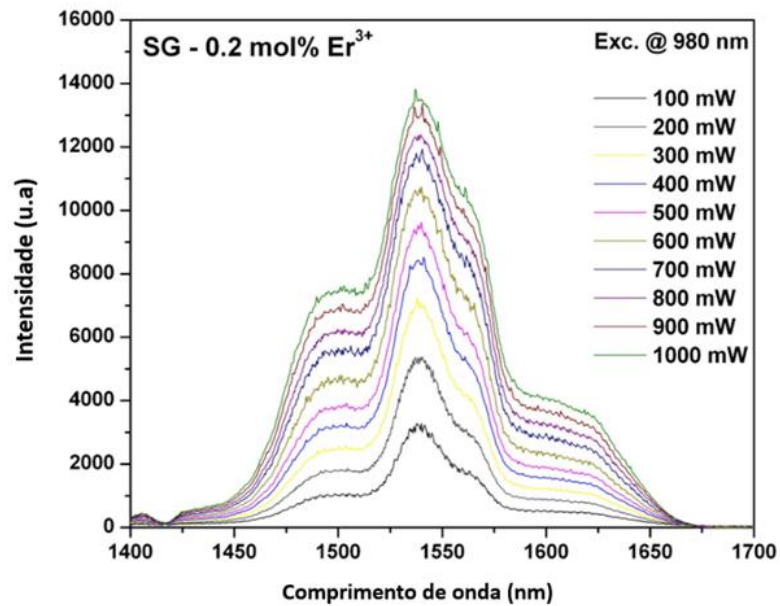


FIGURA 5.11 - Espectro de emissão na região do infravermelho da amostra SG02Er.

Em se tratando de aplicações práticas atuais, a emissão de maior relevância, provenientes dos íons de Er^{3+} , ocorre na região do infravermelho, por volta de 1550 nm, sendo extensivamente usado na amplificação óptica. De fato, vidros contendo íons Er^{3+} são bastante estudados devido a sua larga banda de absorção na região do infravermelho, que cobre diversos comprimentos de ondas compreendidos na 3ª janela de telecomunicações.

A FIGURA 5.11 mostra que, quando a amostra SG02Er é submetida a diferentes potências da fonte de excitação, há uma visível emissão de banda larga que se inicia em aproximadamente 1425 nm e cuja intensidade aumenta gradativamente, chegando a um patamar máximo em 1538 nm, posteriormente a intensidade diminui gradativamente chegando a 0 em aproximadamente 1650 nm. O máximo de intensidade desta banda em 1538 nm foi atribuída à emissão do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ e cujo máximo ocorre geralmente por volta de 1550nm.

5.2.2 – Sistema SG dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+}

As amostras dopadas com ambos os íons TRs, foram sintetizadas conforme descrito na *seção 4.1.2* e as curvas de DSC para a amostra não dopada (S4G6), dopada com 0.5 % em mol de Er^{3+} (SG05Er) e dopada com 0,2 % em mol de Er^{3+} e 0,3 % em mol de Yb^{3+} (SG02Er03Yb) são demonstradas na FIGURA 5.12. A nomenclatura das amostras, concentração dos íons TRs, temperaturas características e índices de refração são mostrados na TABELA 5.4.

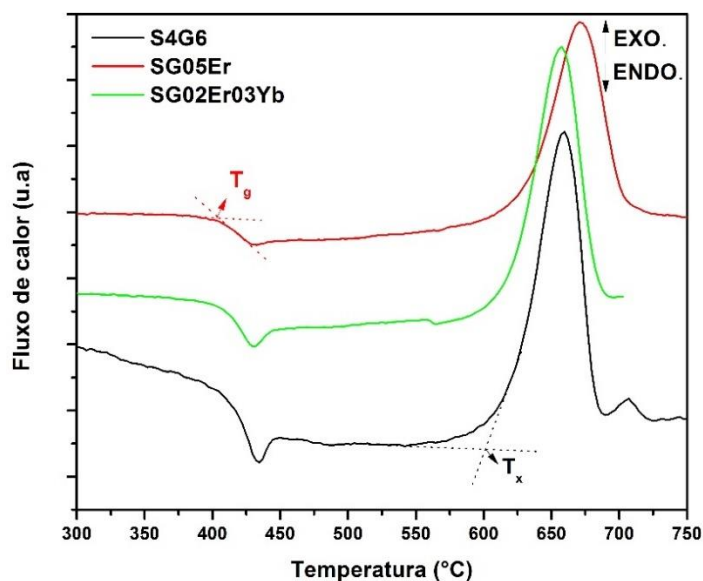


FIGURA 5.12 - Curvas DSC para as amostras vítreas não dopada (S4G6) e dopada com íons 0,5 % em mol de Er^{3+} (SG05Er) e dopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} (SG02Er03Yb).

TABELA 5.4 - Nomenclatura, temperaturas características e índice de refração linear das amostras SG dopadas com Er_2O_3 e Yb_2O_3 .

Amostra	Concentração de íons TRs (mol %)		Temperaturas características (°C)		Índice de refração linear		
	Er_2O_3	Yb_2O_3	T_g ($\pm 2^\circ\text{C}$)	T_x ($\pm 2^\circ\text{C}$)	543 nm	633 nm	1550 nm
S4G6 (SG)	0	0	412	617	1,7350	1,7261	1,6998
SG01Er04Yb	0,1	0,4	414	620	1,7340	1,7247	1,6986
SG02Er03Yb	0,2	0,3	411	612	1,7344	1,7253	1,6990
SG03Er02Yb	0,3	0,2	413	618	1,7340	1,7257	1,6996
SG04Er01Yb	0,4	0,1	414	622	1,7337	1,7251	1,6988

Analisando os dados apresentados na FIGURA 5.12 e TABELA 5.4 podemos dizer que a incorporação de até 0,5 % em mol de TRs não gera uma expressiva mudança estrutural na matriz vítrea, pois as curvas de DSC das amostras dopadas apresentam grande similaridade entre as curvas e os valores das temperaturas características (T_g e T_x) sofrem pequenas variações, estando muitas vezes dentro da barra de erros da medida, outro indicativo da desprezível mudança

estrutural é o índice de refração linear, que permanece praticamente inalterado para todas as variações nas concentrações de Er_2O_3 e Yb_2O_3 .

Como dito anteriormente, o máximo de concentração suportado por esta amostra é 0,5 % em mol (limite de concentração de íons TRs), neste sentido foi utilizado o máximo de concentração suportado, para a análise da relação entre concentração para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , com intuito de melhorar assim as propriedades de emissão na região do infravermelho e visível.

5.2.2.1 – Espectroscopia na região UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção para as amostras dopadas com ambos os íons Er^{3+} e Yb^{3+} foram adquiridos da mesma maneira que as amostras dopadas somente com íons Er^{3+} , conforme descrito na seção 5.1.3. A FIGURA 5.13 representa os espectros das amostras com os valores máximo (SG04Er01Yb) e mínimo (SG01Er04Yb), da razão entre as concentrações de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, como demonstrado na TABELA 4.2, presente na seção 4.1.2.

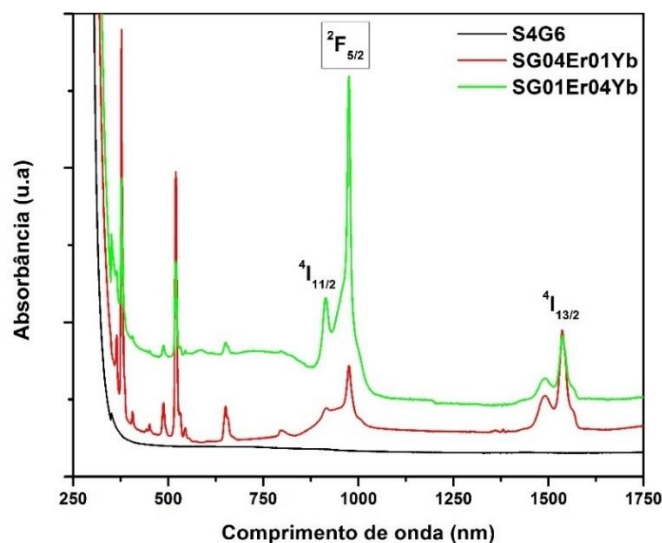


FIGURA 5.13- Espectro de absorção da amostra não dopada (S4G6) e dopadas SG01Er04Yb e SG04Er01Yb.

É possível notar neste espectro as absorções referentes aos íons de Er^{3+} nas diferentes regiões do espectro, as quais foram atribuídas anteriormente, porém destacado na imagem temos a absorção próximo a 980 nm, a qual é responsável pela absorção do íon Yb^{3+} , sendo decorrente da transição do estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$, o qual é praticamente coincidente em energia com o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} , permitindo assim em tese, a transferência da energia (AUZEL, 2004) dos fótons no nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para o nível excitado $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} , que podem decair não radiativamente para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, seguido de um decaimento radiativo para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ e emitindo luz com comprimento de onda próximo a 1550 nm (MANZANI et al., 2012).

Afim de obter uma ideia mais clara nas propriedades espectroscópicas dos vidros dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} , realizou-se a modelagem Judd-Ofelt (JO) do espectro de absorção da amostra SG02Er03Yb, presente na FIGURA 5.13. A força experimental do oscilador, f_{exp} , para as transições dos íons Er^{3+} foram deduzidas através da integração das bandas de absorção com uso da equação $f_{exp} = 4.31 \times 10^{-9} \int \varepsilon(\nu) d\nu$, onde $\varepsilon(\nu)$ é o coeficiente de excitação molar na frequência correspondente ν (cm^{-1}). Os parâmetros de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 foram determinados como sendo iguais a $5,58 \times 10^{-20}$, $1,30 \times 10^{-20}$ e $6,14 \times 10^{-21}$ cm^2 , respectivamente, e, estes resultados são similares aqueles encontrados em outros sistemas vítreos à base de fosfato (OUANNES et al., 2014). O tempo de vida radiativo (τ_r) do nível $^4\text{I}_{13/2}$ foi calculado através dos parâmetros JO e seu valor é próximo a 17 ms, já o valor experimental (τ_f) foi estimado sendo por volta de 9,7 ms. O tempo de vida fluorescente dos íons Er^{3+} foi determinado através das medidas de decaimento fluorescente dos níveis $^4\text{I}_{13/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, utilizando um equipamento Fluorog 3 Horiba (Jobin Yvon Co.), equipado com uma lâmpada pulsada de xênon com potência de 450 W e detector de germânio.

Portanto, determinado os tempos de vida, a eficiência quântica (EQ) para emissões na região do infravermelho, pode ser calculada com uso da equação $EQ = \tau_f / \tau_r \times 100$ e seu valor é de cerca de 57 % para amostra SG02Er03Yb. A baixa EQ pode ser entendida e explicada pelo fato destes vidros terem sido sintetizados sob atmosfera ambiente, a qual aumenta a quantidade de água na estrutura, favorecendo assim as transições não-radiativas através da vibração de OH .

5.2.2.2 – Conversão ascendente de energia (*up-conversion*)

Como mencionado anteriormente, vidros contendo íons Er^{3+} exibem um fraco efeito de *up-conversion*. Por outro lado, devido a maior seção de choque dos íons Yb^{3+} , estes quando excitados com uma fonte em 980 nm, absorvem radiação mais eficientemente, quando comparado aos íons Er^{3+} . De fato, com o intuito de amplificar a intensidade das emissões de *up-conversion* pode-se incorporar íons Yb^{3+} aos vidros já dopados com íons Er^{3+} . Em geral, três possíveis mecanismos luminescentes de *up-conversion* são possíveis para amostras contendo $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e tem sido descrito pela absorção do estado excitado (AEE), transferência de energia (TE) e relaxação cruzada (RC) (AUZEL, 2004).

Para amplificar eficientemente o sinal emitido pelo processo de *up-conversion*, foram preparadas amostras contendo ambos os íons TRs Er^{3+} e Yb^{3+} com as respectivas concentrações, como exposto na TABELA 5.4.

De acordo com a FIGURA 5.14 (A), a mais alta intensidade de emissão *up-conversion* ocorre para a amostra contendo 0,2 em mol de Er_2O_3 e 0,3 em mol de Yb_2O_3 (SG02Er03Yb), quando comparadas entre si. Este comportamento sugere que a razão entre as concentrações dos diferentes íons TRs na amostra SG02Er03Yb é a mais próxima do ideal. Baseado nestes resultados, para que aconteça uma eficiente

transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , é necessário que 1 íon emissor (Er^{3+}) deva ser ativado por outros 2 íons sensibilizadores (Yb^{3+}) (MANZANI et al, 2012). Para altas concentrações de Yb^{3+} (SG02Er03Yb e SG01Er04Yb), as concentrações de Er^{3+} são baixas o suficiente para proibir a transferência de energia e, portanto, emissões radiativas não ocorrem. A reabsorção por si mesmo não é permitida, pois os íons Er^{3+} apresentam baixa seção de choque. Para a amostra SG01Er04Yb, a concentração de Er^{3+} é bastante baixa e provavelmente estes íons estão a uma grande distância dos íons sensibilizadores, proibindo assim a transferência de energia, reduzindo bastante a intensidade das emissões de *up-conversion*.

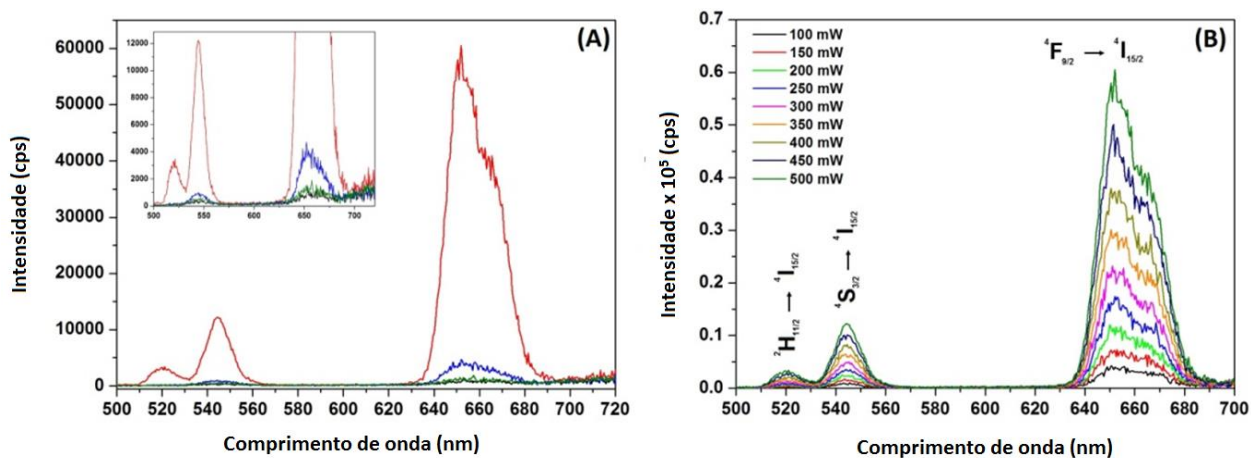


FIGURA 5.14 - (A) Espectro de emissão de *up-conversion* na região do visível das amostras do sistema SG:Er³⁺/Yb³⁺ entre 500 e 700 nm sob excitação em 980 nm, em destaque a linha vermelha para a amostra 02Er03Yb; e (B) Processo de *up-conversion* da amostra SG02Er03Yb sob bombeamento em 980 nm, variando a potência de excitação entre 100 e 500 mW.

A FIGURA 5.14 (B) mostra os espectros de *up-conversion* da amostra SG02Er03Yb sob uma fonte de excitação situada em 980 nm, com potência entre 100 e 500 mW. Nota-se que as emissões possuem um aumento praticamente linear de sua intensidade em função da potência da fonte de excitação e não há saturação evidente das emissões, devido a exposição das amostras a altas potências do laser.

A FIGURA 5.15 mostra a emissão na região do visível (verde), decorrente do processo de *up-conversion*. A imagem foi capturada por uma câmera fotográfica digital padrão. A amostra usada consiste de um pedaço cilíndrico de vidro (similar a uma fibra óptica), da amostra SG02Er03Yb, quando acoplada a uma fibra óptica de modo único (SMF), através da exposição de fonte de excitação em 980 nm, com potência média de 500 mW. Infelizmente a câmera também é sensível a radiação infravermelha, e esta característica faz aparecer um ponto luminoso, bastante claro, entre a SMF e a amostra, este fenômeno interfere negativamente na captura da imagem, porém quando a situação experimental é vista a olho nu, é possível notar uma emissão verde de alta intensidade.

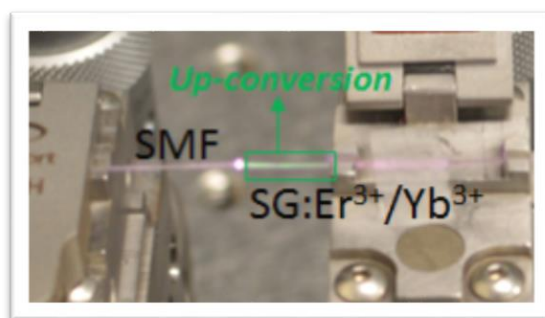


FIGURA 5.15 - Fotografia do processo de *up-conversion* para a amostra SG02Er03Yb.

Para uma melhor compreensão do processo de transferência de energia nos mecanismos das emissões de *up-conversion*, devemos analisar a dependência da intensidade das bandas nas regiões do visível em função da potência de bombeio, a qual é mostrada na FIGURA 5.16. Geralmente, em um processo de emissão *up-conversion*, a intensidade da emissão I_{UC} é proporcional a intensidade de bombeio da fonte de emissão na região do infravermelho e também ao número de fótons na região do infravermelho, por fóton emitido na região do visível I_{UC} . O número de fótons envolvidos, n , para cada emissão na região do visível é obtido através do coeficiente angular fornecido pela aplicação de uma reta no gráfico de $\log(I_{UC})$ vs.

$\log(I_{ex})$ (MANZANI et al., 2012). A FIGURA 5.16 mostra este gráfico para as três emissões na região do visível observadas para a amostra SG02Er03Yb, mostrando uma boa correspondência a curva, devido ao comportamento linear e boa correlação do coeficiente R, para ajustes lineares por volta de 0,998 em todos os comprimentos de onda. Os valores obtidos para a emissão na região do verde (522 e 544 nm) e na região do vermelho (652 nm) para a amostra SG02Er03Yb são 1,81, 1,74 e 1,72. A partir destes resultados, foi proposto que o mecanismo de emissão *up-conversion*, envolve a presença de aproximadamente dois fótons.

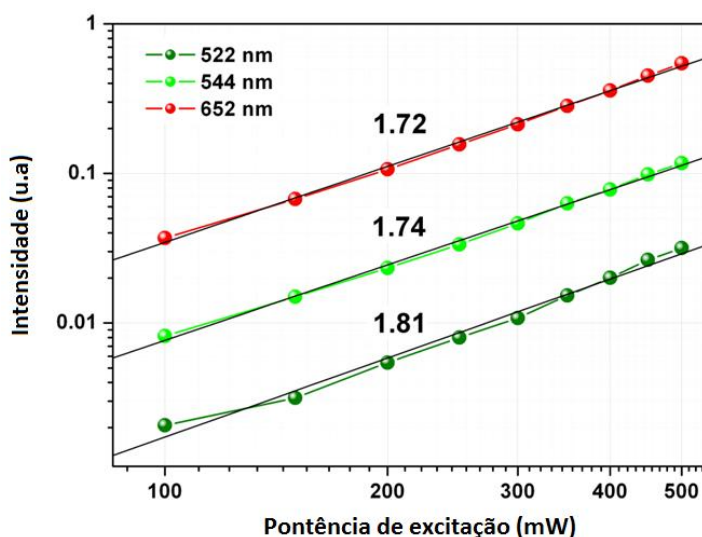


FIGURA 5.16 - Intensidades das emissões de *up-conversion* na região do visível em função da potência da fonte de bombeio em 980 nm.

A FIGURA 5.17 mostra os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} o qual demonstra sucintamente o mecanismo proposto para os espectros de emissão das amostras do sistema $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2\text{:Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

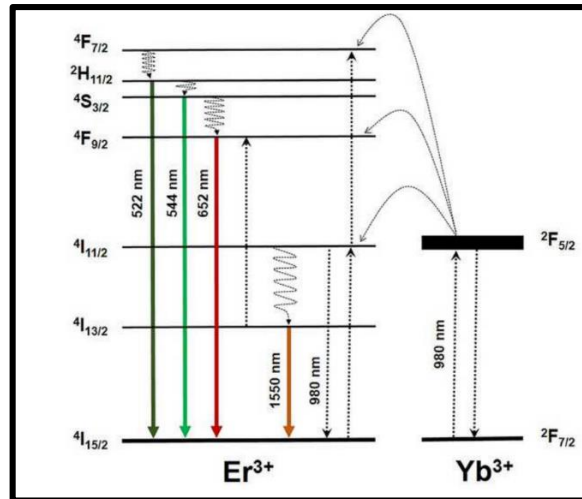
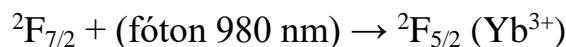
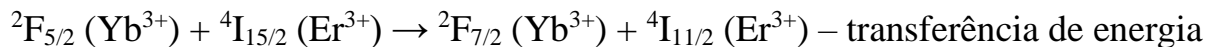
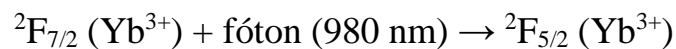
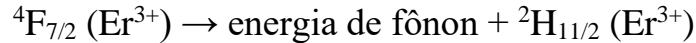
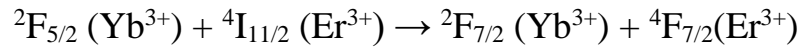


FIGURA 5.17 - Diagrama de níveis de energia para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e suas principais emissões quando excitados com uma fonte de bombeio em 980 nm.

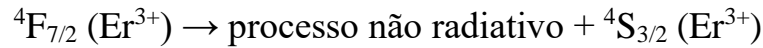
Todos os mecanismos propostos para as emissões de *up-conversion* na região do visível foram baseados no trabalho de (MANZANI et al., 2012), no qual um sistema vítreo baseado em TeO_2 é dopado com ambos os íons Er^{3+} e Yb^{3+} e apresentam emissões de *up-conversion* similares aos vidros estudados.

A emissão no verde pode ocorrer pela excitação dos íons Yb^{3+} a partir do estado fundamental ($^2\text{F}_{7/2}$) para o estado excitado ($^2\text{F}_{5/2}$), devido a absorção de um fóton em 980 nm. Assim sendo, os íons Yb^{3+} no estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ transferem esta energia para os íons de Er^{3+} , promovendo seus elétrons excitados do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível de mais alta energia $^4\text{F}_{7/2}$. Os íons de Er^{3+} excitados no estado $^4\text{F}_{7/2}$ relaxam através de um processo multifônon para os níveis luminescentes $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, levando a uma emissão na região do verde. O mecanismo responsável pela emissão observada pode ser esquematicamente representado:

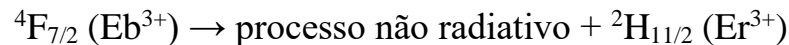
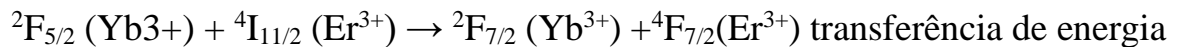
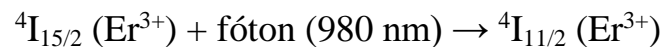
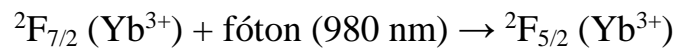




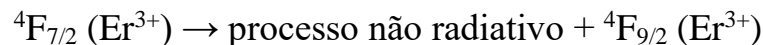
e ainda,



O outro mecanismo para a mesma emiss\u00e3o na regi\u00e3o do verde pode ocorrer pela excita\u00e7\u00e3o dos \u00edons Yb^{3+} do estado fundamental ${}^2F_{5/2}$ pela absor\u00e7\u00e3o de um f\u00f3ton, que ent\u00e3o transfere energia via relaxa\u00e7\u00e3o cruzada para os \u00edons Er^{3+} , promovendo estes a um n\u00edvel excitado de energia ${}^4I_{11/2}$. Ent\u00e3o, os f\u00f3tons em 980 nm absorvidos pelos \u00edons Er^{3+} promovem os el\u00e9trons para o n\u00edvel ${}^4F_{7/2}$, seguido de uma relaxa\u00e7\u00e3o multifon\u00f4n e em seguida passa para os n\u00edveis luminescentes ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, resultando tamb\u00e9m em uma emiss\u00e3o na regi\u00e3o do verde. O poss\u00edvel mecanismo envolvido \u00e9 proposto como se segue:



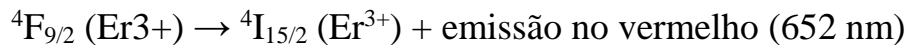
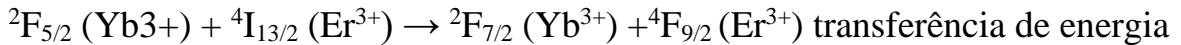
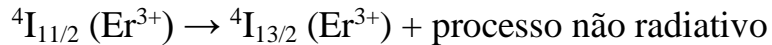
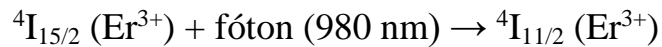
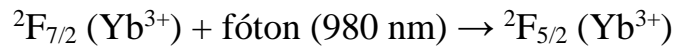
e ainda,



Em geral as emiss\u00f5es na regi\u00e3o do verde s\u00e3o obtidas quando o n\u00edvel de energia ${}^4F_{7/2}$ \u00e9 ocupado e ent\u00e3o ocorre um decaimento n\u00e3o radiativo que leva aos

níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ do íon Er^{3+} . Devido às proximidades destes níveis de energia, a diferença de energia entre eles depende da relação $K_B T$, onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Já para que ocorra a emissão na região do vermelho, o nível de energia $^4F_{9/2}$ do íon Er^{3+} necessita ser ocupado e este processo pode ocorrer de duas maneiras distintas. Inicialmente, os íons Yb^{3+} são excitados do nível fundamental $^2F_{5/2}$ decorrentes das absorções de fótons da fonte de bombeio em 980 nm. Por sua vez, os elétrons do íon Er^{3+} , decaem não radiativamente a partir do nível $^4I_{11/2}$ para o $^4I_{13/2}$. Então o nível $^4F_{9/2}$ pode ser ocupado pela absorção de um fóton de 980 nm ou então pela transferência de energia do íon Yb^{3+} que se encontra no estado excitado. O nível $^4F_{9/2}$ pode também ser ocupado devido a um decaimento não radiativo a partir $^4S_{3/2}$. O mecanismo envolvido proposto pode ser representado:



5.2.2.3 – Fotoluminescência na região do infravermelho

Para os íons de Er^{3+} , a luminescência se dá pelo decaimento radiativo do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ resultando em uma emissão de banda larga com um máximo situado por volta de 1550 nm. Similar ao comportamento de emissão *up-conversion* na região do visível, a presença dos íons Yb^{3+} possibilita a amplificação da emissão na região do infravermelho, onde o máximo de emissão está centrado em 1538 nm, desde que os íons de Yb^{3+} atuem

como sensibilizadores, como mostra a FIGURA 5.18 para as amostras SG02Er e SG02Er03Yb quando excitados por uma fonte de bombeio em 980 nm com potência de saída de 300 mW. Como podemos notar na FIGURA 5.18, a banda na região do infravermelho situada em 1538 nm apresenta um valor de intensidade aproximadamente duas vezes maior, quando as amostras apresentam íons itérbio em sua composição, este comportamento se deve aos íons itérbio possuírem seção de choque para a absorção em 980 muito superior ao dos íons érbio, fazendo com que íons itérbio absorvam e transfiram energia para os íons érbio mais eficientemente.

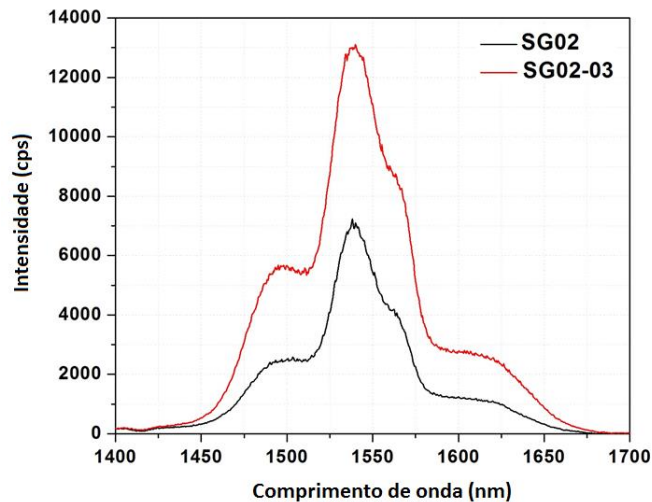


FIGURA 5.18 - Espectros de emissão na região do infravermelho para as amostras SG02Er (linha preta) e SG02Er03Yb (linha vermelha).

Ambos os espectros de emissão na região do infravermelho para as amostras SG02Er e SG02Er03Yb estão representados na FIGURA 5.19 para uma melhor comparação entre a largura à meia altura (FWHM) e a intensidade relativa. As amostras dopadas com ambos os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostraram bandas de emissão mais largas, por volta de 61 nm, quando comparada a amostra dopada somente com íons Er^{3+} , por volta de 49 nm, havendo assim um aumento de cerca de 12 nm na largura de banda, devido aos íons de Yb^{3+} atuarem como meios sensibilizadores e, portanto, absorverem mais eficientemente os fótons em 980 nm do que os íons Er^{3+} ,

transferindo então essa energia absorvida para os íons de Er^{3+} e assim aumentando a intensidade da emissão situada em 1538 nm.

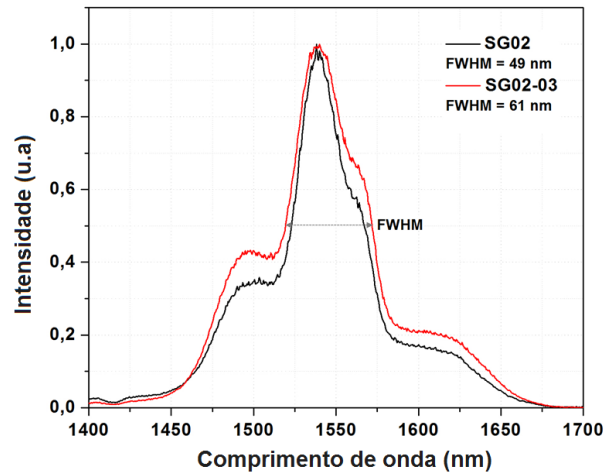


FIGURA 5.19 - Espectros de emissão normalizada para as amostras vítreas SG02Er e SG02Er03Yb.

A FIGURA 5.20 mostra os espectros de emissão na região do infravermelho compreendidos em um intervalo de comprimentos de onda de 1400 a 1700 nm, sob uma excitação em 980 nm, variando a potência entre 100 e 500 mW.

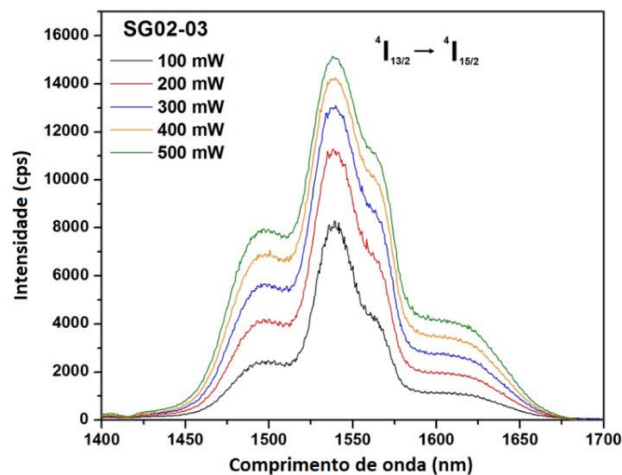


FIGURA 5.20 - Espectros de emissão na região do infravermelho entre 1400 e 1700 nm das amostras dopadas com ambos os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , variando a potência de bombeio entre 100 e 500 mW.

Como esperado, a intensidade de emissão compreendida nesta região aumenta em função do aumento da potência da fonte de bombeio e um ligeiro aumento na largura a meia altura também foi observado, este comportamento pode estar relacionado a potência de excitação, pois há um grande aumento na população do estado excitado dos íons e também pode estar relacionada à sensibilização devido à presença dos íons Yb^{3+} no sistema vítreo.

Dentre as amostras dopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, independentemente da energia de excitação, o aumento na intensidade de emissão é dominante para a amostra SG02Er03Yb, como mostra o gráfico de barras da intensidade de emissão (1538 nm), em função da potência de bombeamento (980 nm), o qual é demonstrado na FIGURA 5.21.

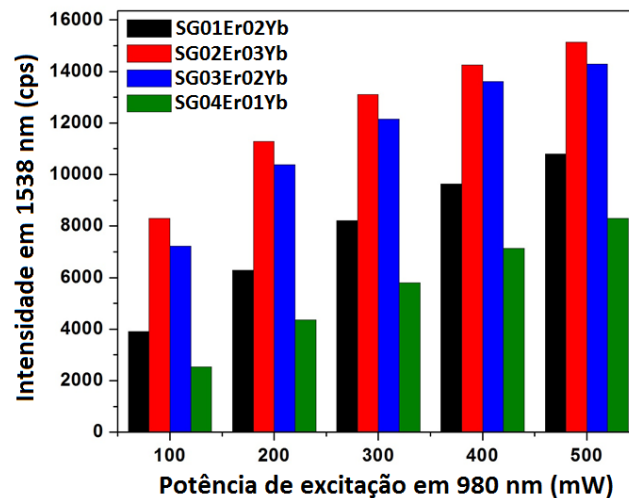


FIGURA 5.21 - Gráfico de barras relacionando a intensidade de emissão na região do infravermelho (1538 nm), sob diferentes potências de excitação (100 – 500 mW), para as amostras dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Assim sendo, devido à alta intensidade de emissão por volta de $1,5 \mu\text{m}$ apresentada pela amostra SG02Er03Yb, esta foi escolhida para a gravação dos guias de onda utilizando laser de fs e para avaliação do seu potencial ganho interno.

5.3 – Microfabricação no sistema SG dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Nesta seção serão abordados os resultados e discussões acerca das microfabricações realizadas na amostra SG02Er03Yb do sistema SG, bem como suas caracterizações passivas (perdas ópticas, seção transversal e perfil modal) e ativa (ganho interno).

5.3.1 – Perdas ópticas e a influência dos parâmetros de gravação

As propriedades físicas e a eficiência de propagação são características essenciais para serem analisadas quando se pretende avaliar o guiamento. Afim de se encontrar a melhor condição para a gravação de um guia de onda com baixas perdas e alta simetria, realizou-se uma extensa variação dos diferentes parâmetros para a gravação, dentre as quais podemos citar a abertura numérica da lente objetiva ($\text{NA} = 0,55$ e $0,65$), potência do laser (100 a 600 mW), velocidade de varredura (5 a 200 mm/s) e taxa de repetição (entre 50 e 600 kHz).

Diversos guias de onda foram gravados nas amostras do sistema SG utilizando a focalização transversal, sob $150\ \mu\text{m}$ de profundidade e distantes $250\ \mu\text{m}$ entre si, (agora denominados de MTLs), utilizando sempre uma duração de pulso de 300 fs. Os resultados do estudo da variação destes parâmetros serão apresentados nesta seção. A FIGURA 5.22 (A) mostra a vista superior dos guias de onda inscritos no interior da matriz vítrea; na seção esquerda da imagem pode-se ver a estrutura de uma fibra óptica de modo único (*Single Mode Fiber* - SMF). Podemos notar ainda que dependendo da condição de gravação, é possível obter estruturas do tipo periódica (B) ou contínua (C), as estruturas contínuas são desejáveis, pois apresentam a propriedade de guiamento da luz.

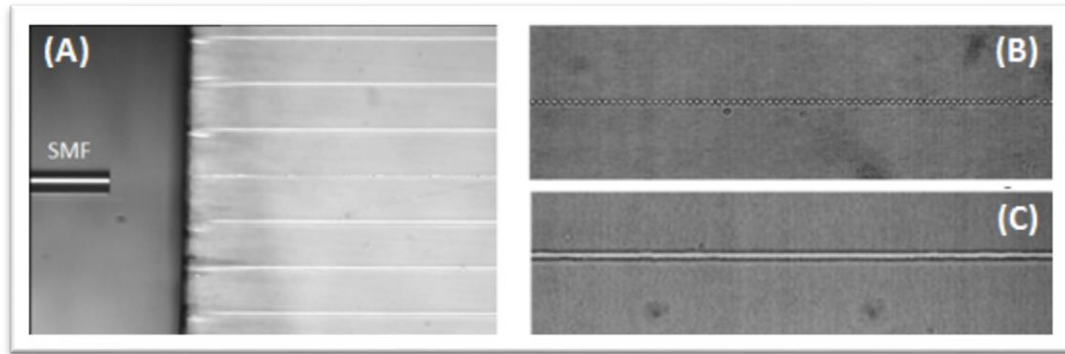


FIGURA 5.22 – (A) Imagem obtida por microscopia óptica da vista superior dos guias de onda e exemplos de estrutura do tipo periódica (B) e contínua (C).

Podemos iniciar analisando a seção transversal e as perdas por propagação dos guias de onda que foram gravados utilizando-se as condições presentes na TABELA 5.5.

TABELA 5.5 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL1.

Amostra	NA da lente objetiva	Velocidade de varredura (mm/s)	Taxa de repetição (kHz)	Potência do laser (mW)
MTL1	0,65	10	600	100
				150
				200
				300
				400
				480
				625

Para a análise das seções transversais dos guias gravados em todas as amostras utilizou-se um aparato experimental constituído de uma câmera SONY (SPT-M324) acoplada a uma lente 20 × (OLYMPUS, NA = 0.40) e uma fonte de luz branca, conforme demonstra a FIGURA 5.23.

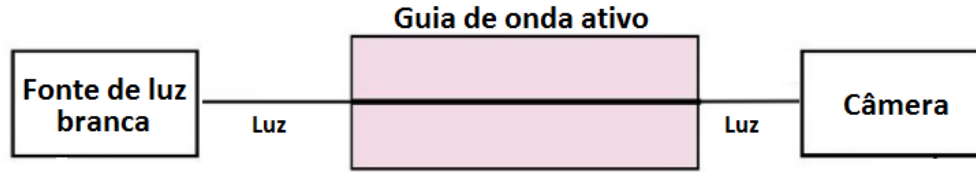


FIGURA 5.23 - Aparato experimental utilizado para observação da seção transversal dos guias gravados nas amostras vítreas do sistema SG.

Para a determinação das perdas por propagação dos canais inscritos nas amostras vítreas, utilizou-se o aparato, representado na FIGURA 5.24.

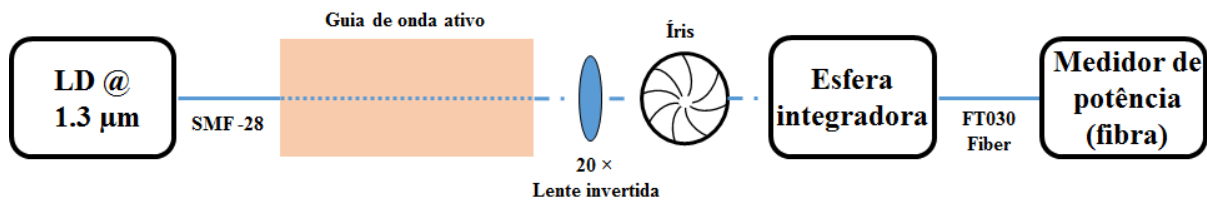


FIGURA 5.24 - Aparato para a determinação das perdas por propagação na região do infravermelho.

O aparato consiste de uma fonte laser diodo (HP – LST2525-D/C1) situado em $1,3 \mu\text{m}$, possuindo potência máxima de saída de $0,2 \text{ mW}$, conectado a uma fibra óptica de modo único (SMF – 28 Corning®), utilizada para acoplar a luz dentro do guia. A luz proveniente da saída do guia é colimada por uma lente invertida $20\times$ (Leitz Wetzlar L20). Uma íris foi introduzida entre a lente e a esfera integradora para eliminar a captura de luz espalhada e, após a íris, uma esfera integradora (ThorLabs IS200-4) foi posicionada para a obtenção de um espalhamento uniforme da luz, pois a potência do laser em $1,3 \mu\text{m}$ não é alta suficientemente para ser analisada por um medidor de potência de espaço livre. Por fim, a esta esfera integradora foi conectada uma fibra óptica especial (FT030, $NA = 0,39$), para coletar a luz da esfera integradora, e então leva-la até um medidor de potência de fibras (JDS Uniphase PS3 PDC). Utilizou-se um laser situado em $1,3 \mu\text{m}$, pois este comprimento de onda está compreendido fora da banda de absorção dos íons Er^{3+} . Somente desta

maneira pode-se realmente relacionar as perdas medidas, com as características intrínsecas dos guias de onda.

Para os guias de onda presentes nesta tese, a perda óptica por inserção (P_I) foi determinada pela equação:

$$P_I (dB) = -10 \log\left(\frac{P_{out}}{P_{in}}\right) \quad (5.1)$$

onde P_{out} é a potência de saída do guia e P_{in} é a potência de entrada (LAPOINTE e KASHYAP, 2014).

Portanto, para a determinação da perda por propagação (P_P), deve-se levar em consideração a perda por inserção, acoplamento e de Fresnel. A perda de Fresnel pode ser negligenciada quando se utiliza um líquido com índice de refração similar ao da fibra óptica acopladora. A perda por acoplamento (P_C) foi estimada por meio análises experimentais como sendo 0,2 dB para cada face (entrada e saída). A perda por propagação (P_P) foi então determinada através da equação 5.2.

$$P_P (dB/cm) = \frac{P_I + 2P_C}{L} \quad (5.2)$$

onde, P_P é a perda por propagação em decibéis (dB) e L é o comprimento do guia de onda em cm .

Após a coleta das imagens da seção transversal através de um software especializado (Image J) e determinação das perdas ópticas, é possível medir os diâmetros do núcleo e casca do guia de onda gerado, bem como a determinação de suas perdas por propagação em dB/cm.

A FIGURA 5.25 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica da seção transversal dos guias de onda produzidos pelas condições demonstradas na TABELA 5.5.

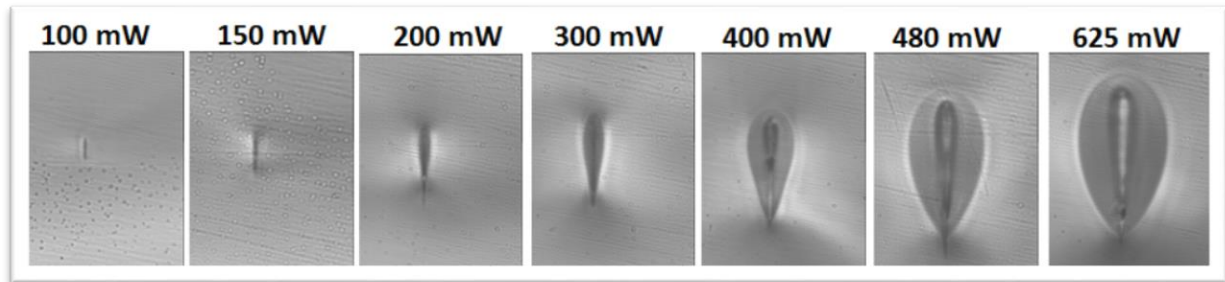


FIGURA 5.25 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $NA = 0,65$ e variando-se a potência do laser entre 100 e 625 mW.

Através da análise da seção transversal dos guias de onda inscritos, podemos notar que sob baixas potências do laser (abaixo de 200 mW) há a modificação no material. Porém, esta modificação apresenta baixíssimas dimensões, resultando no não guiamento da luz. Por outro lado, quando a potência do laser é suficientemente alta para a formação de estruturas com dimensões que permitam o guiamento, nota-se a formação de estruturas com seção transversal assimétrica, fazendo com que as perdas por propagação sejam bastante elevadas (7,2 dB/cm), conforme mostra a FIGURA 5.26. Estas elevadas perdas podem ser decorrentes do baixo acoplamento entre o modo oriundo da SMF, com o modo de perfil oval proveniente do guia de onda.

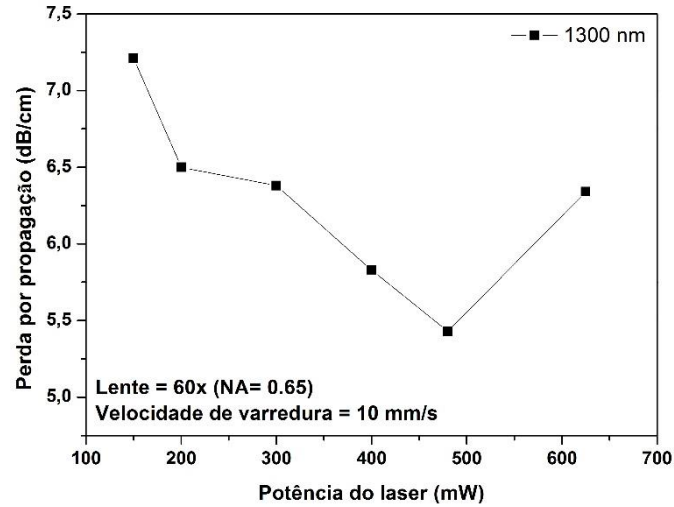


FIGURA 5.26 - Perdas por propagação amostra MTL1, gravadas utilizando-se NA = 0,65 e variando-se a potência do laser entre 100 e 625 mW.

Devido as altas perdas por propagação e seção transversal com formato elíptico, tornou-se necessário alterar as condições de gravação para se obter guias de onda com seção transversal simétrica. A amostra MTL2 foi gravada sob as mesmas condições da amostra MTL1, porém neste caso houve a troca da lente objetiva, bem como uma diminuição da potência do laser para o último guia, conforme mostra a TABELA 5.6.

TABELA 5.6 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL2.

Amostra	NA da lente objetiva	Velocidade de varredura (mm/s)	Taxa de repetição (kHz)	Potência do laser (mW)
MTL2	0,55	10	600	130
				150
				200
				270
				340
				400
				460
				520
				560
600				

Para contornar este empecilho, realizou-se a mudança da lente objetiva (de $NA = 0,65$ para $NA = 0,55$), pois é conhecido que lentes com maior NA apresentam menos aberrações, as quais estão ligadas a deformação na região focal do feixe laser (EATON-2 et al., 2012). A seção transversal para os guias de onda gravados na amostra MTL2 é demonstrada na FIGURA 5.27.

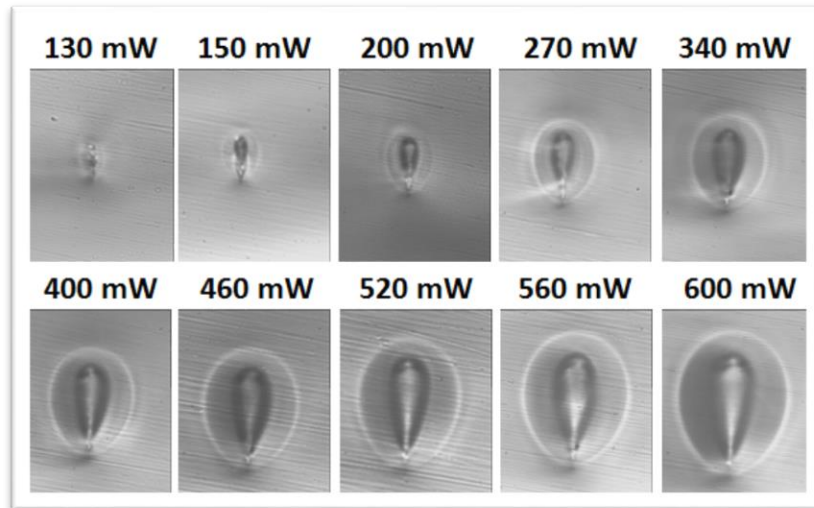


FIGURA 5.27 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $NA = 0,55$ e variando-se a potência do laser entre 130 e 600 mW.

Ao analisar as imagens obtidas por microscopia óptica da seção transversal dos guias, é claramente notável que, assim como os guias gravados na amostra MTL1, as estruturas formadas sob baixas potências do laser (abaixo de 200 mW) são bastante reduzidas. Em contrapartida, acima de 200 mW os guias de onda obtidos apresentam estruturas de maior dimensão, a qual possibilita um confinamento mais eficiente da luz, e, portanto, podem realizar o guiamento. Outro fato importante que merece destaque é a formação de guias de onda com seção transversal mais circulares, fazendo com que o acoplamento entre o perfil modal de uma SMF e o perfil modal do guia de onda seja maior, levando assim à formação de guias de onda que tendem a apresentar menores perdas ópticas. As perdas por

propagação para os guias de onda inscritos na amostra MTL2 são mostradas na FIGURA 5.28.

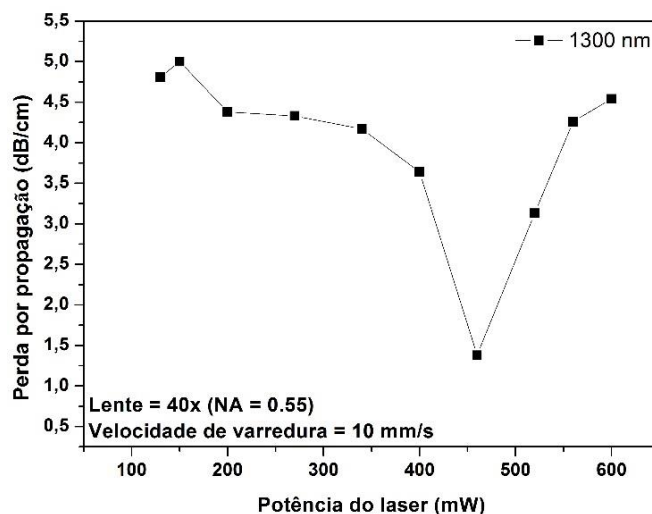


FIGURA 5.28 - Perdas por propagação amostra MTL2, gravadas utilizando-se $NA = 0,55$ e variando-se a potência do laser entre 130 e 600 mW.

A FIGURA 5.28 nos mostra que a amostra gravada se utilizando potência de 460 mW apresentou a menor perda por propagação (1,4 dB/cm) dentre todos os guias gravados nesta amostra. Este comportamento pode ser decorrente do alto acoplamento entre os modos do guia e da fibra óptica e baixo espalhamento devido a maior uniformidade do guia. Este valor se encontra próximo aqueles encontrados na literatura (SILVA et al., 2011, OSELLAME et al., 2006).

É bastante conhecido que mais dois parâmetros influenciam a simetria na seção transversal dos guias gravados com lasers de femtossegundos (EATON, 2008). Assim para melhor compreender os parâmetros que influenciam nas perdas por propagação e também na simetria da seção corte, realizou-se a variação das velocidades de varredura (MTL3) e também a taxa de repetição (MTL4). Por convenção, iremos iniciar analisando a influência da velocidade de varredura e as condições de gravação estão descritas na TABELA 5.7.

TABELA 5.7 - Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL3.

Amostra	NA da lente objetiva	Taxa de repetição (kHz)	Potência do laser (mW)	Velocidade de varredura (mm/s)
MTL3	0,55	600	460	5
				10
				15
				20
				30
				40
				50
				75
				100
				200

A FIGURA 5.29 mostra as imagens obtidas por microscopia da seção transversal dos guias de onda gravados no interior da amostra MTL3.

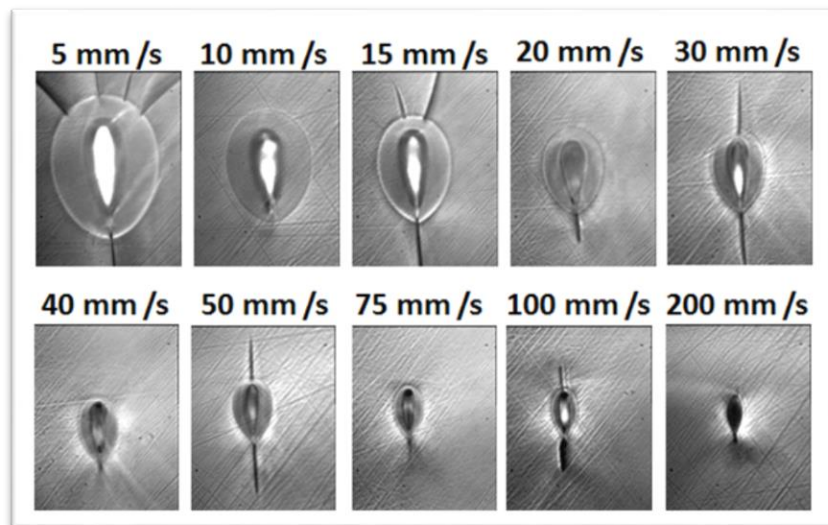


FIGURA 5.29 - Seção transversal para as amostras gravadas utilizando-se $NA = 0,55$ e variando-se a velocidade de varredura entre 5 e 200 mm/s.

Ao analisar as imagens da FIGURA 5.29 nota-se que baixas velocidades de varredura geram guias de onda com seção transversal com perfil ainda elíptico, porém com maior simetria quando comparados aqueles gravados com lentes com

maior NA e também maiores dimensões, que estão diretamente ligadas ao acúmulo de calor decorrentes dos pulsos do laser. Os guias de onda gravados com maior velocidade de varredura apresentam baixas dimensões, causando assim um baixo acoplamento entre os modos da fibra e do guia de onda, e, conseqüentemente altas perdas por propagação, conforme pode ser melhor compreendido analisando-se a FIGURA 5.30. As perdas ainda podem estar ligadas a trincas e rachaduras ao longo dos guias, devido a auto focalização do feixe, ao passar de um meio menos refringente (ar) para um meio de mais alta refringência (vidro). Conforme podemos notar, o guia de onda que apresentou a menor perda por propagação foi aquele gravado sob as mesmas condições do melhor guia da amostra MTL3, sendo inclusive seu valor igual (1,4 dB/cm), mostrando a exatidão das medidas realizadas e também a reprodutibilidade na qualidade dos guias de onda gravados neste sistema vítreo.

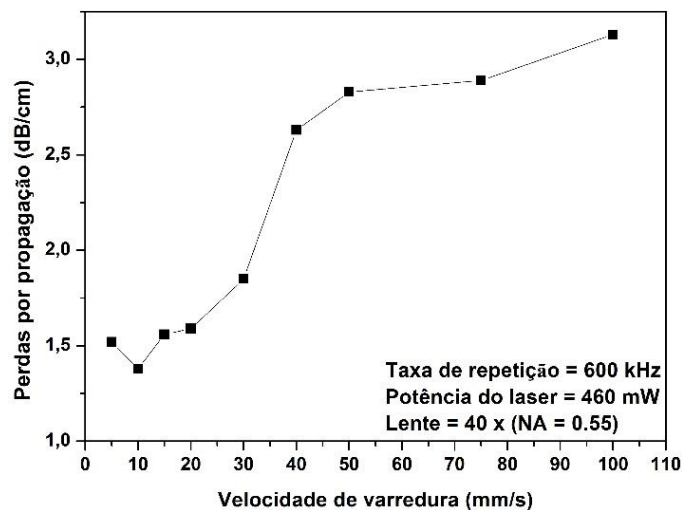


FIGURA 5.30 - Perdas por propagação dos guias de onda gravados na amostra MTL3, utilizando-se NA = 0,55 e variando-se a velocidade de varredura entre 5 e 200 mm/s.

A TABELA 5.8 exhibe as condições de gravação para o último parâmetro de gravação (taxa de repetição), o qual foi alterado para realizar a análise da seção transversal e também das perdas por propagação.

TABELA 5.8 – Condições para a gravação dos guias de onda da amostra MTL4

Amostra	NA da lente objetiva	Velocidade de varredura (mm/s)	Potência do laser (mW)	Taxa de repetição (kHz)
MTL4	0,55	10	460	50
				100
				200
				300
				400
				500
				600

Por fim, iremos analisar as imagens de microscopia óptica (FIGURA 5.31), da seção transversal dos guias de onda inscritos na amostra MTL4, ao realizar a variação da taxa de repetição do pulso entre 50 e 600 kHz.

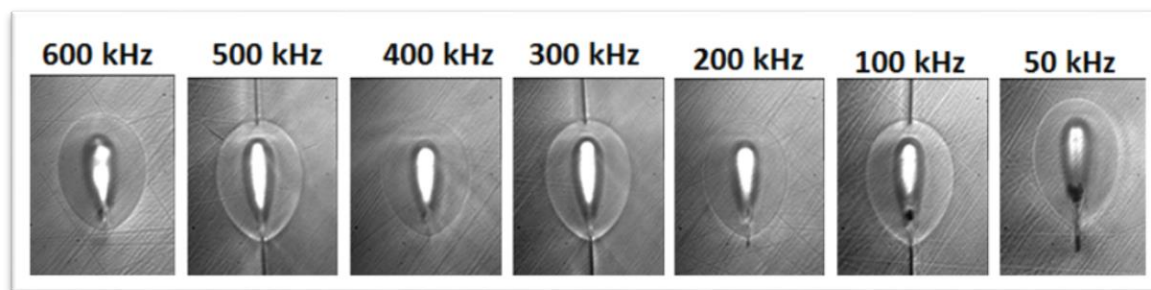


FIGURA 5.31 - Seção transversal para os guias de onda gravados na amostra MTL4, variando-se a taxa de repetição entre 50 e 600 kHz.

A análise das seções de corte dos guias de onda da amostra MTL4 nos fornece que a variação na taxa de repetição não gera grande influência na sua simetria, bem como, nas dimensões dos guias de onda, pois todos eles apresentam uma simetria oval bastante pronunciada e perdas por propagação similares, entre 1 e 2 dB/cm, exceto pelo guia de onda gravado sob uma taxa de repetição de 100 kHz, que apresentou uma elevada perda óptica, a qual pode estar relacionada a trincas no interior do guia, bem como o baixo acoplamento entre os modos da fibra e do guia

de onda. As perdas por propagação em função da taxa de repetição estão demonstradas na FIGURA 5.32, porém para o guia de onda gravado sob uma taxa de repetição de 50 kHz não foi possível realizar o guiamento da luz. Após a análise da vista superior deste guia de onda, notou-se que este guia em particular não apresentava uma continuidade do canal ao longo de toda a amostra, este se apresentava como pontos espaçados, tal como uma estrutura periódica.

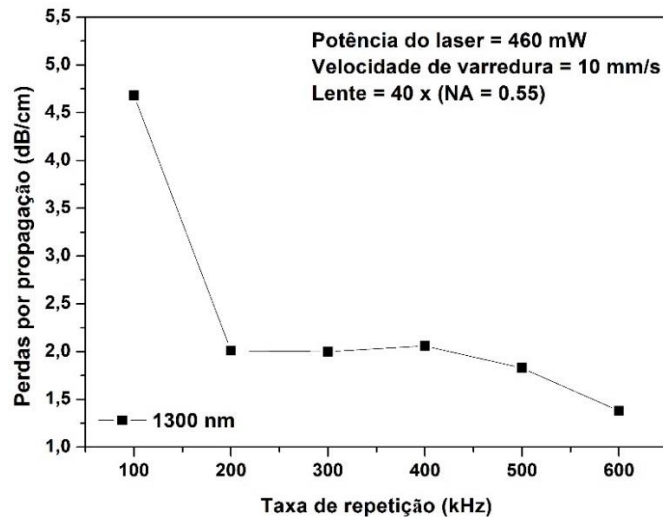


FIGURA 5.32 - Perdas por propagação dos guias de onda gravados na amostra MTL4, utilizando-se $NA = 0,55$ e variando-se a taxa de repetição entre 100 e 600 mm/s.

5.3.2 – Perfil modal no campo distante

Após a análise das perdas ópticas e também a investigação da seção transversal em função dos diferentes parâmetros utilizados, o próximo passo a ser realizado na análise de um guia de onda é medir o perfil de modo no campo distante. A FIGURA 5.33 demonstra o aparato experimental utilizado para determinação dos perfis modais. Além disso, é demonstrado também na FIGURA 5.33 alguns exemplos de diferentes modos (a, b, c), medidos utilizando-se uma câmera CCD.

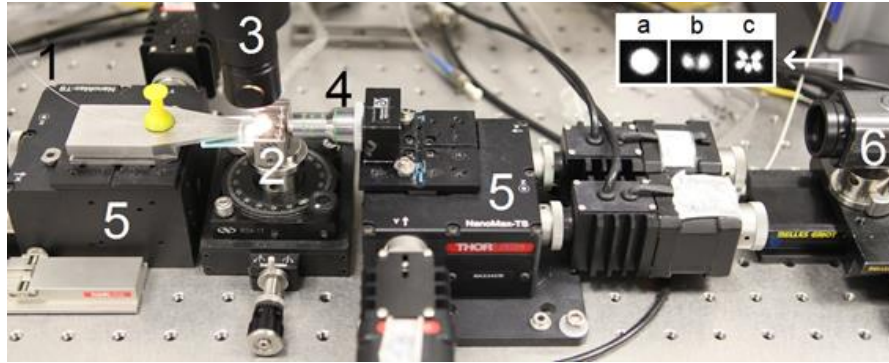


FIGURA 5.33 - Aparato para a medidas do guia de onda. 1: Acoplamento da fonte de luz sobre o guia. 2: Amostra contendo o guia de onda. 3: Microscópio. 4: Lente. 5: Micro ajustadores. 6: câmera CCD utilizada para a medida dos modos: a, b e c (LAPOINTE e KASHYAP, 2014).

Para todos os guias de onda (visíveis no microscópio) foi possível realizar as medidas dos perfis de modo no campo distante e assim determinar se os guias possuem condições para guiamento de um único ou múltiplos modos. Após a análise dos perfis de modo no campo distante, pudemos determinar e concluir que todos os guias de onda gravados nas diferentes amostras apresentam guiamento de modos múltiplos. As distribuições dos modos foram magnificadas utilizando-se a mesma lente objetiva e uma câmera CCD.

A FIGURA 5.34 demonstra um exemplo para os perfis modais obtidos para todos os guias de onda (multimodos), gravados com lasers de fs, contidos nesta tese. Ambos os perfis modais, modo Gaussiano (LP_{01}) e de mais alta ordem (LP_{11}), foram observados utilizando-se um laser sintonizável centrado em 1530 nm com uma potência média de 0,5 mW. Após a luz viajar através do guia e lente, o perfil modal foi coletado através de uma câmera CCD. Os modos suportados para todos os guias de onda produzidos e analisados nesta tese são LP_{01} e LP_{11} .

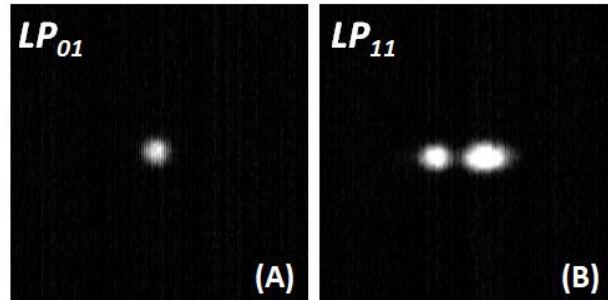


FIGURA 5.34 - Perfil modal no campo distante para o guia de onda de onda inscrito sob uma potência do laser em 460 mW, taxa de repetição de 600 kHz, velocidade de varredura de 10 mm/s e NA da lente objetiva em 0,55.

5.3.3 – Ganho interno

O ganho interno foi analisado através de um analisador óptico espectral (Ando – AQ6317B), variando-se o comprimento de onda do sinal de entrada entre 1520 e 1570 nm, utilizando-se para tal uma fonte laser sintonizável (JDS Uniphase SWS15101), sob um bombeamento em 980 nm (JDS Uniphase S27-7702-200), montado em uma estante (LDM – 4980) e ligado a um controlador de corrente (LDC – 3900). A potência do sinal de entrada foi mantida sempre constante e próximo a - 20 dB, para evitar a saturação do ganho. As medidas foram realizadas durante o doutorado-sanduíche do aluno na *École polytechnique de Montréal*.

A FIGURA 5.35 demonstra o aparato utilizado para as medidas de ganho interno. A fonte de bombeio consiste de um laser diodo fornecendo mais de 150 mW de potência. Ambos bombeamento e sinal de entrada foram multiplexados através do WDM 980/1550 nm (WDM – *wavelength-division multiplexing*) e acoplados ao guia de onda com auxílio de uma fibra óptica. O sinal de saída foi coletado utilizando-se uma fibra óptica padrão (SMF – 28 Corning®) e então o sinal foi coletado por um analisador óptico espectral.

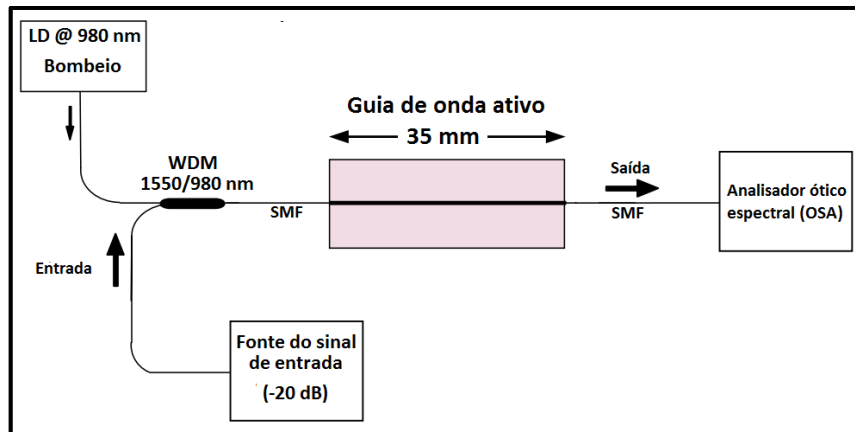


FIGURA 5.35 - Aparato experimental para a determinação do ganho interno para os guias de onda.

De acordo com (SILVA, 2011), o ganho interno (G) pode ser determinado através da equação:

$$G \text{ (dB/cm)} = \frac{10 \times \log \left(\frac{P_{ASE+Signal} - P_{ASE}}{P_{Signal}} \right)}{L} \quad (5.3)$$

onde, P_{ASE} representa a potência de emissão estimulada amplificada (ASE); P_{Signal} representa a potência do sinal de entrada; $P_{ASE+Signal}$ representa a soma da potência da emissão estimulada amplificada e potência do sinal de entrada e L é comprimento total do guia de onda. A equação 5.3 foi utilizada para todas as medidas de ganho interno, para os guias de onda presentes nesta tese.

Para determinar as potências a serem utilizadas na equação 5.3 deve-se realizar os três passos seguintes, os quais são primordiais para a determinação do ganho interno em dB/cm:

- (I) Ambos, bombeamento e sinal de entrada estão ligados; a potência de saída é medida através do analisador óptico espectral (OSA), e foi denominada como $P_{ASE+signal}$;

- (II) O bombeamento em 980 nm é desligado e mantém-se o sinal de entrada ligado, assim um novo valor para a potência de saída é medida através do analisador óptico espectral, e foi denominada como P_{signal} ;
- (III) O bombeamento em 980 nm é ligado novamente e o sinal de entrada é desligado, para a medição das emissões espontâneas amplificadas P_{ASE} através do analisador óptico espectral;

Baseado nas baixas perdas apresentadas e também no espectro de emissão na região do infravermelho, escolheu-se para realização das medidas de ganho interno o guia de onda que apresentou a menor perda por propagação, dentre todos os guias de onda inscritos. O guia de onda com a menor perda por propagação (1,4 dB/cm) foi gravado de acordo com as seguintes condições: Potência do laser em 460 mW, com duração de pulso de 300 fs, taxa de repetição de 600 kHz, velocidade de varredura de 10 mm/s e NA da lente objetiva em 0,55. Sob essas condições o laser oferece potência de pico média por volta de 2,4 MW. O intervalo entre os pulsos é de 1,6 μ s, a energia de cada pulso é 0,76 μ J, oferecendo uma média de $9,9 \times 10^{12}$ fótons por pulso. O guia de onda inscrito sob as condições supracitadas, passa a ser denominado aqui, como WG1.

Na FIGURA 5.36 é mostrado a seção transversal do guia de onda WG1 e suas respectivas dimensões em μ m, a vista superior da amostra e também o perfil modal no campo distante.



FIGURA 5.36 - Seção transversal, vista superior e perfil modal no campo distante para o guia de onda de onda WG1.

É possível notar que as dimensões da região interna do guia de onda WG1 são próximas a aqueles valores obtidos para as dimensões do modo no campo distante, estas dimensões similares indicam que o guiamento está ocorrendo na região interna no guia de onda (núcleo), além de um alto acoplamento entre o modo da fibra e do guia onda, porém é notório ainda o formato oval que ambos, guia de onda e modo guiado apresentam.

Como mencionado anteriormente, para todas as medidas de ganho interno o sinal de entrada foi mantido por volta de -20 dB para evitar a saturação do ganho e a potência de bombeio foi mantida no máximo (165 mW), afim de ocorrer a inversão de população, no qual o ganho interno está baseado. A FIGURA 5.37 mostra o ganho interno (G) do guia de onda ativo WG1.

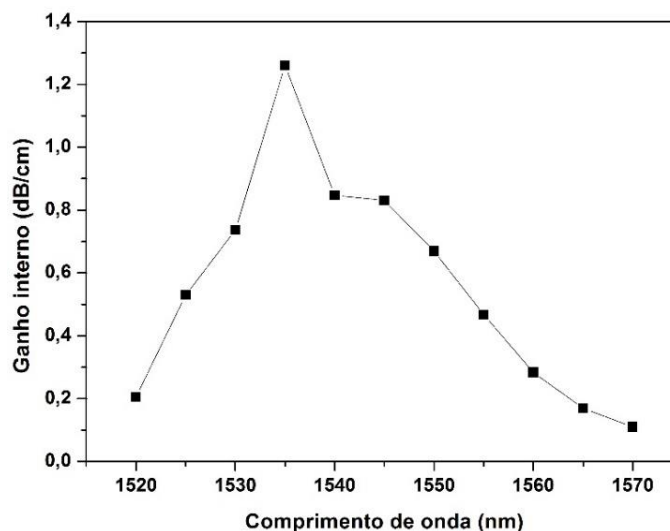


FIGURA 5.37 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência máxima de 165 mW para o guia de onda WG1.

O ganho interno apresenta um valor máximo para um sinal de entrada em 1535 nm, o qual está localizado na banda-C, utilizada para transmissão de dados na região das telecomunicações. E esta curva é bastante semelhante ao espectro de emissão dos íons Er^{3+} entre 1500 e 1600 nm. Para este guia de onda em particular (WG1), um ganho interno de aproximadamente 1,3 dB/cm em 1535 nm foi obtido, através da análise do ganho interno não foi possível observar sua saturação quando a potência do bombeamento foi colocada no máximo.

Diversos estudos realizados por diferentes grupos de pesquisa ao redor do mundo demonstram que vidros dopados com Er^{3+} (OSELLAME et al. 2002; THOMSON et al., 2005) e vidros co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} (TACCHEO et al., 2004, DELLA VALLE, et al., 2005), possuem um valor máximo para o ganho interno por volta de 1535 nm e a curva de ganho interno em função do comprimento de onda é similar àquela da FIGURA 5.37. Uma comparação na performance do ganho interno do guia de onda WG1 com aqueles presentes na literatura mostra que o ganho observado ainda é pequeno, porém é expressivo, pois ainda há a

possibilidade de manipular as condições de gravação, afim de aumentá-lo, através da diminuição das perdas. Vale salientar que em nosso experimento não houve a utilização de uma fonte dupla de bombeio, o qual pode atingir potências de bombeio próximas a 500 mW, tal como demonstra o aparato para o maior valor de ganho interno (3.2 dB/cm em 1535 nm), encontrado na literatura (OSELLAME et al., 2006).

Contudo, na tentativa de maximizar o ganho interno através da diminuição das perdas por propagação, realizou-se a gravação dos guias de onda utilizando-se uma fenda, previamente medida, entre o feixe laser e a lente objetiva. A aplicação da fenda é um método bastante conhecido e amplamente utilizado, quando deseja-se manipular a região focal do laser com intuito de melhorar a simetria na seção transversal dos guias de onda, esta técnica aparece mais bem descrita na seção 2.4.4.4 e é conhecida como reformulação do foco via fenda.

A FIGURA 5.38 demonstra a imagem de microscopia óptica na seção transversal do guia de onda WG1 sem (A) e com a aplicação de uma fenda de 250 μm WG2 (B).

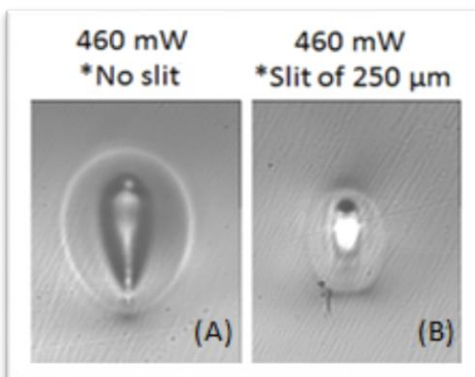


FIGURA 5.38 - Seção transversal para os guias de onda WG1 e WG2 através da aplicação de uma fenda de 250 μm entre o feixe e a lente objetiva.

Há dois resultados interessantes que surgem ao analisar as imagens da seção transversal dos guias de onda WG1 e WG2. O primeiro deles é que ao aplicar a fenda há uma diminuição considerável das dimensões das regiões internas (núcleo) e externa (casca), seguida pelo aumento da simetria circular de ambas as regiões. Esta modificação deve influenciar nas medidas de perdas ópticas, pois uma região mais simétrica tem a capacidade de guiar mais eficientemente a luz, e, também o acoplamento entre o modo fundamental da SMF e do guia de onda se torna mais eficiente. Após realizar as medidas de perdas por propagação, foi observado um decréscimo acentuado neste valor, passando de 1,4 para 0,8 dB/cm, havendo então uma diminuição de 0,6 dB/cm. Este valor é bastante similar, quando comparado a outros sistemas vítreos à base de fosfato (OSELLAME et al., 2004; TACCHEO et al., 2004) e germânio (SILVA, et al., 2014), contendo íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, que são potenciais candidatos para serem utilizados como um meio amplificador. A FIGURA 5.39 mostra a seção transversal e suas respectivas dimensões (A), a vista superior (B) e o modo de perfil no campo distante (C) para o guia de onda WG2. O perfil modal se mostrou bastante circular e com dimensões próximas ao perfil do modo da SMF (10,5 μm), esta proximidade nas dimensões favorece o acoplamento entre os modos.



FIGURA 5.39 - Seção transversal (A), vista superior (B) e perfil modal no campo distante (C) para o guia de onda de onda WG2.

Devido à baixa perda óptica demonstrada pelo guia de onda WG2 tornou-se interessante a análise do ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada, conforme demonstra a FIGURA 5.40.

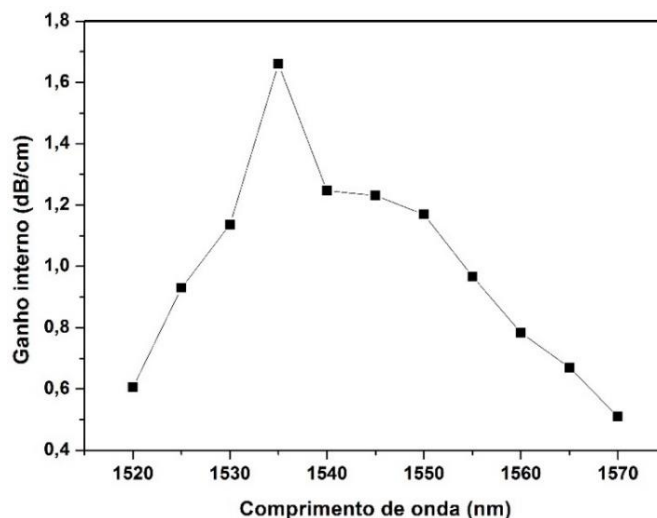


FIGURA 5.40 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência máxima de 165 mW para o guia de onda WG2.

A análise da FIGURA 5.40 mostra que o perfil de ganho interno em função do comprimento de onda é similar ao apresentado pelo guia WG1, apresentando um ganho interno máximo em 1535 nm próximo a 1,7 dB/cm, portanto houve um aumento de ganho interno em 0,5 dB/cm, o qual pode estar ligado ao acoplamento mais eficiente entre os perfis de modo da fibra e do guia de onda e somado a isto também há uma relação na diminuição das perdas ópticas. Novamente ao comparar este valor a aqueles presentes na literatura, este se mostra bastante promissor, pois os mais altos valores encontrados estão por volta de 2 e 3 dB/cm (OSELLAME, et al., 2006, DELLA VALLE, et al., 2005).

Afim de compreender o processo de ganho interno, ou seja, em qual potência da fonte de bombeio ocorre a inversão de população entre os elétrons presentes no nível excitado e fundamental dos íons érbio, tornou-se necessário monitorar o ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada (1520 – 1570nm), sob diferentes potências da fonte de bombeio (980 nm), a qual está representada na FIGURA 5.41 e é similar aquele apresentado por (THOMSON et al., 2010).

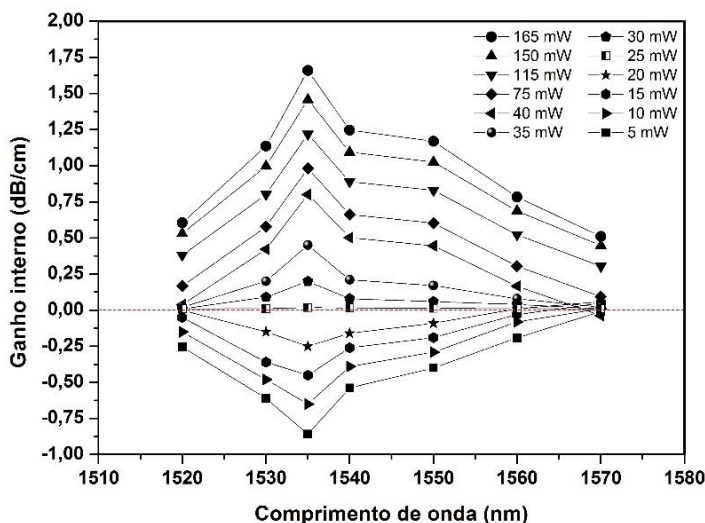


FIGURA 5.41 - Ganho interno em função do comprimento de onda do sinal de entrada sob uma fonte de bombeio situada em 980 nm com potência entre 5 e 165 mW, para o guia de onda WG2.

As curvas de ganho interno da FIGURA 5.41 apresentam 2 aspectos interessante, o primeiro deles é notar que o valor do ganho interno para baixas potências (abaixo de 20 mW) é negativo, isto significa que os fótons são absorvidos, ou seja, não há a inversão de população entre o nível energético excitado (${}^4I_{13/2}$) e fundamental (${}^4I_{15/2}$) dos íons érbios. Um marco interessante ocorre quando a amostra é exposta a uma potência de 25 mW da fonte de bombeio, pois, podemos notar que o ganho interno está próximo a zero, este comportamento indica que nesta potência os níveis enérgicos (excitado e fundamental) do íon érbio apresentam população de fótons similares. Por fim, potências altas (acima de 25 mW), proporcionam ganhos internos positivos, e então podemos compreender este fenômeno como sendo decorrente da inversão populacional dos níveis energéticos e, portanto, há um ganho efetivo do guia de onda.

Para finalizar o estudo do ganho interno e viabilizar a potencialidade deste material ser aplicado como um amplificador óptico em 1,5 μm , foi analisado o ganho interno em 1535 nm (máximo de ganho) e 1550 nm (comprimento de onda

utilizado para as telecomunicações), em função da potência da fonte de bombeio (980 nm), conforme é demonstrado na FIGURA 5.42.

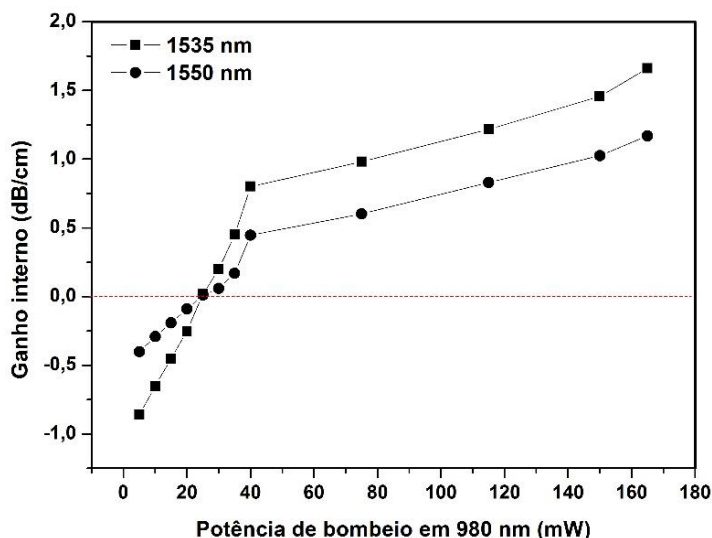


FIGURA 5.42 - Ganho interno em 1535 e 1550 nm, sob diferentes potências da fonte de bombeio (980 nm) para o guia de onda WG2.

A FIGURA 5.42, mostra dois resultados interessantes, o primeiro deles é que para o guia de onda WG2, há um aumento quase linear no valor do ganho interno para ambos os comprimentos de onda (1535 e 1550 nm), e, outro fato interessante é que, não houve uma saturação do ganho em função da potência da fonte de bombeio, portanto, acredita-se que ao aumentar a potência de excitação, através de fontes ainda mais potentes ou então pelo bombeamento duplo (duas fontes), o valor do ganho interno em ambos os comprimentos de onda, pode ser ainda mais alto. Esses altos valores de ganho interno estão de acordo com alguns outros sistemas vítreos baseados em diferentes sistemas vítreos presentes na literatura, tais como (I) vidro oxifluoreto de silício, com ganho de 2 dB/cm em 1536 nm, (THOMSON et al., 2005), (II) vidro à base de fosfato e telúrio, com ganho de 1,25 dB em 1555 nm (FERNANDEZ et al., 2008), (III) vidro calcogeneto, com ganho de 2,5 dB/cm, (SABAPATHY et al., 2012), (IV) vidro fosfato com ganho de 2,2 dB/cm

em 1535 nm (DELLA VALLE et al., 2005) e (V) vidro germanato com ganho de 2,7 dB/cm (SILVA et al., 2011). Contudo, o guia de onda WG2, gravado sob as condições anteriormente citadas e também através da aplicação da fenda na amostra do sistema SG dopado com os $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ se mostra bastante satisfatório para futuras aplicações em fotônica, a respeito da geração de luz na região do visível (*up-conversion*), e emissões na região do infravermelho.

Recentemente WANG e KONG, 2015 realizaram um estudo e demonstraram que é possível analisar os efeitos dos processos de *up-conversion* nas características de ganho (G) em guias de onda dopados somente com Er^{3+} e também $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O ganho foi analisado em função da extensão do guia de onda (L), potência de excitação (P_{P0}) e número de íons terras-raras (N_{Er} e $N_{\text{Yb}}/N_{\text{Er}}$), conforme mostra a FIGURA 5.43

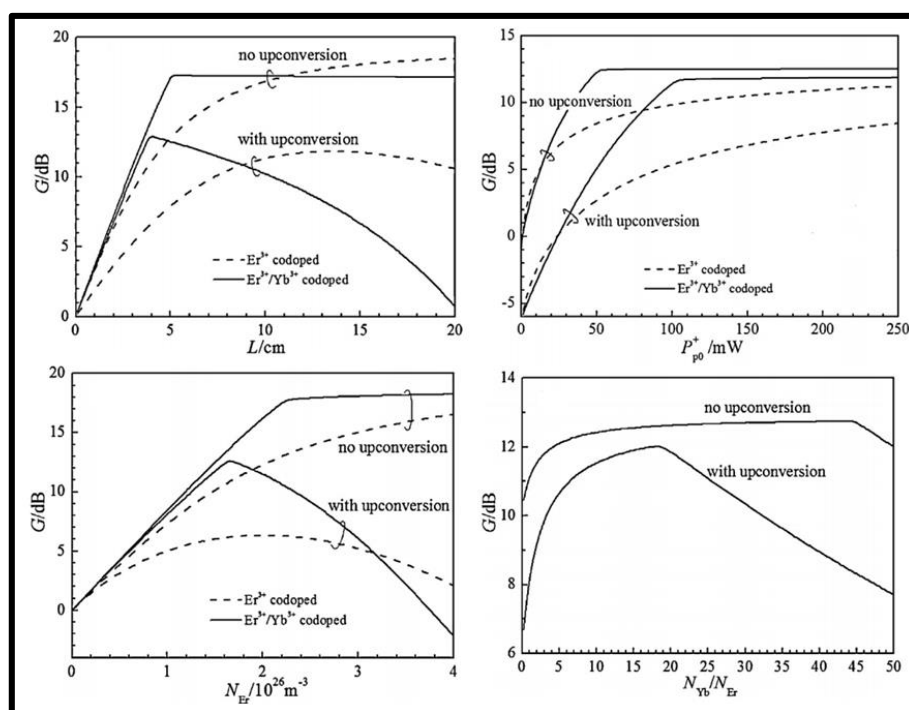


FIGURA 5.43 - Simulação computacional do ganho (G) em função do comprimento do guia de onda (L), potência de excitação (P_{P0}), número de íons érbio (N_{Er}) e razão entre o número de íons e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ ($N_{\text{Yb}}/N_{\text{Er}}$). Figura adaptada de WANG e KONG, 2015.

Ao analisar as imagens da FIGURA 5.43 é possível dizer que, através dos resultados de simulação (baseados no processo de transferência de energia), independentemente dos parâmetros alterados (extensão do guia de onda (L), potência de excitação (P_{P0}) e concentração dos íons TRs (N_{Er} e N_{Yb}/N_{Er}), o ganho irá sempre apresentar um valor máximo, seguido de uma não variação, ou então um decréscimo acentuado no valor do ganho. Portanto, podemos dizer que os efeitos cooperativos de *up-conversion* apresentam uma influência significativa nas características do amplificador óptico (WANG e KONG, 2015), pois como podemos notar, para altos valores de ganho (em dB), é possível dizer que os processos de *up-conversion* interferem negativamente, diminuindo assim o seu valor. Merece ser destacado ainda que os processos de *up-conversion* possuem um pequeno ou nenhum efeito nas características de ganho, para os guias de onda dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , quando este possui pequeno comprimento (abaixo de 3 cm), ou então quando possuem baixo números de íons Er^{3+} no interior do guia de onda (até $\sim 1.3 \times 10^{23}$ íons/m³).

A influência da potência da fonte de excitação (P_{P0}), fica claramente evidente ao analisar a FIGURA 5.24, pois para sistemas que não apresentam *up-conversion*, existe a possibilidade de se obter altos ganhos ($G > 5$ dB) sob baixas potências ($P_{P0} = 20$ mW), por outro lado, sistemas que apresentam processos de *up-conversion*, sob a mesma potência de excitação, o valor do ganho se mostra negativo, ou seja, somente há a absorção da radiação e não há uma efetiva amplificação óptica, pois não existe a inversão populacional entre o estados energéticos dos Er^{3+} .

6 – CONCLUSÃO

O sistema vítreo $\text{SbPO}_4\text{-GeO}_2$ (SG) apresentou amostras com elevada estabilidade térmica e durabilidade química, quando a composição química foi alterada, além de apresentar excelentes qualidade ópticas, tais como alta transparência e ausência de estrias, as quais são primordiais para aplicações em fotônica. As propriedades ópticas, térmicas e estruturais foram investigadas e por fim compreendidas, através do auxílio da interpretação dos resultados obtidos por diferentes técnicas experimentais. As propriedades estruturais se mostram bastante interessantes, uma vez que há a formação de anéis compostos por 6 estruturas tetraédricas de GeO_4 , os quais estão interligados por estruturas tetraédricas SbO_4 e PO_4 , as quais conferem ao vidro baixa temperatura de transição vítrea e alta temperatura de cristalização, fundamentais para a produção de guias de onda e fibras ópticas. Os dados de UV-Vis e Infravermelho mostram uma elevada janela de transmissão óptica (0.35 – 3 μm), apesar das absorções decorrentes dos grupos OH . Os valores de índice de refração ainda se mostram baixos quando comparados a outros sistemas vítreos à base de óxido de germânio e átomos pesados, porém a incorporação de outros óxidos, tais como PbO , WO_3 e Bi_2O_3 podem elevar o valor do índice de refração, aumentando assim, as chances deste material ser aplicado em dispositivos baseados em óptica não-linear, tal como um chaveador óptico.

Mesmo a baixa concentração de íons TRs no sistema SG, se mostrou bastante satisfatória, uma vez que foi possível observar as emissões com alta intensidade na região do visível (*up-conversion*), e também na região do infravermelho (1.5 μm). A intensidade de emissão de ambas bandas aumenta com a adição de Yb^{3+} ao sistema contendo Er^{3+} , pois o estudo da razão entre as concentrações, mostra que aquela com maior intensidade de emissão no infravermelho e visível, em função da potência do laser da fonte de bombeio foi a

amostra SG02Er03Yb, quando comparada a amostra contendo a mesma concentração de íons Er^{3+} . Os mecanismos propostos para ambas as emissões estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para diferentes sistemas vítreos dopados com íons Er^{3+} e Yb^{3+} . A razão de concentração escolhida para as amostras destinadas a produção dos guias de onda se mostrou bastante favorável, uma vez que baixas perdas por propagação (0,7 dB/cm) e relativos altos ganhos (1,7 dB/cm), foram observados. Contudo, os guias de onda produzidos através da aplicação de lasers de femtossegundo nas amostras contendo íons terras-raras do sistema vítreo SG, nesta tese produzidos e minuciosamente estudados, se mostram bastante promissores para serem potenciais candidatos a serem aplicados como meio de ganho para amplificadores ópticos que operam na terceira janela de transmissão óptica.

Por fim, podemos ainda nos recordar dos espectros de transmitância na região do infravermelho para amostras do sistema vítreo SG, demonstrados na FIGURA 5.6, os quais demonstram que há uma grande absorção entre 2,5 e 3,0 μm , atribuídas as vibrações dos grupos OH , os quais são incorporados involuntariamente a rede vítrea, através dos processos de síntese ou por contaminações dos reagentes químicos de partida. Uma maneira de aumentar a eficiência no ganho interno, através da diminuição das perdas por vibração de segundo harmônico ($\sim 3 \mu\text{m}$) dos grupos OH , seria utilizando uma câmara seca (*dry box*) durante o processo de fabricação do vidro, bem como avaliar novas rotas que não utilizem água durante seu processo síntese.

7 – PERSPECTIVAS FUTURAS

Os sistemas vítreos SG (não dopado e dopado com íons TRs), estudados nesta tese, demonstraram propriedades ópticas e térmicas bastante interessantes do ponto de vista tecnológico e devido à crescente demanda pela produção de novos sistemas de sensoriamento remoto, lasers de estado sólido, transmissão e armazenamento de dados, entre outros, há sempre a necessidade de se analisar a possibilidade da realização de trabalhos futuros.

Dentro deste contexto, pudemos demonstrar, através da realização de procedimentos experimentais que, o sistema vítreo SG apresenta a possibilidade de ser sintetizado na forma de pré-formas possuindo aproximadamente 15 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro, como demonstrado na FIGURA 7.1 (A), produzidas pelo método da sucção, anteriormente reportado por (MAZANI, 2011). As pré-formas produzidas podem ser utilizadas para a produção de fibras ópticas do tipo núcleo-casca, uma vez que esta apresenta elevada circularidade e concentricidade do núcleo, além de boa interface na região núcleo-casca, as quais são primordiais para um bom guiamento, e conseqüentemente, gerar baixas perdas ópticas. A coloração verde observada no núcleo da pré-forma é decorrente da dopagem com 0.5 % em mol de Cr_2O_3 , utilizada para criar um contraste entre o núcleo e casca, e assim poder analisar a região de interface, ao longo de toda extensão da pré-forma.



FIGURA 7.1 - Fotografias: (A) Pré-forma do tipo núcleo-casca para a amostra S4G6 e (B) Fatia da pré-forma do tipo núcleo-casca.

Foi realizada ainda uma tentativa de produzir uma rede de Bragg atuando em $1.5 \mu\text{m}$ (WBG – *waveguide Bragg grating*), no interior do monolito da amostra SG02Er03Yb (denominada WBG1), através do mesmo laser de fs utilizado para a gravação dos guias de onda presentes nesta tese, sob condições previamente analisadas e bastante específicas (potência do laser em 460 mW, taxa de repetição em 50 kHz e velocidade de varredura em 22.11 mm/s). A FIGURA 7.2 mostra o espectro de reflexão obtido pela técnica de reflectometria óptica (OBR – *optical backscatter reflectometer*) (A), e, vista superior (B) da amostra WBG1, além de um exemplo para uma rede de Bragg no interior de uma fibra óptica (FBG – *fiber Bragg grating*) e o perfil do índice de refração linear ao longo da extensão do núcleo (C).

Um WBG é similar a uma FBG, que é um tipo de refletor de Bragg (DBR – *distributed Bragg reflector*), constituído por múltiplas camadas possuindo diferentes valores de n_0 . O princípio fundamental por trás da operação das FBGs e WBGs, é a reflexão de Fresnel, onde a luz que se propaga em meios possuindo diferentes valores de n_0 , pode ser refletida ou então refratada nas interfaces entre camadas. Portanto, as FBGs e WBGs podem refletir um determinado comprimento de onda em particular, e, transmitir todos os outros (KASHYAP, 1999). O comprimento de onda refletido (λ_B – comprimento de onda de Bragg), é definido pela relação:

$$\lambda_B = n_e \Lambda$$

onde n_e é o índice de refração efetivo e Λ é a periodicidade da rede.

Os conceitos mais aprofundados a respeito das redes de Bragg não fazem parte do escopo principal desta tese, entretanto, excelentes livros (KASHYAP, 1999) e artigos científicos (GAGNÉ et al., 2014) que abordam este tema, podem ser facilmente encontrados na literatura.

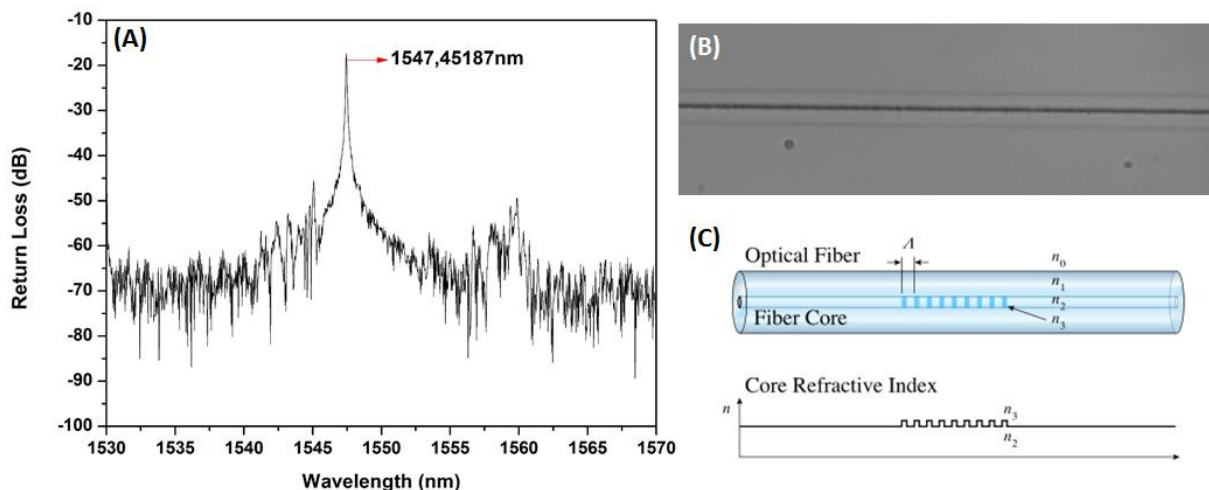


FIGURA 7.2 - Espectro de reflexão (A) e vista superior (B) da amostra WBG1; exemplo de uma rede de Bragg no interior de fibra óptica (C) e seu perfil de índice de refração.

Uma análise qualitativa da FIGURA 7.2 (A) mostra que o canal gerado apresenta a possibilidade de retornar uma alta quantidade de luz, com comprimento de onda exato em 1547 nm, este comportamento pode ser decorrente da aparente estrutura segmentada presente na FIGURA 7.2 (B), a qual é similar à da FIGURA 7.2 (C), este comportamento é desejável, e pode ser usado por exemplo para a geração de lasers de estado sólido atuando em 1.5 μm , onde a rede de Bragg no interior do vidro atuaria como a cavidade necessária para a amplificação da intensidade de luz. Porém estudos mais aprofundados devem ser realizados para avaliar a real potencialidade deste material em aplicações práticas.

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, M. J. An introduction to optical waveguides. 1^a ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1981. p. 1 – 35.

AMS, M., MARSHALL, G. D., DECKKER, P., DUBOV, M., MEZENTSEV, V. K., BENNION, I. & WITHFORD, M. J. “Investigation of ultrafast laser-photonic materials interaction: Challenges for directly written glass photonic”. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., **14**(5): 1370, 2008.

AMS, M., MARSHALL, G. D., SPENCER, D. J. & WITHFORD, M. J. “Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses”. Opt. Exp., **13**(15): 5676, 2005.

ARAÚJO, C. B. de, FALCÃO-FILHO, E. L., HUMEAU, A., GUICHAOUA, D., BOUDEBS, G. & KASSAB, L. R. P. “Picosecond third-order nonlinearity of lead-oxide glasses in the infrared”. App. Phys. Lett., **87**: 221904, 2005.

ARAÚJO, C. B. de, HUMEAU, A., BOUDEBS, G., DEL CACHO, V. D. & KASSAB, L. R. P. “Giant third-order nonlinearity of lead and germanium based films in the visible and in the infrared”. J. App. Phys, **101**: 066103, 2007.

AUZEL, F. “Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids”. Chem. Rev., **104**(1): 139, 2004.

BEGOU, T., BÊCHE B., GORSSARD, N., ZYSS, J., GOULLET, A., JÉZÉQUEL, G. & GAVIOT, E. “Marcatili’s extended approach: comparison to semi-vectorial methods applied to pedestal waveguide design”. J. Opt. A, **10**: 055310, 2008.

BLOEMBERGEN, N. “Solid state infrared quantum counters”. Phys. Rev. Lett., **8**(3): 84, 1959.

BUREAU, B., ZHANG, H. H., SMEKTALA, F., ADAM, J., TROLES, J., HONG, L., BOUSSARD-PLÈDEL, C., LUCAS, J., LUCAS, P. COQ, D. L., RILEY, M. R. & SIMMONS, H. “Recent advances in chalcogenide glasses”. J. Non-Cryst. Sol., **345**: 276, 2004.

CACHO, V. D. de “Produção e caracterização de guias de onda de telureto telurito e germanato para aplicações em optoeletrônica”. São Paulo, Programa de Pós-graduação em engenharia - Escola Politécnica da USP, 2010. Tese de doutorado, 171p.

CAI, Z. “Point temperature sensor based on green upconversion emission in an Er:ZILALiP microsphere”. *Sensor Actua. A-Phys.*, **108**: 187, 2003.

CAMARGO, A. S. S. de “Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺”. Programa de pós-graduação em física, São Carlos, Instituto de física – USP, tese de doutorado, 2003, 173 p.

CHAUDHARI, A. D., WEST, L. C., ROBERTS, C. W. & YICHENG, L. “Highly compact optical waveguides with a novel pedestal geometry”. *IEEE Photonic. Tech. Lett.*, **7**: 526, 1995.

CHENG, J., ZHANG, W., ZHOU, Q., WANG, Y., HUANG, Y. & PENG, J. “Single polarization transmission in pedestal-supported silicon waveguides”. *Opt. Lett.*, **36**: 1797, 2011.

CHRISTOFER, G. P., CHRISTIAN, K., MASAFUMI, F., ANDREAS, P., THOMAS, S., JRG, L. & WOLFGANG, F. “Radiation modes and roughness loss in high index-contrast waveguides”. *IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron.*, **12**: 1306, 2006.

DAVIS, K., MIURA, K., SUGIMOTO, N. & HIRAO, K. “Writing waveguides in glass with femtosecond laser”. *Opt. Lett.*, **21**(21): 1729, 1996.

DELLA VALLE, G., OSELLAME, R., CHIODO, N., TACCHEO, S., CERULLO, G., LAPORTA, P., KILLI, A., MORGNER, U., LEDERER, M. & KOPF, D. “C-band waveguide amplifier produced by femtosecond laser writing”. *Opt. Exp.*, **13**(16): 5976, 2005.

DESURVIRE, E., KAZMIERSKI, C., LELARGE, F., MERCADET, X., SCAVENNEC, A., KISH, F. A., WELCH, D. F., NAGARAJAN, R., JOYNER, C. H., SCHNEIDER JR, R. P., CORZINE, S. W., KATO, EVANS, M., P. W., ZIARI, M., DENTAI, A. G., PLEUMEEKERS, MUTHIAH, J. L., BIGO, R., S., NAKAZAWA, M., RICHARDSON, D. J., POLLETI, F., PETROVICH, M. N., ALAM, S. U., LOH, W. H. & PAYNE, D. N. “Science and technology challenges in XXIst century optical communications”. *Compets Rendus Physique*, **12**: 387, 2011.

Di MARTINO, D. SANTOS, L. F., MARQUES, A. C. & ALMEIDA, R. M. “Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses”. *J. of Non-Cryst- Sol.*, **293**: 394, 2001.

DICK, H. B., TEHRANI, M. & HOH, H. “Phacoemulsification and vitrectomy with the Erbium: or Neodymium:YAG-laser”. *Medical Laser Application*, **17**: 313, 2002.

DUMBAUGH, W. R. “Heavy metal oxides glasses containing Bi_2O_3 ”. *Phys. Chem. Of Glass* **251**: 215, 1986.

EATON, S. M., ZHANG, H., NG, M. L., LI, J., CHEN, W., HO, S. & HERMAN, P. R. “Transition from thermal diffusion to heat accumulation in high repetition rate femtosecond laser writing of buried optical waveguides”. *Opt. Exp.*, **16**(13): 9443, 2008.

EATON-1, S. M. & HERMAN, P. R. “Passive photonic devices in glass”. IN: “Femtosecond Laser Micromachining”. OSELLAME, R., CERULLO, G., e RAMPONI, R. (Eds.). Nova Iorque, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. p. 155 – 193.

EATON-2, S. M., CERULLO, G., OSELLAME, R. “Fundamentals of femtosecond laser modification of bulk dielectrics”. IN: “Femtosecond Laser Micromachining”. OSELLAME, R., CERULLO, G., e RAMPONI, R. (Eds.). Nova Iorque, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. p. 3 – 16.

FALCÃO-FILHO, E. L., ARAÚDO, C. B., BOSCO, C. A. C., MACIEL, G. S., ACIOLI, L. H., NALIN, M. & MESSADDEQ, Y. “Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response”. *J. of Appl. Phys.*, **97**, 013505, 2005.

FENG, X., TANABE, S. & HANADA, T. “Spectroscopic properties and thermal stability of Er^{3+} -doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(1): 165, 2001.

FERNANDEZ, T. T., DELLA VALLE, G., OSELLAME, R., JOSE, G. CHIODO, N., JHA, A. & LAPORTA, P. “Active waveguides written by femtosecond laser irradiation in an erbium-doped phospho-tellurite glass”. *Opt. Exp.*, **16**(19): 15198, 2008.

FERRER, A., DIEZ-BLANCO, V., RUIZ, A., SIEGEL, J. & SOLIS, J. “Deep surface optical waveguides produced by direct writing with femtosecond laser pulses in fused silica and phosphate glass”. *Appl. Surf. Sci.*, **254**(4): 1121, 2007.

FERRERA, M., RAZZARI, L., DUCHESNE, D., MORANDOTTI, R., YANG, Z., LISCIDINI, M., SIPE, J. E., CHU, S., LITTLE, B. E. & MOSS, D. J. “Low-power continuous-wave nonlinear optics in doped silica glass integrated waveguide structures”. *Nat. Photon.*, **2**:737, 2008.

FLOREA, C. & WINICK, K. A. "Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond laser pulses". *Journal of Lightwave Technology*, **21**: 246, 2003.

FORK, R. L., GREENE, B. I. & SHANK, C. V. "Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse mode-locking". *Appl. Phys. Lett.*, **38**: 671, 1981.

GAGNÉ, M., LORANGER, S., LAPOINTE, J., KASHYAP, R. "Fabrication of high quality, ultra-long fiber Bragg gratings: up to 2 milion periods in phase". *Opt. Exp.*, **22**(1): 387, 2014.

GATTASS, R. R. & MAZUR, E. "Femtosecond laser micromachining in transparent materials". *Nat. Photon.*, **2**(4): 219, 2008

GAWELDA, W., PUERTO, D., SIEGEL, J., FERRER, A., LA CRUZ, A. R. de, FERNANDEZ, H. & SOLIS, J., "Ultrafast imaging of transient electronic plasmas produced in conditions of femtosecond waveguide writing in dielectrics". *Appl. Phys. Lett.*, **93**(12): 121109, 2008.

GHATAK, A. & THYAGARAJAN, K. *Introduction to fiber optics*. 1^a ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1998, p. 107.

GUO, R., WANG, X., ZANG, K., WANG, B., WANG, L., GAO, L. & ZHOU, Z. "Optical amplification in Er/Yb silicate strip loaded waveguide". *Appl. Phys. Lett.*, **99**: 161115, 2011.

HENDERSON, G. S. & AMOS, R. T. "The structure of alkali germanophosphate glasses by Raman spectroscopy". *J. of Non-Cryst. Sol.*, **328**: 1, 2003.

HENDERSON, G. S. & FLEET, M. E. "The structure of glasses along the Na₂O-GeO₂ join". *J. Non-Cryst. Sol.*, **134**(3): 259, 1991.

HENDERSON, G. S. & WANG, H. M. "Germanium coordination and the germanate anomaly". *European Journal of Mineralogy*, **14**(4): 733, 2002.

HNATOVSKY, C., TAYLOR, R. S., RAJEEV, P. P., SIMOVA, E., BHARDWAJ, V. R., RAYNER, D. M. & CORKUM, P. B. "Pulse duration dependence of femtosecond-laser-fabricated nanogratings in fused silica". *Appl. Phys. Lett.*, **87**(1):014104, 2005.

HWANG, B. -C., JIANG, S., LUO, T., SORBELLO, G. & PEYGHAMBARIAN, N. "Cooperative upconversion and energy transfer of new high Er³⁺- and Yb³⁺-Er³⁺-doped phosphate glasses". *J. Opt. Soc. Am. B*, **17**: 833, 2000.

ITOH, K., WATANABE, W., NOLTE, S. & SCHAFFER, C. B. “Ultrafast processes for bulk modification of transparent materials”. *MRS Bull.*, **31**(8): 620, 2006.

JONES JR, W. B. *Introduction to optical fiber communication systems*. 1^a ed. Nova Iorque, Rinehart & Winston, 1988, p. 127

JOUBERT, M. F. “Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials”. *Opt. Mat.*, **11**: 181, 1999.

JUDD, B. R. “Optical absorption intensities of rare-earth ions”. *Phys. Rev.*, **127**: 750, 1962.

JUODKAZIS, S., NISHIMURA, K., TANAKA, S., MISAWA, H., GAMALY, E. G., LUTHER-DAVIES, B., HALLO, L., NICOLAI, P. & TIKHONCHUCK, V. T. “Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: Evidence of multimegabar pressures”. *Phys. Rev. Lett.*, **96**(16): 166101, 2006.

KAINDL, R., TOBBENS, D. M., PENNER, S., BIELZ, T. SOISUWAN & S., KLOTZER, B. “Quantum mechanical calculations of the vibrational of quartz- and rutile-type of GeO₂”. *Phys. Chem. Minerals*, **38**: 47, 2012.

KAMITSOS, E. I., YIANNPOULOS, Y. D., KARAKASSIDES, M. A., CHRYSSIKOS, G. D. & JAIN, H. “Raman and infrared structural investigation of xRb₂O-(1-x)GeO₂ glasses”. *J. Phys. Chem.*, **100**: 11755, 1996.

KASHYAP, R. *Fiber Bragg Gratings*. 1^a ed. Nova Iorque, Academic Press, 1999. p. 119 – 187.

KELDYSH, L. V. “Ionization in the field of a strong electromagnetic wave”. *Sov. Phys. JETP*, **20**(5): 1307, 1965.

KIK, P. G. e POLMAN, A. “Erbium doped optical waveguide amplifiers on silicon”. *MRS Bulletin*, **23**(4): 48, 1998.

KOESTER, C. J. & SNITZER, E. “Amplification in a fiber laser”. *Appl. Opt.*, **3**(11): 1182, 1964.

LAPOINTE, J. & KASHYAP, R. “Laser processed photonic devices”. IN: “Planar Waveguides and Other Confined Gemotries”. MAROWSKY, G. (Ed.), Nova Iorque, Springer New York, 2014. p. 129 – 167.

LI KAM WA, P., SITCH, J. E., MASON, N. J., ROBERTS, J. S. & ROBSON, P. N. “All optical multiple-quantum-well waveguides switch”. *Elect. Lett.*, **21**: 26, 1985.

LITTLE, B. E., LAINE, J. P., LIM, D. R., HAUS, H. A., KIMERLING, L. C. & CHU, S. T. "Pedestal antiresonant reflecting waveguides for robust coupling to microsphere resonators and for microphotonic circuits". *Opt. Lett.*, **25**: 73, 2000.

LITTLE, D. J., AMS, M., DEKKER, P., MARSHAL, G. D., DAWES, J. M. & WITHFORD, M. J. "Femtosecond laser modification of fused silica: the effect of writing polarization on Si-O ring structure". *Opt. Exp.*, **16**(24): 20029, 2008.

LOU, L., BOYER, D., BERTRAND-CHADEYRON, G., BERNSTEIN, E., MAHIOU, R. & MUGNIER, J. "Sol-gel waveguide thin film of YBO₃: preparation and characterization" *Opt. Mat.*, **15**(1): 1, 2000.

MAIMAN, T. H. "Stimulated optical radiation in ruby". *Nature*, **187**: 493, 1960.

MANZANI, D. "Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho". Programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2011, Tese de doutorado. 227 p.

MANZANI, D., FERRARI, J. L., POLACHINI, F. C, MESSADDEQ, Y. & RIBEIRO, S. J. L. "1.5 μm and visible up-conversion emission in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications" *J. Mater. Chem.*, **22**: 1650, 2012.

MARGARYAN, A. & PILIAVIN, M. A. Germanate glasses: Structure, spectroscopy, and properties. 1^a ed. Michigan, Artech House, 1993. p 181

MARSHALL, G. D., DEKKER, P., AMS, M., PIPER, J. A. & WITHFORD, M. J. "Directly written monolithic waveguide laser incorporating a distributed feedback waveguide-Bragg grating" *Opt. Lett.* **33**: 956, 2008.

MARTICALLI, E. A. J. "Dielectric rectangular waveguide and directional coupler for integrated optics". *Bell Syst. Tech. Jour.*, **48**(7): 2071, 1969.

MARTUCCI, A., CHIASERA, A., MONTAGNA, M. & FERRARI, M. "Erbium-doped GeO₂-TiO₂ sol-gel waveguides". *J. Non-Cryst. Sol.*, **322**: 295, 2003.

MINISCALCO, W. J. Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers. 2^a ed. New York, CRC Press, 2001, p. 20

MIURA, K., QIU, J. R., INOUE, H., MITSUYU, T. & HIRAO, K. "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser". *Appl. Phys Lett.*, **71**(23): 3329, 1997.

NALIN, M. “Vidros Polianiônicos à base de Antimônio”, Programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2002, Tese de doutorado. 230 p.

NALIN, M., POIRIER, G., RIBEIRO, S.J.L., MESSADDEQ, Y. & CESCATO, L. “Glasses in the $\text{SbPO}_4\text{-WO}_3$ system”. *J. Non-Cryst. Sol.*, **353**: 1592, 2007.

NALIN, M., POULAIN, Ma., POULAIN, Mi., RIBEIRO, S. J. L., MESSADDEQ, Y. “Antimony oxide based glasses”. *J. of Non-Cryst. Sol.*, **284**: 110, 2001.

NALIN, M., RIBEIRO, S. J. L., MANZANI, D., GONÇALVES, R. R., POIRIER, G., CASSANGES, F. C., de MATOS, C. J. S., MENDONÇA, C. R., de Boni, L., MISOGUTI, L., MALTA, O., LEDEMI, Y., MESSADDEQ, S. & MESSADDEQ, Y. “Materiais vítreos e luz: Parte 1”. *Quim. Nova*, *in press*, 2015.

NASU, Y., KOHOTOKU, M. & HIBINO, Y. “Low-loss waveguide written with a femtosecond laser for flexible interconnection in a planar light-wave circuit”. *Opt. Lett.*, **30**(7): 723, 2005.

OFELT, G. S. “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions” *J. Chem. Phys.*, **37**: 511, 1962.

OKAMOTO, K. “Fundamentals optical waveguides”. 2^a ed., Londres, Elsevier, 2006. p. 318.

OSELLAME, R., CHIODO, N., DELLA VALLE, G., CERULLO, G., RAMPONI, R., LAPORTA, P., KILI, A., MORGNER, U. & SVELTO, O. “Waveguide lasers in the C-band fabricated by laser inscription with compact femtosecond oscillator”. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **12**: 277, 2006.

OSELLAME, R., CHIODO, N., DELLA VALLE, G., TACCHEO, S., RAMPONI, R., CERULLO, G., KILLI, A., MORGNER, U., LEDERER, U. & KOPF, D. “Optical waveguide writing with a diode-pumped femtosecond oscillator” *Opt. Lett.*, **29**: 1900, 2004.

OSELLAME, R., TACCHEO, S., CERULLO, G., MARANGONI, M., POLLI, D., RAMPONI, R., LAPORTA, P. & SILVESTRI, S. de “Optical gain in Er-Yb doped waveguides fabricated by femtosecond laser pulses”. *Elec. Lett.*, **38**: 964, 2002.

OSELLAME, R., TACCHEO, S., MARANGONI, M., RAMPONI, R., LAPORTA, P., POLLI, D., SILVESTRI, S. & CERULLO, G. “Femtosecond writing of active optical waveguides with astigmatically shaped beams”. *J. Opt. Soc. Am. B*, **20**(7): 1559, 2003.

OUANNES, K., SOLTANI, M. T., POULAIN, M., BOULON, G., ALOMBERT-GOGET, G., GUYOT, Y., PILLONNET, A. & LEBBOU, K. "Spectroscopy properties of Er³⁺-doped antimony oxide glasses". *J. Alloy. Compd.*, **603**: 132, 2014.

PAN, Z., MORGAN, S. H., LOPER, A., KING, V., LONG, B. H. & COLLINS, W. E. "Infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped-lead-germanate glass: Effects of Er³⁺ ion concentration". *J. Appl. Phys.*, **77**: 4688, 1995.

PECORARO, E. "Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio dopados com Nd³⁺ e vidros à base de fluoreto de chumbo dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺". Programa de pós-graduação em física, São Carlos, Instituto de Física – USP, 1999, tese de doutorado, 225 p.

POOLE, S. B., PAYNE, D. N., MEARS, R. J., FERMAN, M. E. & LAMING, R. E. "Fabrication and characterization of low-loss optical fibers containing rare-earth ions". *IEEE J. Lightwave Technol.*, **4**(7): 870, 1986.

RAYON, A., BOURHIS, K., BELLEC, M., PAPON, G., BOUSQUET, B., DESHAYES, Y., CARDINAL, T. & CANIONI, L. "Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium" *Adv. Mater.*, **22**: 5282, 2010.

SABAPATHY, T., AYIRIVEETIL, A., KAR, A. K., ASOKAN, S. & BEECHER, S. J. "Direct ultrafast laser written C-band waveguide amplifier in Er-doped chalcogenide glass". *Opt. Exp.*, **2**(11): 1556, 2012.

SAKIDA, S., NANBA, T. & MIURA, Y. "Optical properties of Er³⁺-doped tungsten tellurite glass waveguides by Ag⁺-Na⁺ ion-exchange". *Opt. Mat.*, **30**(4): 586, 2007.

SANDOE, J. N., SARKIES, P. H. & PARKE, S. "Variation of Er³⁺ cross section stimulated emission with glass composition" *J. of Appl. Phys. D: App. Phys.*, **5**: 1788, 1972.

SCHAFFER, C., BRODEUR, A. & MAZUR, E. "Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses". *Meas. Sci. Technol.*, **12**(11): 1784, 2001.

SEIBERT, C. S., LIANG, D., HALL D. C. & SHELLENBARGER, Z. A. "High-index-contrast AlGaAs waveguide scattering loss reduction via oxidation smoothing of sidewall roughness". *Opt. Soc. of Am., Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, San Jose – California – USA, 2008, paper: JTuA22.

SHAH, L., ARAI, A., EATON, S. M. & HERMAN, P. R. “Waveguide writing in fused silica with a femtosecond laser at 522 nm and 1 MHz repetition rate”. *Opt. Exp.*, **13**(6): 1999, 2005.

SHELBY, J. E. *Introduction to glass science and technology*. 2^a ed. Cambridge, The royal society of chemistry, 2005. p. 291

SHIMOTSUMA, Y., KAZANSKY, P. G., QIU, J. & HIRAO, K. “Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses”. *Phys. Rev. Lett.*, **91**(24): 247405, 2003.

SHIN, J. H., SERNA, R., HOVRN, G. N., POLMAN, A., SARK, W. G. J. H. M. & VREDENBERG, A. M. “Luminescence quenching in erbium-doped hydrogenated amorphous silicon” *Appl. Phys. Lett.*, **68**: 997, 1996.

SHIOSAKI, T., OHNISHI, S., HIROKAWA, Y., KAWABATA, A. “As-grown CVD ZnO optical waveguide on sapphire” *App. Phys. Lett.*, **33**: 406, 1978.

SILVA, D. M., KASSAB, L. R. P., SIARKOWSKI, A. L. & ARAÚJO, C. B. “Influence of gold nanoparticles on the 1.53 μm optical gain in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{PbO-GeO}_2$ RIB waveguides” *Opt. Exp.*, **22**(13): 16424, 2014.

SILVA, D. M da “Fabricação e caracterização de guias de onda baseadas em filmes finos e vidros de óxido de metal pesado dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} e contendo nanopartículas metálicas para aplicações em dispositivos fotônicos”. São Paulo, Programa de Pós-graduação em ciências - Escola Politécnica da USP, 2013. Tese de doutorado, 242 p.

SILVA, D. M da, KASSAB, L. R. P., OLIVEIRO, M., LEMOS, T. B. N., SILVA, D. V. & GOMES, A. S. L. “ Er^{3+} doped waveguide amplifiers written with femtosecond laser in germanate glasses”. *Opt. Mat.*, **33**: 1902, 2011.

SNYDER, A. W. & LOVE, J. D. *Optical waveguide theory*. 1^a ed. Londres, Chapman and Hall, 1983. p. 3 – 26.

SOWA, S., WATANABE, W., TAMAKI, T., NISHII, J. & ITOH, K. “Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses” *Opt. Exp.*, **14**: 291, 2005.

STUART, B. C., FEIT, M. D., HERMAN, S., RUBENCHICK, A. M., SHORE, B. W. & PERRY, M. D. “Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics”. *Phys. Rev. B*, **53**(4): 1749, 1996.

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. 1^a ed. Nova Iorque, John Wiley & Sons, 2004. p.37

SUBRAMANIAN, A. Z., MURUGAN, G. S., ZERVAS, M. N. & WILKINSON, J. S. “High index contrast Er:Ta₂O₅ waveguide amplifier on oxidized silicon” *Opt. Comm.*, **285**: 124, 2012.

SUDRIE, L., FRANCO, M., PRADE, B. & MYSYROWICZ, A. “Writing of permanente birrefringente microlayers in bulk fused sílica with femtosecond laser pulses”. *Opt. Commun.*, **171**: 279, 1999.

SUN, H., WEN, L., DUAN, Z., HU, L., ZHANG, J. & JIANG, Z. “Intense frequency up-conversion fluorescence emission Er³⁺/Yb³⁺-co-doped oxychloride germanate glasses”. *J. of Alloys Comp.*, **414**: 142, 2006.

TACCHEO, S., DELLA VALLE, G., OSELLAME, R., CERULLO, G., CHIODO, N., LAPORTA, P., SVELTO, O., KILLI, A., MORGNER, U. & LEDERER, M., “Er:Yb-doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses”. *Opt. Lett.*, **29**: 2626, 2004.

TAKADA, S., OHNISHI, M., HAYAKAWA, H. & MIKOSHIBA, N. “optical waveguide of single-crystal LiNbO₃ film deposited by rf sputtering”. *App. Phys. Lett.*, **24**: 490, 1974.

TAN, Y., SHANG, Z., VANGA, S. K., BETTIOL, A. A. & CHEG, F. “High-gain optical waveguide amplifier based on proton beam writing on Nd:YAG crystal”. *Opt. Exp.*, **23**(11): 14612, 2015.

THOMSON, R. R., BOCKELT, A. S., RAMSAY, E., BEECHER, S., GREENAWAY, A. H., KAR, A. K. & REID, D. T. “Shaping ultrafast laser inscribed optical waveguides using a deformable mirror”. *Opt. Exp.*, **16**(17): 12786, 2008.

THOMSON, R. R., BOOKEY, H. T., PSAILA, N. D., FENDER, A., CAMPBELL, S., MACPHERSON, W. N., BARTON, J. S., REID, D. T. & KAR, A. K. “Ultrafast-laser inscription of a three dimensional fan-out device for multicore fiber coupling applications”. *Opt. Exp.*, **15**: 11691, 2007.

THOMSON, R. R., CAMPBELL, S., BLEWET, I. J., KAR, A. K., REID, D. T., SHEN, S. & JHA, A. “Active waveguide fabrication in erbium-doped oxyfluoride glass using femtosecond pulses”. *App. Phys. Lett.*, **87**, 121102, 2005.

THOMSON, R. R., PSAILA, N. D., BOOKEY, H. T., REID, D. T. & KAR, A. K. “Controlling the cross-section of ultra-fast laser inscribed optical waveguides” IN:

“Femtosecond Laser Micromachining”. OSELLAME, R., CERULLO, G., e RAMPONI, R. (Eds.). Nova Iorque, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. p. 93 – 150

THOMSON, R. R., PSAILA, N., D., BEECHER, S. J. & KAR, K. K., “Ultrafast laser inscription of high-gain Er-doped bismuthate glass waveguide amplifier,” *Opt. Exp.*, **18**(12): 13212, 2010.

WANG, Y. & KONG, M. “Cooperative upconversion effects on the characteristics of Er³⁺ doped and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped waveguide amplifiers”. *Optik*, **126**: 923, 2015.

YAMADA, K., WATANABE, W., TOMA, T., ITOH, K. & NISHII, J. “*In situ* observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses”. *Opt. Lett.*, **26**(1): 19, 2001.

YANG, W., CORBARI, C., KAZANSKY, P. G., SAKAGUCHI, K. & CARVALHO, I. C. S. “Low loss photonic components in high index bismuth borate glass by femtosecond laser direct writing”. *Opt. Exp.*, **16**: 16215, 2008.