INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**LASER DE FIBRA MONOCRISTALINA DE FLUORETOS E
CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DOPADAS COM TERRAS RARAS**

JONAS JAKUTIS NETO

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear – Materiais.

Orientador: Niklaus Ursus Wetter

SÃO PAULO
2008

À minha mãe, meu pai, minha irmã e meu irmão, pedacinhos de mim.

À minha namorada e amiga muito especial Fabíola.

Ao meu amigo Eduardo.

MUITO OBRIGADO!

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Dr. Niklaus Ursus Wetter pela orientação, dedicação e conhecimentos que me foram dados durante todo meu percurso acadêmico.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Paulo, Marco, Alessandro, Ilka, Eduardo e Fabíola, pelo companheirismo, amizade, ajudas e por tornar o dia a dia mais agradável.

Agradeço aos colegas do Centro de Lasers (CLA) pelas ajudas e discussões interessantes.

Agradeço ao Dr. Laércio Gomes pelas discussões e ensinamentos.

Agradeço a Dra. Sônia L. Baldochi e seu aluno Fernando, pelo valoroso trabalho com as fibras cristalinas que fizeram parte do meu trabalho.

Agradeço a Dra. Luciana Kassab e seus alunos pelos vidros fornecidos além de uma colaboração e apoio enriquecedores, ressaltando as diversas discussões onde aprendi muito.

Agradeço a toda equipe técnica do CLA, Paulo, Marcos, Tort, Solange e outros sempre muito prestativos.

Agradeço ao Dr. José R. Martinelli, e Dr. Frank Sene pelas fibras vítreas puxadas.

Agradeço ao IPEN e ao CLA pela infraestrutura fornecida, necessária ao desenvolvimento do meu trabalho.

Agradeço a FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço em especial a minha família, sempre muito unida, sempre me apoiando, compartilhando tanto os momentos difíceis quanto as felicidades e por todo o carinho e amor incondicional que me é dado.

LASER DE FIBRA MONOCRISTALINA DE FLUORETOS E CARACTERIZAÇÃO DE FIBRAS DOPADAS COM TERRAS RARAS

Jonas Jakutis Neto

RESUMO

Lasers de estado sólido bombeados por diodo têm suprido grande parte da demanda por lasers de alta potência, juntamente com uma boa qualidade de feixe, além de oferecer a geração de radiação laser na região do visível. Dentre esses lasers, destacam-se os lasers de fibra, capazes de atingir altíssimas potências mantendo a qualidade de feixe devido a sua forma especial, que confina a radiação por longas extensões de fibra. Nesse trabalho foi caracterizada a emissão de vidros teluretos dopados com Yb^{3+} emitindo no azul (efeito cooperativo – 500 nm) e de vidros germanatos dopados com Er^{3+} e codopados com Yb^{3+} , emitindo no verde e no vermelho. Esses dois materiais foram também caracterizados na forma de fibra. Além disso, foram caracterizadas as perdas de uma fibra de Nd:YLF e o ganho desta em duas configurações de bombeamento, lateral e longitudinal. Como resultados, as fibras de teluretos apresentaram emissões no azul centradas em 500 nm e as fibras de germanatos apresentaram um aumento das emissões no visível com a inserção de Yb^{3+} como sensibilizador, demonstrando emissões no vermelho mais intensas que no verde. Ambas as fibras apresentaram perfis semelhantes às de seus respectivos vidros volumétricos. A fibra de Nd:YLF apresentou um ganho superior as perdas, para a configuração longitudinal, caracterizando-se como um amplificador, sendo assim, existe uma grande possibilidade de ocorrer a ação laser dessa fibra em trabalhos futuros. Esse resultado seria inédito, uma vez que, aos nossos conhecimentos, nunca antes foi obtida uma ação laser com tal fibra.

CRYSTALLINE FLUORIDE FIBER LASER AND CHARACTERIZATION OF RARE EARTH DOPED FIBERS

Jonas Jakutis Neto

ABSTRACT

Diode pumped solid state lasers have supplied a large part of the search for high power lasers, with good beam quality, in addition, these lasers are useful for generation of visible laser radiation. Fiber lasers have the capacity to reach these high powers with a good beam quality, due to its special design which confines the radiation through long fiber lengths. In this work were characterized the emission of tellurite glasses and Yb³⁺ doped fibers, with a blue fluorescence around 500 nm (cooperative effect) and germanates doped with Er³⁺ and codoped with Yb³⁺, emitting green and red photons. Furthermore, losses and the gain of a Nd:YLF fiber were characterized, using two different setups, side pump and end pump. As a result, was obtained blue emission in tellurite fibers and an increase of visible emissions in germanate, both glass and fiber, by the use of Yb³⁺ ions as a sensitizer. For higher Yb³⁺ concentrations, these germanates got red intensities bigger than green ones. Both the glass fibers pulled, presented the same emission profile of that measured in its respective bulks. The Nd:YLF fiber demonstrated a gain higher than the losses, through end pump setup, characterizing as an amplifier, attesting the possibility for a laser action in future works. It will be a new result, which is unpublished until the present moment, according with our researches, a laser action with this kind of fiber has never been reported.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	10
CAPÍTULO 2 – MEIO LASER ATIVO.....	13
2.1 TERRAS RARAS	13
2.2 MATRIZES	14
2.2.1 <i>Diferença entre matrizes vítreas e cristalinas</i>	<i>15</i>
2.2.2 <i>Vidros Teluretos e Germanatos</i>	<i>16</i>
2.2.3 <i>Matriz cristalina de YLF.....</i>	<i>17</i>
CAPÍTULO 3 – LASERS DE ESTADO SÓLIDO	19
3.1 LASERS DE CONVERSÃO ASCENDENTE.....	19
CAPÍTULO 4 – FIBRAS DOPADAS COM TERRAS RARAS E SUAS APLICAÇÕES	22
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	25
5.1 PROCESSOS DE CONVERSÃO ASCENDENTE	25
5.1.1 <i>ETU (conversão ascendente por transferência de energia).....</i>	<i>26</i>
5.1.2 <i>ESA (absorção de estado excitado)</i>	<i>26</i>
5.1.3 <i>Luminescência cooperativa</i>	<i>27</i>
5.2 GANHO SATURADO	28
CAPÍTULO 6 – MATERIAIS E MÉTODOS	30
6.1 VIDROS	30
6.2 FIBRAS DE VIDRO	31
6.3 FIBRAS MONOCRISTALINAS DE YLF	32
6.4 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	33
6.4.1 <i>Sistema espectroscópico</i>	<i>33</i>
6.5 LASER DE FIBRA.....	35
6.5.1 <i>Inserção do feixe laser na fibra</i>	<i>37</i>
6.5.2 <i>Medidas de perda.....</i>	<i>39</i>
6.5.3 <i>Bombeamento Lateral.....</i>	<i>40</i>
6.5.4 <i>Bombeamento longitudinal.....</i>	<i>41</i>

CAPÍTULO 7 - RESULTADOS.....	45
7.1 TELURETOS DOPADOS COM Yb^{3+} - EFEITO COOPERATIVO	45
7.2 GERMANATOS CODOPADOS COM $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - CONVERSÃO ASCENDENTE	47
7.3 LASER DE FIBRA.....	53
7.3.1 <i>Medidas de perda</i>	53
7.3.2 <i>Bombeamento lateral</i>	54
7.3.3 <i>Bombeamento longitudinal</i>	54
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES	57
PUBLICAÇÕES EM REVISTAS E CONGRESSOS	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Principais conversões ascendentes do érbio no visível.	20
Figura 2: Processos de conversão ascendente e as intensidades necessárias para que ocorram (I) em W/cm^2	25
Figura 3: Esquema representativo do processo de ETU.	26
Figura 4: Conversão ascendente por absorção de estado excitado (ESA).	27
Figura 5: Esquema simplificado do efeito cooperativo entre dois íons de Yb^{3+} , emitindo um fóton com o dobro da energia (2E).	28
Figura 6: Arranjo utilizado para o puxamento manual das fibras vítreas.	31
Figura 7: Sistema resistivo utilizado no puxamento de fibras monocristalinas.	33
Figura 8: Sistema utilizado para as medidas de espectroscopia de emissão.	34
Figura 9: Arranjo desenvolvido para medir fluorescência em materiais volumétricos.	35
Figura 10: Arranjo desenvolvido para medir fluorescência em fibras.	35
Figura 11: Concentração de Nd^{3+} pela extensão da fibra de Nd:YLF.	36
Figura 12: Fibra de Nd:YLF utilizada no experimento.	36
Figura 13: Arranjo da fibra acoplada aos substratos com glicerina.	38
Figura 14: Absorção da glicerina na região do infravermelho.	38
Figura 15: Arranjo principal montado para os testes com laser.	39
Figura 16: Arranjos destinados às medidas de perdas do sistema somente com os substratos (a), com glicerina (b) e com a fibra (c).	40

Figura 17: Arranjo das medidas de perdas e ganho da fibra com passo único e duplo do feixe de bombeamento representados como 1 e 2, respectivamente.	41
Figura 18: Perfil do feixe do diodo com 19 emissores.	41
Figura 19: Arranjo óptico para conformação do feixe do diodo.....	42
Figura 20: Foto do arranjo montado para a conformação do feixe.....	42
Figura 21: Perfil do feixe obtido após o arranjo de conformação de feixe.....	43
Figura 22: Arranjo utilizado no bombeamento longitudinal.	43
Figura 23: Absorção das matrizes teluretos dopadas com 1,0% em peso de Yb_2O_3	45
Figura 24: Luminescência cooperativa do Yb^{3+} em 500 nm nas sete composições dopadas com 1,0% em peso de Yb_2O_3	46
Figura 25: Efeito cooperativo nas fibras dopadas com 1,0; 3,0 e 5,0% em peso de Yb_2O_3 à esquerda e perfil da luminescência na fibra dopada com 1,0% à direita.	46
Figura 26: Absorção da matriz GPG dopada apenas com Er^{3+}	47
Figura 27: Absorção das matrizes GPG codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+}	48
Figura 28: Emissão dos vidros dopados apenas com Er^{3+}	48
Figura 29: Emissão dos vidros codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	49
Figura 30: Relação entre as emissões em 550 nm e 660 nm em função da concentração de Yb_2O_3	50
Figura 31: Emissão das fibras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	50
Figura 32: Esquema de níveis do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	51
Figura 33: À esquerda é mostrada a curva $\log(I_{\text{Em}}) \times \log(I_{\text{Ex}})$ do vidro com 1,0% de Yb_2O_3 e à direita a do vidro com 5,0% de Yb_2O_3	52

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A procura por lasers de alta potência com boa qualidade de feixe e emissões na região do visível tem se tornado cada vez mais intensa. Essa busca tem sido, na sua maior parte, suprida pelos lasers de estado sólido a base de íons de terras raras bombeados por diodo. Em parte, isso é devido ao advento de diodos laser, barras de diodo e pilhas de diodo (*stack*) operando a altas potências nas principais regiões de absorção das terras raras, o infravermelho próximo. Um segundo fator responsável por esse avanço, é uma grande evolução nos estudos de novas formas de meios laser ativos.

Em geral, uma das geometrias mais comuns utilizadas nos meios ativos de estado sólido são os bastões, com poucos milímetros de diâmetro e alguns centímetros de comprimento. Entretanto, esse tipo de meio ativo sofre com problemas termo ópticos, como lente térmica e birrefringência induzida por tensão térmica. Dessa forma, esses lasers sofrem com o problema de manter a boa qualidade de feixe quando operados à altas potências.

A fim de reduzir esses efeitos limitantes do aumento de potência com uma boa qualidade do feixe, muitas outras geometrias têm sido estudadas, como os discos finos [1], os cristais volumétricos [2] (paralelepípedos das mais diversas formas) e algumas formas de fibras. Dentre estes, os lasers de fibra têm se destacado por serem menos susceptíveis aos efeitos termo ópticos, em parte, devido à sua geometria diferenciada. Sua excelente capacidade de dissipação de calor vem da elevada relação superfície-volume ativo. Adicionalmente, a qualidade do feixe do modo guiado é determinada pela forma do núcleo da fibra, sendo então totalmente independente da potência. O confinamento tanto do laser quanto da radiação de bombeamento permite a sobreposição dos mesmos por toda a extensão da fibra, e não somente no comprimento de Rayleigh como é o caso dos lasers baseados em meios ativos volumétricos bombeados longitudinalmente. O ganho não saturado do meio laser ativo é dado pelo produto entre a intensidade do feixe de bombeamento e o comprimento de interação com a radiação laser no meio de ganho. Sendo assim, esse produto pode ser ordens de magnitude maior em uma fibra do que em outros tipos de meios ativos volumétricos, resultando em uma eficiente operação dos lasers de fibra, que então exibem um ganho muito elevado e limiares de bombeamento mais baixos. Por fim, uma completa integração do processo laser em um guia de onda cilíndrico possibilita a construção de lasers de fibra compactos com uma boa estabilidade.

Para a obtenção de lasers emitindo na região do visível, a principal técnica utilizada hoje em dia é a geração de segundo harmônico [3], onde a partir de um laser emitindo no infravermelho, realiza-se a dobra de frequência, através de efeitos não lineares gerados em um cristal dobrador. Uma alternativa para essa técnica tem sido os lasers de conversão ascendente [4], que são capazes de gerar radiação laser no visível sem a utilização de elementos intra ou extra cavidade, como os cristais dobradores, que muitas vezes trazem mais complexidades para o ressonador laser. Esse tipo de laser é bombeado diretamente no infravermelho e utilizando processos de conversão ascendente, excita os íons ativos para níveis mais energéticos responsáveis por emissões no visível. Esse tipo de laser normalmente é operado a temperaturas muito baixas [5], porém quando utilizados meios ativos na forma de fibras, grande parte deles passam a operar em temperatura ambiente [6].

Atualmente, os lasers de fibra já atingem a ordem de kW de potência tendo sido alcançado mais de 3 kW [7] em regime contínuo (CW), o que certamente ainda não é o limite para esse tipo de laser.

Com o fim de explorar suas capacidades para a geração de lasers de alta potência ou da produção de lasers emitindo no visível, foram explorados, nesse trabalho, novos tipos de meios ativos vítreos (composições diferenciadas de vidros teluretos e germanatos), na forma volumétrica e na forma de fibra, e uma fibra cristalina de Nd:YLF. Inicialmente, foram caracterizadas as absorções e as emissões dos vidros e das fibras vítreas, utilizando-se de matrizes ainda pouco exploradas ($\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$, e 7 matrizes diferentes a base de TeO_2 , junto com outros formadores e modificadores de vidro), em busca de sistemas que possibilitem a geração de radiação laser no visível. Os teluretos foram dopados com Yb^{3+} , a fim de se obter emissão em torno de 500 nm, os germanatos foram dopados com Er^{3+} e também codopados com Yb^{3+} , o Er apresenta emissões no verde e no vermelho e o Yb entra no sistema como sensibilizador. Em seguida foram feitas medidas de perdas e ganho na fibra de Nd:YLF, em busca de caracterizar um meio amplificador à fibra. Sendo essa caracterização positiva, essa fibra terá grandes possibilidades de apresentar uma ação laser em trabalhos futuros, fato nunca antes reportado para uma fibra cristalina de YLF.

Esse trabalho apresentou dois objetivos principais, no primeiro, relacionado aos vidros e fibras vítreas dopadas com terras raras, visou-se a obtenção de emissões no visível principalmente nas fibras e no segundo, relacionado à fibra de Nd:YLF, buscou-se

obter amplificação nesse material, viabilizando estudos posteriores em busca de ação laser nesse tipo de fibra.

CAPÍTULO 2 – MEIO LASER ATIVO

2.1 Terras Raras

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são os elementos químicos da família que compreende o Escândio (Sc), de um número atômico 21; o Ítrio (Y) de número atômico 39, e a série de 15 elementos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), de números atômicos entre 57 e 71, respectivamente. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do Lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados.

O termo Terras-Raras se deve, em grande parte, à tardia descoberta em 1794 por Johan Gadolin, em Ytterby na Suécia, de um novo e incomum minério preto e pesado, e às dificuldades iniciais na sua separação. Deste minério uma nova “terra” ou óxido chamado gadolinita foi isolado. Em 1803 um outro óxido foi descoberto por Jons Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger e independentemente por Martin Klaproth, recebendo o nome de cerita. O tratamento da gadolinita conduziu ao isolamento dos elementos Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Érbio, Lutécio, Túlio, Hólmio, Térbio e Disprósio. À subsequente análise da cerita resultou nos elementos Cério, Lantânio, Gadolínio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. Em 1876, em Uppsala, na Suécia, com base no estudo do minério euxenite foi descoberto o Escândio. Somente em 1945 deu-se a descoberta do Promécio por Marinsky, Glendenin, e Coryell.

Embora chamados Terras-Raras, os lantanídeos, na verdade, não são escassos na natureza. Calcula-se que a crosta terrestre seja formada por 0,02% de lantanídeos e 0,00002% de prata. Abundância, no entanto, não significa disponibilidade industrial, necessariamente. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo Terras-Raras, poucos podem ser processados industrialmente; a pequena quantidade de Terras-Raras nos minerais impede a exploração comercial. Os minerais mais importantes contendo Terras-Raras são a monazita (TRPO_4), a bastanazita (TRFCO_3) e a xenotina (YPO_4), onde o símbolo TR se refere a uma mistura de Terras-Raras e Y é o símbolo do elemento Ítrio. A China possui cerca de 80% das reservas mundiais, elas são basicamente

de bastanazita. Os depósitos de monazita e xenotina encontram-se em forma de areia de praia. Estas areias podem ser vistas na costa brasileira, e na Índia.

Todo elemento Terra-Rara (com exceção do Escândio (Sc) e Ítrio (Y)) é caracterizado pelo preenchimento progressivo da camada 4f, é neutro e possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$. Onde [Xe] se refere à configuração eletrônica do gás nobre Xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) que é comum para esses elementos. Sabe-se que a energia e a extensão espacial da autofunção 4f diminuem abruptamente no começo dos lantanídeos. Quando essa série é percorrida, ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos. Esta “contração lantanídica” ocorre porque, apesar de cada aumento na carga nuclear ser balanceada por um aumento na carga eletrônica, as características direcionais dos orbitais 4f fazem com que ocorra apenas uma leve blindagem por parte dos elétrons 4f da carga nuclear. Isto causa um aumento na atração de toda nuvem eletrônica e cada íon fica ligeiramente contraído [8].

Os elétrons do orbital 4f sofrem uma forte blindagem dos elétrons dos orbitais 5s e 5p principalmente quando se encontra no estado trivalente. Esta blindagem faz com esses elementos não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes que estão inseridos. As transições eletrônicas nos Lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) ocorrem entre estados da configuração 4f, muitas dessas transições são atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico.

As características dos dispositivos ópticos baseados em materiais dopados com íons de terras raras são determinadas pelas propriedades ópticas das combinações material-íon terra rara. Se pudermos obter informação relevante das propriedades ópticas destas combinações, será possível prever com precisão o desempenho de tal dispositivo como lasers e amplificadores.

2.2 Matrizes

Os materiais utilizados como matriz laser não têm somente a função de localizar os íons dopantes no espaço, esses materiais devem também apresentar uma gama de propriedades que possibilitem o seu uso em condições específicas exigidas por um laser [9].

A matriz laser deve ter uma boa transmissão (baixa absorção e espalhamento) nos comprimentos de onda da radiação de bombeamento e da radiação laser. Transições não radiativas também são fortemente influenciadas pela matriz, principalmente a máxima

energia de fônon. Algumas dessas transições podem ter efeitos ruins, causando o *quenching* (redução do tempo de vida) de níveis fundamentais para o processo laser, ou podem ser essenciais, como as transferências de energia entre íons.

Além disso, a matriz influencia o comprimento de onda, largura de banda e secções de choque das transições tanto da radiação de bombeamento quanto da radiação laser e o tempo de vida do nível laser superior.

Outras características a serem consideradas são:

- Concentração de dopante que a matriz permite em sua composição;
- Resistência mecânica da matriz, interessante para etapas de conformação do meio ativo;
- Estabilidade química. Por exemplo, materiais higroscópicos, quimicamente instáveis, degradam na presença de água (umidade).

Em particular, para o caso de lasers de alta potência, ainda são interessantes uma alta condutividade térmica, baixo coeficiente termo-óptico, desfavorecendo a formação de forte lente térmica [10], uma alta resistência a tensões mecânicas e um alto limiar de dano em função da fluência do pulso ou da intensidade de pico.

É evidente que essas propriedades devem ser combinadas de acordo com a aplicação desejada, por isso, tipos diferentes de matrizes cristalinas ou vítreas são produzidas e estudadas. A combinação correta dessas características é fundamental para a otimização do desempenho de lasers de estado sólido.

2.2.1 Diferença entre matrizes vítreas e cristalinas

Normalmente, cristais laser dopados com terras raras apresentam transições laser e de bombeamento muito bem definidas, oferecendo tipicamente bandas estreitas da ordem de poucos nanômetros. Isso se deve ao fato dos íons ativos sofrerem o mesmo efeito do campo cristalino, independentemente de onde estejam locados. Já os vidros, ao não apresentarem uma estrutura bem definida (material amorfo), possibilitam que os íons ativos se posicionem em sítios da matriz com influências diferentes do campo, geradas pela estrutura presente ao seu redor, a qual varia para diferentes regiões da matriz. Esse tipo de meio leva a um forte alargamento não homogêneo das bandas de emissão e absorção, sendo estas da ordem de dezenas de nanômetros. Cristais também podem apresentar um alargamento de banda quando dopados com íons de metais de transição, devido a uma

maior interação desses íons com o campo cristalino, uma vez que não apresentam uma blindagem das camadas responsáveis pelas transições, como no caso das terras raras.

Linhas largas de emissão são úteis para a produção de lasers sintonizáveis (comprimento de onda) e para a geração de pulsos ultracurtos. Já o alargamento das linhas de absorção, facilita a sintonização do comprimento de onda de bombeamento, sendo assim, comprimentos de onda adjacentes ao pico de absorção são bem absorvidos e podem ser utilizados para bombeamento do meio ativo. Porém esses alargamentos conferem aos vidros menores secções de choque efetivas, que leva ao aumento da potência limiar de bombeamento.

Outro fator que deve ser levado em conta ao comparar cristais com vidros, é a condutividade térmica. Os vidros por apresentarem uma desordem estrutural, oferecem uma menor condutividade térmica do que os cristais. Para o caso de um laser de alta potência, isso pode originar fraturas ou ainda gerar fortes lentes térmicas, devido a deformações mecânicas e mudanças no índice de refração do meio ativo ao ser aquecido pelo bombeamento, produzindo efeitos semelhantes aos de uma lente [11]. Em relação à produção, os vidros podem ser crescidos facilmente com grandes dimensões, mantendo-se uma boa qualidade óptica, enquanto os cristais necessitam de equipamentos/fornos especiais, por exemplo, o método Czochralski, sendo mais difícil de obter grandes dimensões.

Ainda, alguns cristais podem ser birrefringentes, característica útil para a supressão de perdas por despolarização.

Por fim, tanto os vidros como os cristais podem ser crescidos na forma de fibra, cada um com suas vantagens, aumentando ainda mais a gama de aplicações desses dois tipos de materiais.

2.2.2 Vidros Teluretos e Germanatos

Os vidros formados por óxidos de metais pesados combinam muitas propriedades interessantes como a boa durabilidade química, estabilidade a temperatura e uma larga janela de transmissão partindo desde o visível até longos comprimentos de onda no infravermelho ($\sim 8\mu\text{m}$) [12]. A presença de cátions com grande massa atômica e a baixa energia de ligação entre estes e os átomos de oxigênio são os dois fatores que contribuem para a obtenção dessas características, este último fator é diretamente relacionado à ampla transmissão no infravermelho. A presença de elementos com grande massa atômica responsável pelo alto índice de refração obtidos nesses vidros, índices superiores a 2,

maiores que os obtidos em vidros borossilicatos e fosfatos, possibilita o uso destes em aplicações de óptica não linear [13, 14].

O alto índice de refração e a baixa energia de fônon máxima ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), quando comparado com silicatos (1100 cm^{-1}) e fosfatos (1300 cm^{-1}) [15], que esses vidros propiciam, possibilitam o aumento das transições radiativas em íons dopantes e aumentam a eficiência quântica da luminescência nesses materiais [16].

Devido às características obtidas nesse tipo de vidro, decidimos utilizar os teluretos e os germanatos, que entram nesse grupo peculiar de matrizes.

Vidros teluretos ativados por terras-raras são materiais muito atrativos para aplicações em fotônica, tais como amplificadores ópticos na segunda e terceira janelas de comunicação (em 1300 e 1500 nm, respectivamente) e conversores ascendentes de frequência. Estes vidros possuem uma larga região de transmissão (350-6500 nm), boa estabilidade química, resistências mecânica e térmica, baixa energia de fônon máxima (por volta de 700 cm^{-1}) e alto índice de refração (~ 2). Além disso, vidros a base de teluretos têm alto índice de refração não-linear, e podem encontrar aplicação para a geração de segundo harmônico [17].

Germanatos são vidros com características e aplicações semelhantes à dos teluretos, possuem janela de transmissão um pouco menor (400-4500 nm) [18] que os mesmos, índice de refração em torno de 2 e baixa energia máxima de fônon ($\sim 800\text{ cm}^{-1}$).

2.2.3 Matriz cristalina de YLF

O YLF é a matriz mais conhecida provinda da composição do tetra fluoreto de lítio e terras raras (LiTRF_4), sendo este um cristal alfabético [19], onde pode-se substituir o ítrio por qualquer íon trivalente de terra rara. Esses cristais são birrefringentes, uma característica muito importante para sua aplicação como meio ativo para lasers de alta potência, uma vez que sua birrefringência natural compensa parcialmente a birrefringência induzida pelo calor gerado no cristal quando aplicadas altas potências no mesmo.

O índice de refração do YLF é em torno de 1,45 dependendo da polarização, possui uma ampla janela de transmissão de 120 nm até 7500 nm [20] e sua energia de fônon máxima é em torno de 566 cm^{-1} [21].

Além dessas características, o YLF apresenta algumas vantagens com relação às outras matrizes normalmente utilizadas como o YAG e o YVO_4 . Possui um maior tempo de vida no nível laser superior, 2 vezes maior que no YAG, o que o torna adequado para chaveamento Q, permitindo pulsos de altíssima energia. Também apresenta uma fraca

lente térmica que junto com a birrefringência, proporciona vantagens como uma melhor qualidade de feixe, quando comparado com YAG [22]. Outra vantagem é o menor limiar laser quando dopado com Nd^{3+} para as emissões em 1053 nm e 1047 nm, sendo este inversamente proporcional ao produto entre o tempo de vida e a secção de choque.

O YLF apresenta uma desvantagem com relação às outras duas matrizes citadas. Quando bombeado por diodo laser, a tensão mecânica gerada nele supera o limite de fratura para algumas geometrias específicas de bombeamento [23], limitando a potência de bombeamento aplicada nesses lasers.

CAPÍTULO 3 – LASERS DE ESTADO SÓLIDO

3.1 Lasers de conversão ascendente

Convencionalmente, lasers bombeados opticamente emitem fótons com energia menor que a energia dos fótons utilizados no bombeamento. Já nos lasers de conversão ascendente acontece o contrário, sendo então necessários que dois ou mais fótons sejam absorvidos para se atingir o nível laser superior e, como resultado, fótons com maior energia são obtidos e a saída do laser passa a apresentar uma relação não linear com o fluxo de bombeamento. Esse tipo de laser em geral é bombeado com fótons no infravermelho próximo e emite radiação laser no visível.

Dentre as terras raras que têm capacidade de gerar laser de conversão ascendente, o Er^{3+} é o íon que mais tem sido estudado devido à sua capacidade de emitir fótons na região do verde, em 550 nm, em diferentes matrizes [24].

O Er^{3+} utiliza o mecanismo de absorção de estado excitado para popular níveis energeticamente maiores a partir de fótons com energias mais baixas do que as necessárias para atingir esses níveis. Na Figura 1 é mostrado o esquema de níveis do Er^{3+} onde podemos ver suas três principais emissões no visível (525 nm, 550 nm, são emissões no verde e 660 nm é uma emissão no vermelho). Essas emissões são geradas por processos de conversão ascendente através do mecanismo de absorção de estado excitado. Nesse caso o íon Er^{3+} absorve um fóton em 970 nm, e é excitado ao nível $^4\text{I}_{11/2}$; sequencialmente um segundo fóton é absorvido e excita o íon para o nível $^4\text{F}_{7/2}$ o qual decai não radiativamente (multifônons), populando os níveis emissores do verde ($^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$) e do vermelho ($^4\text{F}_{9/2}$). Além desse mecanismo existem outros três processos demonstrados na Figura 1, dois deles são baseados em absorção de três fótons e são menos prováveis. O outro processo ocorre também a partir da absorção de dois fótons e popula somente o nível emissor do vermelho. Nesse processo, ocorre a absorção de um fóton que excita o íon para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, o qual dessa vez decai não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{13/2}$. Um segundo fóton absorvido então excita o Er^{3+} para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, emissor do vermelho.

Figura 1: Principais conversões ascendentes do érbio no visível.

A ação laser baseada em mecanismos de conversão ascendente tem sido constatada em diversos materiais, com matrizes tanto cristalinas como vítreas, enquanto os dopantes são geralmente os íons trivalentes de terras raras Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+} . Alguns dos mecanismos de conversão ascendente utilizados nesse tipo de laser (transferência cooperativa de energia, absorção de dois fótons) vêm sendo demonstrados, em lasers utilizando diferentes temperaturas de operação, desde criogênicas até temperatura ambiente.

Alguns lasers de conversão ascendente estão listados na Tabela 1 com suas respectivas características de operação.

Tabela 1: Uma amostra dos lasers de conversão ascendentes já produzidos e suas características [24].

Cristal	λ_{laser} (nm)	$\lambda_{\text{bombeamento}}$ (nm)	Temperatura de operação (K)	Potência de saída/operação
Pr:LaCl ₃	644	677	80-120	240 mW/cw
Nd:LaF ₃	380	590+800	20-90	12 mW/cw
Nd:YLF	413	604	30	<10 μW /cw
Tm:YLF	450, 453	649+781	77-ambiente	0,2 mJ/pulsado
Tm:YAG	486	638+785	10-30	0,07 mW/pulsos curtos
Er:YLF	544, 551,	797	49	467 mW/pulsos curtos

	561			
Er:YLF	551, 850	647+810	ambiente	0,95 mJ/pulsado
Er:YALO	550	807	34	166 mW/cw

Um dos últimos resultados de lasers de conversão ascendente foi obtido em 2006, por Heumann e colaboradores [25], em um cristal de LiLuF_4 dopado com Er^{3+} , do qual foi extraída a potência de 0,47 W em regime contínuo (cw) em 552 nm. Esse laser operava em temperatura ambiente sendo excitado em 970 nm através de um diodo laser.

Em 2007 [26] foi publicado ainda um estudo comparativo dos limiares de operação de um laser de Er:YLF, operando em regime cw, emitindo no verde para três tipos de bombeamento, 486 nm, 795 nm e 810 nm (os dois últimos são baseados em mecanismos de conversão ascendente).

Existem também os lasers de conversão ascendente baseados em materiais codopados. Um íon chamado de sensibilizador ou doador absorve os fótons de bombeamento e transfere energia para um íon aceitador. A conversão ascendente nesse caso ocorre quando após duas ou mais transferências de energia sucessivas se sucedem do íon doador para o íon aceitador. Na maioria dos casos de codopagem o íon mais utilizado como sensibilizador nesses lasers é o Yb^{3+} [27].

O grande problema dos lasers de conversão ascendente é de fato a temperatura de operação, a grande maioria deles operam à temperaturas muito baixas. Porém esse problema tem sido superado com a utilização de fibras dopadas como meio ativo, discutido no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 4 – FIBRAS DOPADAS COM TERRAS RARAS E SUAS APLICAÇÕES

Desde o seu surgimento no início dos anos 60, a fibra óptica tem sido intensamente estudada e desenvolvida em laboratórios e indústrias do mundo todo, sendo hoje em dia amplamente utilizada principalmente na área de telecomunicações, onde todos nós há anos usufruímos seus benefícios. Atualmente muitos tipos diferentes de fibra estão sendo estudados, mas especialmente as fibras dopadas com terras raras têm apresentado funções diferenciadas no ramo da optoeletrônica.

Fibras cristalinas de pequenos comprimentos, há algum tempo tem sido utilizadas na construção de miniaturas de lasers de Nd:YAG [28], Nd:Y₂O₃ [29] e Al₂O₃:Cr (rubi) [30]. Esses lasers utilizavam espelhos externos adjacentes à fibra para formar o ressonador.

Conhecido desde os anos 70, esse tipo de laser tem se mostrado muito interessante, sendo alvo de diversos estudos realizados por C.A. Burrus e J. Stone [31] que por anos vem trabalhando nesse tipo de tecnologia.

Em 1985, JL Nightingale e RL Byer construíram um oscilador a fibra que utilizava como meio ativo um rubi, refrigerado a 77K [32]. No início de 1986 foi construído um laser de fibra de Nd:YAG, o qual apresentava como meio ativo uma fibra com diâmetro de 47 μ m e 7 mm de comprimento. Esse laser era bombeado em 590 nm, regime cw, por um laser de corante apresentando um limiar de 3,7 mW e eficiência angular de 10,5%, sendo que 75% da potência do laser se encontrava no modo fundamental. A capacidade desse tipo de laser vem ao longo dos últimos anos sendo explorada em trabalhos como este, que propiciam a evolução tecnológica nessa importante área da optoeletrônica.

Vale ressaltar também a utilização das conversões ascendentes de algumas terras raras em fibras, para o desenvolvimento de lasers emitindo na região visível e que operam em temperatura ambiente.

Utilizar uma fibra como meio ativo é a forma mais promissora para a obtenção de lasers de conversão ascendente operando em temperatura ambiente, com eficiências mais elevadas do que outras formas de meio ativo, devido em grande parte à sua alta capacidade de dissipação de calor e a capacidade de manter altas intensidades por longas

extensões de fibra. Esses dois fatores associados à capacidade da fibra manter a sobreposição do feixe de bombeamento com a radiação laser, por todo o seu comprimento, fornecem um aumento significativo no ganho, o que é extremamente necessário para esse tipo de laser, uma vez que os processos de conversão ascendente possuem baixas eficiências e necessitam de intensidades relativamente mais elevadas do que as transições lasers mais comuns para ocorrer.

Usando um núcleo composto por um vidro dopado, fibras ópticas contendo Pr, Nd, Ho, Er e Tm na forma de íon trivalente, têm produzido emissões laser eficientes de conversão ascendente operando em temperatura ambiente. Comprimentos de onda na região do visível e abaixo de 381 nm vêm sendo demonstrados em fibras laser nessas condições. Tem havido muita atividade em favor do desenvolvimento de lasers de fibra baseados em conversão ascendente, a Tabela 2 apresenta uma parcela dos trabalhos já realizados.

Tabela 2: Resumo de lasers de fibra baseados em conversão ascendente [24].

Íon ativador	λ_{laser} (nm)	$\lambda_{\text{bombeamento}}$ (nm)	Temperatura (K)	Potência de saída / operação
Pr	635	835 + 1010	Ambiente	185 mW / cw
	605			30 mW / cw
	520			~1 mW / cw
	491			~1 mW / cw
Pr, Yb	635	860	Ambiente	300 mW / cw
	615			44 mW / cw
	520			20 mW / cw
	491			4 mW / cw
Nd	381	590	Ambiente	0,08 mW / pulsos curtos
	412			0,50 mW / cw
Ho	550	647	Ambiente	10 mW / pulsos curtos
Ho	550	643	Ambiente	38 mW / cw
Er	546	801	Ambiente	23 mW / cw
Tm	450	650 - diodo	Ambiente	0,50 mW/cw

A geometria da fibra fornece um extenso guia de onda, que confina tanto a radiação de bombeamento quanto a radiação laser em uma pequena seção transversal por toda a extensão da fibra. Devido a esse confinamento e a interação ao longo de todo comprimento da fibra, altas densidades de excitação e eficiências de bombeamento são atingidas. Outra característica importante que os lasers de fibra oferecem é uma qualidade de feixe muito boa, mesmo quando são utilizados feixes de bombeamento de qualidade inferior, como é o caso dos diodos laser. Tipicamente as fibras utilizadas possuem em torno de 1 m de comprimento. Para o caso de lasers de três níveis, o fluxo de bombeamento reduz uma fração significativa da população do estado fundamental através da promoção desta para o estado excitado, reduzindo perdas por reabsorção. Geralmente a concentração do ativador é menor que 0,1%, o que elimina efetivamente processos de transferência de energia por conversão ascendente cooperativa. Por outro lado, o processo de absorção sequencial de dois fótons à temperatura ambiente freqüentemente requer somente um comprimento de onda para o bombeamento, devido ao número e largura das linhas de absorção. Esse mecanismo de conversão ascendente provou ser uma técnica conveniente para lasers de fibra baseados nesse tipo de processo.

Outra aplicação possível para esse tipo de fibra é na área de amplificadores ópticos, como no caso do Amplificador a Fibra Dopada com Érbio (AFDE) [18, 33], que se firmou como um dispositivo utilizado na amplificação de uma portadora óptica se propagando ao longo de um sistema de comunicação de longa distância e/ou de alta taxa de informação. Como é o responsável pela regeneração dos sinais de informação, opera compensando efeitos de atenuação a partir de mecanismos totalmente ópticos e seu funcionamento baseia-se na emissão estimulada, que ocorre devido à presença do érbio na fibra óptica que compõe o amplificador.

Os AFDEs permitem a eliminação de repetidores eletroópticos, já que o processo de amplificação do sinal passa a ser totalmente óptico, aumentando assim a taxa de transmissão e a extensão dos enlaces.

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

5.1 Processos de conversão ascendente

Conversão ascendente refere-se aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido, ou seja, a emissão desse estado excitado apresenta comprimento de onda menor que a do fóton de bombeamento, denominada “emissão anti-Stokes”.

Os processos de conversão ascendente [34,35] necessitam da absorção de dois ou mais fótons por um mesmo íon ou via transferência de energia de íons adjacentes. Esses processos são classificados em:

- conversão ascendente por transferência de energia ou ETU (*energy-transfer up-conversion*);
- absorção de estado excitado ou ESA (*excited-state absorption*);
- sensitização cooperativa;
- luminescência cooperativa;
- geração de segundo harmônico;
- excitação por absorção de dois fótons.

Figura 2: Processos de conversão ascendente e as intensidades necessárias para que ocorram (I) em W/cm^2 [36].

Conforme se observa na Figura 2, os processos de conversão ascendente mais prováveis são: a conversão ascendente por transferência de energia (ETU) e a absorção de estado excitado (ESA), os quais necessitam de intensidades mais baixas para ocorrerem.

5.1.1 ETU (conversão ascendente por transferência de energia)

No processo de conversão ascendente por transferência de energia há o envolvimento de dois íons distintos, sendo que cada íon absorve separadamente um fóton de bombeamento que popula o seu estado metaestável intermediário e, posteriormente, por intermédio dos processos de transferência de energia, essa excitação é promovida para um nível emissor superior que apresenta maior energia. O primeiro fóton absorvido pelo íon aceitador não necessariamente é diretamente absorvido por ele, pois este pode também decorrer de uma transferência de energia. A Figura 3 mostra o esquema representativo de uma ETU, onde D é o íon doador de energia e A o íon aceitador.

Figura 3: Esquema representativo do processo de ETU.

Cabe ressaltar que não é necessário que a energia entre os níveis 1 e 2 seja igual a energia entre os níveis 2 e 3, devido a possibilidade de que a diferença de energia pode ser compensada através de fônons.

5.1.2 ESA (absorção de estado excitado)

A absorção de estado excitado é o processo de conversão ascendente mais conhecido e mais estudado.

Nesse processo um único íon é populado pela absorção sequencial de dois ou mais fótons sob a incidência de luz, sendo que o primeiro fóton popula um estado intermediário e o segundo promove a excitação para um nível emissor de maior energia, como no esquema da Figura 4, onde (a) indica a transição devida ao fóton absorvido.

Figura 4: Conversão ascendente por absorção de estado excitado (ESA).

Experimentalmente, observa-se que alguns sistemas apresentam simultaneamente os dois processos de conversão ascendente mais prováveis (ESA e ETU), entretanto, uma característica importante deixa clara a diferença entre eles. No processo de absorção de estado excitado o tempo de excitação é instantâneo e coincide com o tempo de bombeamento (ou tempo de subida) que é da ordem de nanosegundo para um laser em regime pulsado Q-switch. Já no processo de conversão ascendente por transferência de energia o tempo de excitação ocorre em escalas mais longas, da ordem de microsegundo, uma vez que envolve uma transferência de energia entre dois íons excitados. Os sistemas que apresentam esses dois processos têm um tempo de subida composto pelas duas componentes temporais (ns e μ s).

5.1.3 Luminescência cooperativa

Luminescência cooperativa é um tipo de conversão ascendente no qual dois íons que se encontram no estado excitado decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um fóton com o dobro da energia da transição de um único íon. Esse processo se baseia na interação Coulombiana entre os íons e possui uma forte dependência com a distância entre os mesmos.

Esse tipo de processo é muito observado em materiais dopados com Yb^{3+} , devido à distribuição dos níveis de energia dessa terra rara, a qual apresenta um único estado excitado em torno de 1000 nm na configuração $4f^n$. No caso, ocorre o decaimento simultâneo de dois íons Yb^{3+} do nível $^2F_{5/2}$ para o nível $^2F_{7/2}$, resultando na emissão de um fóton na região do visível em torno de 500 nm. Apesar de a luminescência cooperativa necessitar de intensidades mais elevadas para ocorrer, quando comparada com os processos de ETU e ESA, sendo que estes necessitam de intensidades de até 10^5 vezes menor, ela tem sido observada em sistemas altamente dopados. A Figura 5 mostra o modelo da luminescência cooperativa entre dois íons Yb^{3+} .

Figura 5: Esquema simplificado do efeito cooperativo entre dois íons de Yb^{3+} , emitindo um fóton com o dobro da energia ($2E$).

5.2 Ganho saturado

Para compreender basicamente como o ganho se comporta em função das intensidades de um feixe se propagando dentro do meio ativo, parte-se então da equação que define o coeficiente de ganho de pequeno sinal [22], considerando-se a densidade de fótons igual a zero, $\phi = 0$,

$$g_0 = \sigma_{21} n_{\text{tot}} [W_p \tau_f - (\gamma - 1)] (W_p \tau_f + 1)^{-1} \quad (1)$$

o qual é obtido quando o meio ativo é bombeado a uma potência acima do limiar e quando a ação laser é inibida bloqueando-se o feixe no ressonador ou ainda removendo um dos espelhos do mesmo. Em (1) temos, σ_{21} como a secção de choque de emissão, n_{tot} é a densidade de população total no meio ativo, W_p é a taxa de bombeamento, τ_f é o tempo de decaimento do nível superior e γ provém de uma relação entre as degenerescências dos estados envolvidos 1 e 2 ($\gamma = 1 + g_2/g_1$). Se a realimentação é restaurada, a densidade de fótons no ressonador irá crescer exponencialmente no início de acordo com g_0 . Assim que a densidade de fótons se torna considerável, o ganho do sistema é reduzido de acordo com

$$g = g_0 \left(1 + \frac{\gamma \sigma_{21} \phi}{W_p + (1/\tau_f)} \right)^{-1} \quad (2)$$

onde g é o coeficiente de ganho saturado. Podemos então expressar ϕ através da intensidade I no sistema. Com $I = c\phi h\nu$, sendo c a velocidade da luz, h a constante de Planck e ν a frequência da onda, obtemos

$$g = \frac{g_0}{1 + I/I_s}, \quad (3)$$

onde

$$I_s = \left(W_p + \frac{1}{\tau_f} \right) \frac{h\nu}{\gamma\sigma_{21}} \quad (3)$$

O parâmetro I_s define um fluxo no meio ativo no qual o coeficiente de ganho de sinal pequeno g_0 (considerado ganho máximo) é reduzido pela metade.

Em um sistema de quatro níveis com o caso de Nd:YLF emitindo em 1053 nm, considera-se $W_p \ll 1/\tau_f$ e $\gamma=1$, então a equação (3) é reduzida para

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma_{21}\tau_f} \quad (4)$$

O coeficiente de ganho por passo pode ser obtido a partir da relação

$$I = I_0 \cdot e^{gL} \quad (5)$$

onde, I_0 é a intensidade de um feixe entrando em um meio ativo de comprimento L e I é a intensidade do mesmo feixe após a passagem através desse mesmo meio ativo, porém, sob condições de bombeamento.

Por fim, os ganhos líquidos saturado (G) e máximo (G_0) por passo podem ser obtidos através das equações (7) e (8).

$$G = \frac{I}{I_0} = \exp(gL) \quad (7)$$

$$G_0 = \exp(g_0 L) \quad (8)$$

CAPÍTULO 6 – MATERIAIS E MÉTODOS

6.1 Vidros

Os vidros utilizados nesse trabalho foram produzidos no Laboratório de vidros e datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, pela equipe da Dra. Luciana Kassab. Os germanatos e teluretos foram fabricados de forma semelhante, apenas alterando-se os reagentes e os parâmetros de processo.

Para a produção dos vidros de germanato, a matriz fabricada foi a $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG), foram utilizados reagentes em pó, que foram fundidos em um cadinho de platina em um forno resistivo à temperatura de 1200°C durante 1 hora. Em seguida, esse material foi colocado em um molde de latão onde foi rapidamente solidificado. Já em fase sólida, esse vidro recebeu um tratamento térmico à 392°C por 1 hora, depois do tratamento o vidro foi polido utilizando-se lixas e feltro, finalizando uma amostra vítrea pronta para a caracterização óptica.

Foram realizadas medidas de fluorescência em sete vidros de germanato com a composição $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG) e diferentes dopagens de Er_2O_3 e Yb_2O_3 , Tabela 3.

Tabela 3: Vidros $\text{GeO}_2\text{-PbO-Ga}_2\text{O}_3$ (GPG) estudados.

$[\text{Er}_2\text{O}_3]\%$ em peso	$[\text{Yb}_2\text{O}_3]\%$ em peso
0,5	-
1,0	-
0,5	1,0
0,5	2,0
0,5	3,0
0,5	4,0
0,5	5,0

Os teluretos foram obtidos da mesma forma com diferenciação na temperatura de fusão e tratamento térmico. Como foram produzidas cinco matrizes diferentes de teluretos, as temperaturas utilizadas para fusão dos vidros variaram de 750°C a 1050°C , durante períodos de 20 minutos a 1 hora. A temperatura do tratamento térmico variou de 250°C a 400°C (mas sempre abaixo da temperatura de transição vítrea), durante 50 minutos a 2 horas.

Os vidros teluretos estudados neste trabalho, todos dopados com 1,0% em peso de Yb_2O_3 , são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Matrizes dos vidros teluretos dopados com 1,0% em peso de Yb_2O_3 .

Matriz	Nomenclatura
$\text{TeO}_2 - \text{ZnO}$	TZ
$\text{TeO}_2 - \text{BaO}$	TB
$\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	TN
$\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{PbO}$	TGP
$\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{PbO}$	TZNP
$\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$	TZNG
$\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{GeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$	TBGN

6.2 Fibras de vidro

As fibras foram obtidas através de puxamento manual a partir do toque de um bastão de sílica no vidro, a uma determinada temperatura, na qual sua viscosidade possibilitou o puxamento de fibras. Para o telureto usado nesse trabalho, $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ (TZ), a temperatura usada foi de 800°C , já o germanato foi puxado à temperatura de 500°C . Parte das fibras foram puxadas no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais no IPEN, onde foi desenvolvida a técnica já amplamente explorada em outros trabalhos [37], pelo Dr. José R. Martinelli, e parte foi puxada no Laboratório de Vidros e Datação na FATEC-SP. A Figura 6 mostra o sistema utilizado no puxamento das fibras.

Figura 6: Arranjo utilizado para o puxamento manual das fibras vítreas.

Uma das vantagens das fibras é que com pequenas quantidades de vidro é possível se obter muitos metros de fibra com diâmetros diferenciados dependendo da velocidade de puxamento. Essas fibras porém, não apresentam um diâmetro uniforme por toda a sua extensão. As fibras puxadas através desse método estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Fibras de teluretos e germanatos produzidas

Fibra	[Er ₂ O ₃] % em peso	[Yb ₂ O ₃] % em peso
TZ	-	1,0
TZ	-	3,0
TZ	-	5,0
GPG	0,5	1,0
GPG	0,5	3,0

6.3 Fibras monocristalinas de YLF

As fibras monocristalinas de YLF estudadas nesse trabalho eram dopadas com Nd³⁺ e foram puxadas através da técnica *micro pulling-down* (μ -PD) no Laboratório de crescimento de fibras monocristalinas do Centro de Lasers e Aplicações, sob a responsabilidade da Dra Sônia L. Baldochi [38].

Essa técnica cujo nome pode ser traduzido como micropuxamento-invertido, baseia-se no puxamento de monocristais na direção vertical e no sentido descendente através de um capilar localizado na base do cadinho que contém o material fundido. O processo de crescimento tem início com o toque de uma fina semente no líquido localizado no capilar. Após a formação de menisco, a fibra é puxada para baixo mecanicamente com velocidade bem controlada. Para aquecer o material a ser puxado, dois sistemas podem ser usados, o resistivo e o indutivo. No caso do YLF foi utilizado o sistema resistivo com atmosfera controlada, como o mostrado na Figura 7.

Figura 7: Sistema resistivo utilizado no puxamento de fibras monocristalinas.

Entre as vantagens desta técnica [39, 40] podem ser citados:

- Possibilidade de crescimento de fibras ultra-finas: fibras com diâmetros constantes entre 10 μm a vários milímetros podem ser crescidas através do uso de suportes de fios metálicos;
- Variação da forma cilíndrica de bastões para forma plana de lâminas (*microribbons*) através da modificação apropriada no cadinho;
- Possibilidade de crescimento direto de fibras com revestimento uniforme (*cladding*) através do uso de cadinho duplo;
- O gradiente de temperatura na região próxima a interface pode ser variado. No modo resistivo, o gradiente pode ser ajustado pela combinação adequada da intensidade de corrente aplicada ao cadinho (*main-heater*) e à resistência suplementar (*after-heater*).

6.4 Caracterização espectroscópica

6.4.1 Sistema espectroscópico

No sistema utilizado, as amostras são excitadas em uma de suas superfícies, através de um feixe de luz no infravermelho, com comprimento de onda de 960 nm, proveniente de um diodo laser (Coherent Semiconductor Group). Essas amostras por sua vez, absorvem esses fótons e emitem uma fluorescência característica do material que as compõem.

O feixe do diodo é desviado em direção à amostra através de um espelho, de forma a incidir perpendicularmente em relação à direção de detecção da fluorescência,

evitando que fótons provenientes do diodo incidam diretamente no sistema de detecção. Uma lente convergente (plano convexa, $f = 25$ mm e $d = 25$ mm) é colocada à frente do diodo, cujo feixe possui uma grande divergência, a fim de focalizá-lo na amostra. Entre a amostra e a fenda do monocromador é também colocada uma lente convergente (biconvexa, $f = 50$ mm e $d = 45$ mm), que faz com que a emissão da amostra se concentre na região da fenda. Esse sistema óptico tem a função de captar a luz emitida pela amostra, e formar uma imagem, com certa magnificação, projetada sobre a fenda com o mesmo tamanho desta.

A fluorescência é analisada através de um monocromador (modelo EIKONAL500 da EIKONAL) utilizando fendas de entrada e de saída de 1 mm. Na saída do monocromador é posicionada uma fotomultiplicadora PMT S-20 alimentada por uma fonte de alta tensão, ligada ao receptor de sinal de um amplificador Lock-in (modelo 7220 DSP Lock-in Amplifier da EG&G Instruments), este trabalha em conjunto com um chopper, reduzindo os ruídos de fundo e amplificando o sinal. Os valores coletados pelo Lock-in são transferidos para um computador que através do software, 5502R Lock-in Amplifier Applications Software (EG&G Instruments), interpreta os dados e mostra um espectro do comprimento de onda em função do tempo das respectivas intensidades da luz que chegavam à fotomultiplicadora. Essa escala de tempo depois é convertida em nanômetros no computador. A Figura 8 mostra o arranjo.

Figura 8: Sistema utilizado para as medidas de espectroscopia de emissão [41].

Os vidros foram colocados sobre um suporte de cobre refrigerado a água, uma vez que algumas matrizes apresentaram um aquecimento considerável. A Figura 9 mostra o arranjo descrito.

Figura 9: Arranjo desenvolvido para medir fluorescência em materiais volumétricos.

No caso da fibra esta foi cortada em pedaços de mesmo comprimento (~ 2 cm), sendo um desses pedaços encaixados no furo de um suporte como mostra a Figura 10.

Figura 10: Arranjo desenvolvido para medir fluorescência em fibras.

Para medidas na região do visível foi utilizada a fotomultiplicadora para a detecção da luminescência, e a grade de difração usada no monocromador possuía intensidade máxima de difração em 500 nm (1200 linhas). Para medições na região do infravermelho foi utilizado um detector PBS, e a grade foi alterada para uma que possuía intensidade máxima de difração em 1250 nm (600 linhas).

6.5 Laser de fibra

Para os experimentos laser foi selecionada uma fibra de Nd:YLF com 1 cm de comprimento e 0,7 mm de diâmetro. A concentração dessa fibra foi medida através da técnica de *Energy dispersive x-ray spectroscopy* (EDX) cujo resultado obtido é apresentado na Figura 11.

Figura 11: Concentração de Nd^{3+} pela extensão da fibra de Nd:YLF.

É possível observar que a concentração de Nd^{3+} apresentava variações de até 65% dependendo da região da fibra.

A fibra apresentava superfície lateral opaca e alguns defeitos internos (manchas brancas), que reduziam a área da secção transversal da fibra para aproximadamente 0,5 mm. Essa opacidade na lateral foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) onde se constatou a evaporação de material e formação de um filme composto por óxidos no entorno da fibra. A Figura 12 mostra uma foto da fibra.

Figura 12: Fibra de Nd:YLF utilizada no experimento.

A fim de reduzir o espalhamento dos feixes que se propagarão através da fibra, esta teve suas duas faces ligeiramente polidas [42].

6.5.1 Inserção do feixe laser na fibra

Um laser de Nd:YLF emitindo em 1053 nm, concebido em nossos laboratórios, teve seu feixe injetado na fibra através de uma lente esférica devidamente selecionada. Alguns cálculos foram feitos para que fossem encontradas quais lentes poderiam ser utilizadas para injetar o feixe laser dentro da fibra, com este apresentando um diâmetro no foco igual ou menor que a metade da área da secção transversal útil ($d = 0,250 \text{ mm}$), o que evita efeitos de difração nas bordas ou nos defeitos da fibra, e profundidade de foco maior ou igual ao comprimento da mesma ($L = 1 \text{ cm}$). Conhecendo-se o raio do feixe incidente (ω_0), o raio do feixe desejado no foco da lente (ω), o modo do feixe (M^2) e o índice de refração da fibra (n),

$$\omega_0 = 1 \text{ mm}$$

$$\omega = 0,125 \text{ mm} \rightarrow d = 0,250 \text{ mm}$$

$$M^2 \cong 1$$

$$L = 1 \text{ cm}$$

$$n = 1,47$$

calculou-se então quais as distâncias focais poderiam se usadas.

$$f \leq \frac{\pi \cdot \omega \cdot \omega_0}{\lambda \cdot M^2} = 372,9 \text{ mm} = 37,3 \text{ cm}$$

$$f \geq \sqrt{\frac{L \cdot \pi \cdot \omega_0^2 \cdot n^2}{2 \cdot \lambda}} = 179,5 \text{ mm} = 17,9 \text{ cm}$$

A lente selecionada então deveria possuir distância focal entre 17,9 cm e 37,3 cm. Sendo assim foi selecionada uma lente de 30 cm de distância focal.

A fibra foi posicionada em um arranjo como o mostrado na Figura 13 entre dois substratos planos. Gotículas de glicerina foram colocadas nos dois substratos, onde a fibra fez contato com estes. Aproximou-se então os dois substratos até as gotas entrarem em contato com as duas faces da fibra. A Figura 13 mostra o arranjo com a fibra acoplada aos substratos.

Figura 13: Arranjo da fibra acoplada aos substratos com glicerina.

Essa glicerina possui índice de refração muito próximo ao do YLF ($n=1,47$) e qualidades ópticas ideais para o uso como *index matching fluid*, apresentando transparência na região de interesse e por ser um meio não espalhador. Na Figura 14 é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho da glicerina utilizada, demonstrando sua transparência nas regiões do 1053 nm, emissão do Nd:YLF, 792 nm e 805 nm, principais bandas de absorção desse cristal.

Figura 14: Absorção da glicerina na região do infravermelho.

Dessa maneira reduzem-se as perdas devidas às duas faces que foram acopladas pela glicerina.

O arranjo final obtido está esquematizado na Figura 15.

Figura 15: Arranjo principal montado para os testes com laser.

A caracterização do sistema foi feita através de um detector de potência (Coherent), sensível a pequenas variações de potência da ordem de μW .

6.5.2 Medidas de perda

As medidas de perda foram realizadas utilizando o arranjo descrito acima, primeiramente passando-se o feixe pelo arranjo apenas montados com os substratos, como na Figura 16(a), mediu-se então a potência antes (1) e depois (2) do arranjo para se obter as perdas devidas aos substratos. Em seguida foi adicionada glicerina entre os mesmos e mediu-se a potência em (3), Figura 16(b), em função de se obter as perdas do sistema com glicerina. Por fim a fibra foi inserida e acoplada aos substratos através da glicerina, e então mediu-se a potência em (4), Figura 16(c). Essa última medida (4) quando relacionada à medida (3) realizada com o arranjo com glicerina, fornece as perdas geradas apenas pela fibra.

Figura 16: Arranjos destinados às medidas de perdas do sistema somente com os substratos (a), com glicerina (b) e com a fibra (c).

6.5.3 Bombeamento Lateral

Inicialmente, esta fibra foi bombeada lateralmente. Optou-se, primeiramente, por esse tipo de bombeamento devido à simplicidade da óptica necessária para a focalização do feixe dentro do meio ativo estudado. O arranjo montado pode ser visualizado na Figura 17. Para a realização dessas medidas foi utilizado o laser de Nd:YLF operando em regime pulsado com 1,6 W de potência pico, no modo fundamental, sincronizado com um diodo laser (Coherent) emitindo em 792 nm utilizado para realizar o bombeamento da fibra.

Foi feito então o bombeamento da fibra com esse diodo laser operando a 20 W de potência pico, com a intenção de determinar o ganho da mesma para essa configuração. Esse diodo apresentava um pico de emissão em 788 nm estando então fora do pico de absorção do Nd:YLF, para tanto foi feita uma sintonização do diodo aquecendo o mesmo até 37°C onde constatou-se que o pico se encontrava em 792 nm. À frente do diodo utilizou-se uma lente de distância focal de 25 mm para que o feixe chegasse com alta intensidade no centro da fibra.

Foram realizadas medidas utilizando-se configurações de passo único e duplo do feixe de bombeamento. O passo duplo é realizado colocando-se um espelho de ouro encostado na fibra de modo a refletir o feixe que passou através dela e não foi absorvido na primeira passagem como pode ser visto em destaque na Figura 17.

Figura 17: Arranjo das medidas de perdas e ganho da fibra com passo único e duplo do feixe de bombeamento representados como 1 e 2, respectivamente.

6.5.4 Bombeamento longitudinal

O bombeamento longitudinal foi realizado utilizando uma barra de diodo laser (Coherent) emitindo em 805 nm em regime pulsado sincronizado com o laser de Nd:YLF, potência pico de 17 W. As barras de diodo apresentam uma baixa qualidade de feixe [43]. Portanto, para injetar esse feixe dentro da fibra (área útil de 0,5 mm) foi necessária a utilização de uma complexa ótica de focalização e um configurador de feixe, *beam shaper* [44], desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Lasers pelo Dr. Niklaus Ursus Wetter [45]. O diodo utilizado nesse trabalho possui 19 emissores e um perfil de feixe conhecido como *smile*, Figura 18.

Figura 18: Perfil do feixe do diodo com 19 emissores.

O feixe do diodo chega no configurador de feixe com os emissores focados no centro do mesmo com o perfil mostrado na Figura 18. Esse feixe sai do configurador verticalizado, ou seja, a linha formada pelos emissores é transformada em uma ou mais colunas de emissores. Essa configuração em colunas permite que o feixe seja focalizado

com tamanhos bem reduzidos. Após adquirir essa nova configuração o feixe foi então desviado através de um espelho que inclinado reflete 100% em 805 nm e transmite uma parte em 1053 nm dependendo da inclinação. Esse espelho possibilitou que a medida de potência fosse feita atrás dele de forma a não deixar que fótons provenientes do bombeamento fossem também detectados nessa medida.

À frente do espelho foi colocada uma lente de distância focal de 50 mm inclinada, como mostra a Figura 19, em função de diminuir a dimensão vertical do feixe no foco. A Figura 20 mostra uma foto desse arranjo.

Figura 19: Arranjo óptico para conformação do feixe do diodo.

Figura 20: Foto do arranjo montado para a conformação do feixe.

O feixe obtido no foco apresentou dimensões de 150 μm por 350 μm na horizontal e vertical, respectivamente, Figura 21.

Figura 21: Perfil do feixe obtido após o arranjo de conformação de feixe.

O feixe do diodo perdeu 50% da potência após a passagem por esse arranjo, sendo assim, a fibra foi bombeada com 8,5 W de potência pico.

O arranjo montado para bombeamento longitudinal é demonstrado na Figura 22.

Figura 22: Arranjo utilizado no bombeamento longitudinal.

Nesse arranjo, o feixe do laser de Nd:YLF (1053 nm), sincronizado com o feixe do diodo, incide na fibra da mesma maneira descrita no bombeamento lateral. A

diferença agora é que o feixe do diodo incide colinearmente com esse feixe, pela face oposta da fibra.

A fibra foi posicionada no arranjo de maneira que o eixo c ficasse perpendicular com a polarização do feixe diodo, ou seja, polarização π , uma vez que nessa polarização a fibra apresenta uma maior absorção em 805 nm.

Foram medidas as potências do feixe do laser de Nd:YLF após ter passado pela fibra, sem e com bombeamento para então ser determinado o ganho desse meio ativo. Ainda, para garantir que espalhamentos provenientes do configurador ou outras partes do arranjo de bombeamento não chegassem ao detector, foram colocados a frente do mesmo dois filtros que refletem 100% em 805 nm, uma vez que este arranjo espalha bastante o feixe do diodo.

CAPÍTULO 7 - RESULTADOS

7.1 Teluretos dopados com Yb^{3+} - efeito cooperativo

Os vidros e as fibras foram excitados por um diodo laser, conforme o sistema descrito na seção 6.4.1, com $\lambda = 960$ nm, comprimento de onda este que se encontra dentro da banda de absorção do Yb^{3+} nessas matrizes. A potência do diodo utilizada foi de aproximadamente 8 W de potência pico. A Figura 23 mostra o espectro de absorção das 7 matrizes.

Figura 23: Absorção das matrizes teluretos dopadas com 1,0% em peso de Yb_2O_3 .

Todas as matrizes utilizadas apresentaram fluorescência cooperativa. No entanto duas delas apresentaram as maiores intensidades dentre as cinco matrizes medidas, as amostras TZNG e TBGN, como podemos ver na Figura 24. Esse resultado foi publicado em [46].

Figura 24: Luminescência cooperativa do Yb^{3+} em 500 nm nas sete composições dopadas com 1,0% em peso de Yb_2O_3 .

Com relação às fibras cuja composição é TZ, dopadas com 1,0; 3,0 e 5,0% em peso de Yb_2O_3 , verificamos o aumento da intensidade da fluorescência cooperativa com o aumento da concentração do Yb^{3+} , conforme Figura 25.

Figura 25: Efeito cooperativo nas fibras dopadas com 1,0; 3,0 e 5,0% em peso de Yb_2O_3 à esquerda e perfil da luminescência na fibra dopada com 1,0% à direita.

Em teoria o efeito cooperativo do Yb^{3+} possibilita a emissão de fótons com o dobro da energia dos fótons emitidos associados à transição $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$, ou seja, o vidro ao absorver os fótons no infravermelho, 960 nm, faz com que o mesmo tenha uma emissão no visível em torno de 500 nm, aproximadamente o dobro da frequência, portanto o dobro da energia do fóton absorvido.

O aumento da intensidade de emissão de acordo com o aumento da concentração pode ser explicado pelo fato do efeito cooperativo ser fortemente dependente

da distância entre os íons (interação Coulombiana). Um aumento na concentração de Yb^{3+} na matriz faz com que estes íons fiquem mais próximos, aumentando a interação entre eles o que favorece o mecanismo de fluorescência cooperativa, apesar da sua baixa eficiência.

Nas fibras dopadas com 3,0% e 5,0% de Yb_2O_3 o espectro aparece distorcido, com picos aleatórios, diferente da banda verificada nos vidros e nas fibras menos dopadas. Provavelmente isso ocorra devido alguma impureza no material, muito provavelmente Er^{3+} , as emissões em torno de 525 e 550 nm características dessa terra rara. Esse perfil também foi observado nos vidros volumétricos dopados com 3,0 e 5,0%. Provavelmente esteja ocorrendo uma migração de energia entre os íons de Yb^{3+} , que aumenta quando esses íons se aproximam, portanto, com o aumento da concentração. Essa energia que migra tende a se concentrar em torno de um íon de Er^{3+} , esse íon então é excitado através de transferência de energia e passa a emitir sua fluorescência característica. Apesar disso, a fluorescência cooperativa ainda pode ser observada, pelo fato da banda de emissão estar centrada em 500 nm.

7.2 Germanatos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - conversão ascendente

Os vidros a base de germanato na forma volumétrica e fibra, codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , foram excitados com o mesmo diodo em 960 nm, operando com 3 W de potência pico. Esse comprimento de onda é absorvido tanto pelo Er^{3+} quanto pelo Yb^{3+} . Entretanto o íon Yb^{3+} apresenta uma seção de choque de absorção muito maior do que a do Er^{3+} , sendo então a maior parte da radiação incidente absorvida pelo Yb^{3+} . Nas Figura 26 e 27 podemos comparar o aumento da absorção em torno do pico em 975 nm devido à codopagem com Yb^{3+} na matriz GPG dopada com Er^{3+} .

Figura 26: Absorção da matriz GPG dopada apenas com Er^{3+} .

Figura 27: Absorção das matrizes GPG codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} .

Verifica-se um perfil da banda de absorção predominantemente característico do Yb^{3+} para os vidros codopados. Comparando os coeficientes de absorção, para o pico em 970 nm, do vidro dopado apenas com Er^{3+} e do vidro codopado, verificamos um grande aumento nessa absorção, ao ser inserido Yb^{3+} na matriz e também com o aumento de sua concentração na mesma.

As fluorescências características dos vidros podem ser vistas nas Figura 28 e 29.

Figura 28: Emissão dos vidros dopados apenas com Er^{3+} .

O processo de conversão ascendente do Er^{3+} como explicado na seção 3.1, se baseia na absorção de estado excitado, que gera a partir do bombeamento em torno de 960 nm, emissões em 525, 550 nm (verde) e em 660 nm (vermelho). Nesse caso a emissão no vermelho é bem baixa, imperceptível no espectro acima.

Figura 29: Emissão dos vidros codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Através dos espectros de emissão podemos verificar um grande aumento da intensidade das emissões do Er^{3+} quando são inseridos íons Yb^{3+} na matriz, comprovando a existência de processos de transferência de energia entre os íons de Yb^{3+} e Er^{3+} . Esse aumento da emissão chega a ser de 100 vezes quando dopamos o vidro com pelo menos 1,0% de Yb_2O_3 [47,48]. Com o aumento da concentração de Yb^{3+} aumenta-se a absorção, e conseqüentemente aumenta a intensidade das emissões. Apenas a amostra dopada com 5,0% de Yb_2O_3 demonstra certa descontinuidade em 550 nm, mas isso pode ser devido à qualidade do vidro, o qual apresentava alguns pontos esbranquiçados, devido a saturação da matriz para essa concentração de dopante. Existe também um erro intrínseco devido às variações físicas da amostra, tal como diferenças no polimento nas superfícies dos vidros e também sua espessura, a qual, devido ao método utilizado nas medidas, favorece a maior ou menor coleção de luz na fenda. Nesse caso, tentou-se minimizar esses erros igualando-se a espessura das amostras o máximo possível e realizando um polimento semelhante em todas elas.

Pode ser observado também o aumento diferenciado da emissão em 660 nm, chegando a ser mais intensa que a emissão em 550 nm para concentrações acima de 4,0% de Yb_2O_3 . A relação entre essas emissões pode ser vista através da curva mostrada na

Figura 30. A curva traz a relação entre a área da banda da emissão em 550 nm pela área da banda em 660 nm, em função da concentração de Yb_2O_3 . Verifica-se um decréscimo dessa relação para maiores concentrações, comprovando que a emissão em 660 nm cresce mais do que a emissão em 550 nm com o aumento da concentração.

Figura 30: Relação entre as emissões em 550 nm e 660 nm em função da concentração de Yb_2O_3 .

Nas fibras também pode-se verificar o mesmo efeito nas intensidades de emissão tanto do verde como do vermelho, ao aumentar a concentração de Yb^{3+} na matriz, como pode ser visto na Figura 31.

Figura 31: Emissão das fibras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

A explicação para o fenômeno pode ser obtida a partir da análise do esquema de níveis do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, mostrado na Figura 32.

Figura 32: Esquema de níveis do sistema $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Nesse sistema podem ocorrer diversas transferências de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} . Mais especificamente, essa troca se faz devido a sobreposição espectral das transições ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} com a ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e outras do Er^{3+} , mostradas na Figura 32.

O esquema mostra as três conversões ascendentes mais intensas na região do visível do Er^{3+} , 525 nm, 550 nm (verdes) e 660 nm (vermelho), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Sabendo-se que a maior parte dos fótons de bombeamento são absorvidos pelo Yb^{3+} e não pelo Er^{3+} , devido ao primeiro apresentar uma maior secção de choque de absorção, pode-se dizer que os níveis emissores do verde e do vermelho foram populados predominantemente através de processos de transferência de energia. Sendo assim, a contribuição dos fótons diretamente absorvidos pelo Er^{3+} é bem pequena. Dentre as várias possíveis transferências de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} , somente algumas delas ocorrem com maior frequência. Existem quatro processos principais, que geram as emissões descritas, dois deles ocorrem através da absorção de dois fótons pelo Er^{3+} através de transferência de energia provinda de íons Yb^{3+} (TWU1 e TWU2). Os outros dois ocorrem de forma semelhante, porém são devidos a absorção de três fótons ao invés de dois (THU1 e THU2). O TWU1, o THU1 e o THU2 originam fótons nos três comprimentos de onda, 525, 550 e 660 nm, no entanto, o processo TWU2 gera apenas o vermelho, 660 nm.

Os processos de conversão ascendente por absorção de dois fótons (TWU1 e TWU2) são os mais prováveis dentre eles e este fato foi comprovado variando-se a potência do feixe de bombeamento ou a intensidade de excitação (I.Ex). A cada variação de intensidade do feixe incidente mediu-se a intensidade de emissão (I.Em) no comprimento de onda desejado, no caso 550 nm e 660 nm, e então traçou-se a curva $\log(I.Em) \times \log(I.Ex)$, Figura 33. A inclinação da reta formada forneceu o tipo de processo, sendo que quando esse valor é próximo de dois, significa que o processo predominante é a absorção de dois fótons.

Figura 33: À esquerda é mostrada a curva $\log(I.Em) \times \log(I.Ex)$ do vidro com 1,0% de Yb₂O₃ e à direita a do vidro com 5,0% de Yb₂O₃.

Para os vidros com 1,0% de Yb³⁺, verificou-se uma inclinação em torno de 2 tanto para a emissão em 550 nm quanto para a em 660 nm. Porém com o aumento de Yb³⁺ observou-se um decréscimo dessa inclinação para as duas emissões, Figura 33, o que pode indicar a existência de algum outro processo interagindo e este é favorecido pelo aumento do Yb³⁺ na matriz. No caso, esse processo favoreceu mais a transição não radiativa $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ do Er³⁺ (TWU2-vermelho) do que a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, (TWU1-verde, vermelho), por isso verificou-se uma variação na relação entre essas duas emissões. Supõe-se que com o aumento da concentração de Yb³⁺, ocorre um *quenching* do nível $^4I_{11/2}$, diminuindo o tempo de vida do mesmo, aumentando então a probabilidade da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ocorrer. Outra suposição que pode ser feita é baseada na análise da eficiência da transferência de energia entre o Yb³⁺ e Er³⁺. Tanto no processo TWU1 quanto no TWU2, a primeira transferência de energia realizada excita o Er³⁺ para o nível $^4I_{11/2}$, sendo então a segunda transferência de energia, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, no caso do TWU1 e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ para o

TWU2, as responsáveis pela diferença dos dois processos. Quanto maior a diferença de energia entre essas duas transições e a transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} , mais dependente da concentração é a transferência de energia entre os íons. Essa avaliação pode ser feita através da análise do espectro de absorção dessa matriz, de onde se extrai a energia dessas transições, na forma de bandas, depois deve-se sobrepor essas bandas com a banda de emissão do Yb^{3+} . Quanto menor a região sobreposta maior é a influência da concentração para essa transição, a qual aumentará mais em relação à outra.

7.3 Laser de fibra

Como resultados dessa etapa conseguiu-se avaliar as perdas devidas às reflexões nas faces dos substratos, o efeito da utilização da glicerina como *index matching fluid*, as perdas geradas na fibra e os ganhos ao bombear lateralmente e longitudinalmente a fibra de Nd:YLF.

7.3.1 Medidas de perda

Foram realizadas quatro medidas como descrito anteriormente, e ilustrado na Figura 16 da seção 6.5.2 Os resultados obtidos nessas quatro medidas estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Potências médias obtidas nas situações descritas acima.

	mW
Potência medida antes do arranjo (1)	111
Potência medida depois do arranjo sem glicerina (2)	88
Potência medida depois do arranjo com glicerina (3)	105
Potência medida depois do arranjo com fibra (4)	103

Através da Lei de Beer-Lambert as perdas da fibra foram calculadas:

$$P(4) = P(3) \cdot \exp(-\alpha L) \Leftrightarrow \exp(-\alpha L) = \frac{103}{105} = 0,981 \rightarrow 1,90\%$$

$$\alpha = 0,0192 \text{ cm}^{-1}$$

O termo α é um coeficiente relacionado às perdas dessa fibra, normalmente essa grandeza é considerada como coeficiente de absorção quando considera-se que não há

perdas por espalhamento, reflexão ou algum outro tipo no material. A fibra apresentou uma perda por passo de 1,90%, considerada pequena. Essa perda indica que a fibra possui uma boa qualidade na área da sua secção transversal útil. A partir desse dado, a viabilidade dessa fibra como meio ativo depende exclusivamente desta apresentar um ganho maior que essa perda.

O erro apresentado pelo detector de potência é de 2% e essa porcentagem, dependendo da medida, produz variações em torno de 2 mW, porém esses erros foram reduzidos, uma vez que extraiu-se as médias dos valores e suas variações.

7.3.2 Bombeamento lateral

Para essa configuração de bombeamento foi medida a potência na configuração de passo único do bombeamento e em seguida passo duplo, utilizando um espelho de ouro. Na Tabela 7 estão as potências médias encontradas nessas duas medidas juntamente com a potência obtida sem bombeamento para comparação.

Tabela 7: Potências médias obtidas nas situações de bombeamento lateral.

	mW
Potência medida depois do arranjo c/ fibra	103
Potência medida para passo único	104
Potência medida para duplo passo	105

Pode-se então verificar que para passo único o ganho obtido foi de 1% e para passo duplo o ganho foi de 2%. Estes resultados são relativos a um único passo do feixe do laser de Nd:YLF. Esses ganhos são reduzidos em grande parte devido à fibra apresentar uma superfície opaca em sua lateral e ainda o feixe de bombeamento não ser totalmente absorvido uma vez que este tem um caminho óptico de apenas 0,7 mm para ser absorvido.

7.3.3 Bombeamento longitudinal

Na configuração de bombeamento longitudinal foram obtidos resultados mais significativos, uma vez que o feixe de bombeamento é injetado através do acoplamento realizado pela glicerina em uma face previamente polida. Além disso, esse feixe tem um caminho óptico dentro da fibra de 1 cm podendo ser absorvido em toda essa extensão. Ao entrarmos com 8,5 W de potência pico, o que equivale a 600 mW de potência média, observamos na saída da fibra uma potência média de 14 mW. Temos então 98,7% da potência sendo absorvida pela fibra.

Para calcular o ganho de pequeno sinal ou ganho máximo (g_0) da fibra utiliza-se a equação (3), para tanto precisamos conhecer os valores de I_0 , I_s e g . Esses três parâmetros são extraídos experimentalmente através do arranjo descrito na seção 6.5.4.

Injetou-se o feixe do laser de Nd:YLF (1053 nm) na fibra através da lente de $f = 30$ cm, o qual passou a apresentar as seguintes características no foco: $P_{média} = 8$ mW ($P_{pico} = 114,3$ mW) e $r = 47$ μ m o que nos fornece uma intensidade $I_0 = 1,6$ kW/cm².

O cálculo da intensidade de saturação foi feito através da equação (5), seção 5.2, dados [20]:

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

$$\lambda = 1053 nm \rightarrow \nu = 2,84 \cdot 10^{14} Hz$$

$$\sigma_{emissão}(\pi) = 1,8 \cdot 10^{-19} cm^2$$

$$\tau = 500 \mu s$$

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma\tau} = 2,09 kW/cm^2$$

Dessa forma a fibra recebe um fluxo de fótons abaixo da saturação. Sendo assim, pode-se calcular o ganho saturado (g) através da equação (6), utilizando-se os dados de potência obtidos na saída do arranjo com (P) e sem bombeamento (P_0).

$$P = 6,10 mW$$

$$P_0 = 5,50 mW$$

$$g = \ln\left(\frac{6,1}{5,5}\right) = 0,1 cm^{-1}$$

Conhecendo-se o g , pode-se então calcular o g_0 .

$$g_0 = 0,1 \left(1 + \frac{1,6}{2,09}\right) = 0,176 cm^{-1}$$

O ganho máximo por passo em termos de porcentagem é dado então por

$$G_{líquido} = \exp(g_0 L) = 1,192 \rightarrow 19,2\%$$

A fibra apresenta um coeficiente de ganho máximo de $0,176 \text{ cm}^{-1}$ e o ganho máximo por passo é de 19,2%. Esses valores de ganho apresentam as perdas intrínsecas da fibra, não sendo ainda o ganho não saturado puro que esta fibra apresenta. Para tanto, deve então ser separado o componente responsável pelas perdas da fibra, $\exp(-\alpha L)$, na equação apresentada acima.

$$G_{\text{líquido}} = \exp(g_{\text{não-saturado}} - \alpha)L = 1,192$$

$$1,192 = \frac{\exp(g_{\text{não-saturado}})L}{\exp(\alpha)L} \Leftrightarrow \exp(g_{\text{não-saturado}})L = 1,192 \cdot 1,019 = 1,215$$

$$\boxed{G_{\text{não-saturado}} = 21,5\%}$$

Avaliando-se esse resultado comprova-se a viabilidade da fibra como meio de ganho, caracterizando-a como um amplificador óptico, sendo suas perdas de 1,9% bem menores que o ganho não saturado puro de 21,5% ($g_{\text{não-saturado}} = 0,194 \text{ cm}^{-1}$) obtido.

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES

Analisamos os processos de conversão ascendente no visível de fibras de teluretos dopadas com Yb^{3+} e germanatos dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Dessas análises descobrimos o crescimento da intensidade de emissão em 500 nm devido ao efeito cooperativo do Yb^{3+} nos teluretos, porém junto a esse aumento verificamos uma distorção no perfil do espectro de emissão, provavelmente devido a algum tipo de impureza, não se mostrando promissor à realização da ação laser, sendo necessária ainda uma melhoria na produção dessas fibras de forma a evitar essas impurezas. Trabalhos futuros com esses vidros poderiam ser feitos primeiramente em função de eliminar a impureza do vidro, a qual interfere no mecanismo de emissão em 500 nm. Eliminado esse problema, maiores concentrações de Yb^{3+} podem ser introduzidas na matriz ou ainda a inserção de nanopartículas metálicas buscando aumentar a luminescência cooperativa.

Os germanatos por sua vez apresentaram resultados muito interessantes principalmente para a conversão ascendente no vermelho. A princípio tanto as emissões no verde como no vermelho cresceram de acordo com a concentração de Yb^{3+} na matriz, porém o crescimento do vermelho a intensidades mais elevadas que a do verde em 550 nm nos atentou para esse efeito. Essa fibra seria uma forte candidata para uma ação laser de conversão ascendente se não fosse a complexidade do sistema codopado, o qual necessitaria um estudo mais aprofundado, como medidas de tempo de vida, para atingir esse objetivo. Trabalhos futuros com esse material podem ser realizados inserindo-se nanopartículas metálicas nesse vidro, a fim de aumentar a emissão no verde ou no vermelho seletivamente.

Por fim a fibra de Nd:YLF, material amplamente conhecido e utilizado como meio laser ativo, apresentou perdas por passo da ordem de 2% e os ganhos por passo para a configuração de bombeamento lateral foram de 1 e 2%, um passo e dois passos de bombeamento, respectivamente. Para a configuração de bombeamento longitudinal foi obtido um ganho líquido por passo de 19,2%, sendo que para este último caso o coeficiente de ganho máximo ou de pequeno sinal (g_0) calculado foi de $0,176 \text{ cm}^{-1}$. O ganho não saturado com as perdas não contabilizadas foi de 21,5% ($g_{\text{não-saturado}} = 0,194 \text{ cm}^{-1}$). Essa fibra apresentou características amplificadoras e, portanto, um potencial para aplicação como dispositivo amplificador. Concluiu-se também que existe a possibilidade de ação laser nessa fibra, potencial este que poderá ser explorado em trabalhos futuros.

Como contribuições desse trabalho foram montados dois arranjos de bombeamento para fibras, bombeamento lateral e longitudinal, os quais possibilitarão caracterizar as perdas e o ganho de outras fibras que já estão sendo crescidas no Centro de Lasers e Aplicações. Esses arranjos poderão também ser utilizados para os testes de ação laser dessas fibras, colocando-se espelhos no lugar dos substratos.

PUBLICAÇÕES EM REVISTAS E CONGRESSOS

- Kassab, L.R.P.; Hora, W.G.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Sene, F.F.; Martinelli, J.R. Fabrication and characterization of Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ and $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glass fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3530-3534, 2006.
- Bomfim Junior, F.A.; Martinelli, J.R.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P. Produção e caracterização de fibras ópticas de $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ dopadas com Er^{3+} . **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 20, p. 52-53, 2006.
- Kobayashi, R.A.; Jakutis, J.; Kassab, L.R.P.; Wetter, N.U. O efeito cooperativo em amostras vítreas de $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ dopadas com Yb^{3+} . **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**, v. 20, p. 54-56, 2006.
- Jakutis, J.; Kobayashi, R.A.; Kassab, L.R.P.; Carmo, A.P.; Bell, M.J.V.; Wetter, N.U. Comparative Study of Cooperative Luminescence in Tellurite Glasses and Fibers Doped with Yb^{3+} . In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. **Optics Technical Digest**, 2007. p. 126-129.
- Assumpção, T.A.A.; Kassab, L.R.P.; Jakutis, J.; Wetter, N.U. Investigation of blue emission in Tm:Yb and Tm:Nd germanate glasses. In: International Congress on Glass, 2007, Strasbourg. **Annals of ICG2007**, 2007.
- Jakutis, J.; Amancio, C.T.; Kassab, L.R.P.; Wetter, N.U. Increasing Er^{3+} Up-Conversion Intensities By Co-Doping Telluride Glasses With Yb^{3+} (Qualis: interdisciplinar). **AIP Conference Proceedings**, v. 992, p. 1201-1206, 2008.
- Jakutis, J.; Bomfim Junior, F.A.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P.. Study of red up-conversion mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Germanate glasses. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço. **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, 2007. p. 130-133.
- Bomfim Junior, F.A.; Martinelli, J.R.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P. Effect of ytterbium concentration on upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped germanate glasses. In: 4th International Symposium on Non -Crystalline Solids, 2007, Aracajú. **Anais do 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids**, 2007.
- Jakutis, J.; Kobayashi, R.A.; Kassab, L.R.P.; Wetter, N.U. Cooperative luminescence in tellurite glasses doped with Yb^{3+} . In: Advanced Solid State Photonics, 2006, Lake Tahoe, Nevada. **Digest**, 2006.
- Jakutis, J.; Bomfim Junior, F.A.; Martinelli, J.R.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P. Infrared to visible upconversion of Er^{3+} ions in $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$ glass fibers. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006. **Optics Technical Digest**, 2006.
- Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Amancio, C.T.; Kassab, L.R.P.. Increasing Er^{3+} upconversion intensities by co-doping tellurite glasses with Yb^{3+} . **Aceito para publicação**, Journal of Optics. A, Pure and Applied Optics, 2008.

- Bomfim Junior, F.A.; Martinelli, J.R.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P. Effect of ytterbium concentration on the upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. **Aceito para publicação**, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Giesen, A.; Hugel, H.; Voss, A.; Wittig, K.; Brauchi, U.; Opower, H. Scalable concept for diode-pumped high power solid-state lasers. **Applied Physics B, Photophysics. Laser Chemistry**, v. 58, p. 365–372, 1994.
 - [2] Dergachev, A.; Flint, J.H.; Isyanova, Y.; Pati, B.; Slobodtchikov, E.V.; Wall, K.F.; Moulton, P.F. Review of Multipass Slab Laser Systems. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 13, n. 3, p. 647, 2007.
 - [3] Baer, T. Large-amplitude fluctuations due to longitudinal mode coupling in diode-pumped intracavity-doubled Nd:YAG lasers. **Journal of Optical Society of America B**, v. 3, n. 9, p. 1175, 1986.
 - [4] Toma, O.; Georgescu, S. The influence of pump wavelength on Er:YAG Green-emitting laser characteristics. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 42, n. 2, p. 192, 2006.
 - [5] Silversmith, A.J.; Lenth, W.; Macfarlane, R.M. Green infrared-pumped erbium upconversion laser. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 24, p. 14, 1987.
 - [6] Xie, P.; Gosnell, T.R. Room-temperature upconversion fiber laser tunable in the red, orange, green, and blue spectral regions. **Optics Letters**, v. 20, n. 9, p. 1014, 1995.
 - [7] Limpert, J.; Roser, F.; Klingebiel, S.; Schreiber, T.; Wirth, C.; Peschel, T.; Eberhardt, R.; Tunnermann, A. The Rising Power of Fiber Lasers and Amplifiers. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 13, n. 3, p. 537, 2007.
 - [8] Carmo, A.P. **Processos não lineares em matriz vítrea dopada com íons Er^{3+}** . 2006. Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais.
 - [9] Disponível em: <http://www.rp-photonics.com/laser_crystals.html>. Acesso em: 18 de maio. 2008.
 - [10] Sheldon, S.J.; Night, L.V.; Thorne, J.M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Applied Optics**, v. 21, n. 9, p. 1663-1669, 1982.
 - [11] Xiong, Z.; Li, Z.G.; Moore, N.; Huang, W.L.; Lim, G.C. Detailed investigations of thermal effects in longitudinally diode-pumped Nd:YVO₄ lasers. **Ieee Journal of Quantum Electronics**, v. 39, n. 8, p. 979-986, 2003.
 - [12] Lezal, D.; Pedlikova, J.; Kostka, P.; Bludska, J.; Poulain, M.; Zavadil, J. Heavy metal oxide glasses: preparation and physical properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p. 288-295, 2001.
 - [13] Kassab, L.R.P.; Hora, W.G.; Piasecki, M.; Bragiel, P.; Kityk I.V. Enhancement of second-order optical susceptibilities of Er doped germanate glasses. **Optics Communications**, v. 269, p. 148-151, 2007.
 - [14] Kassab, L.R.P.; Pinto, R.A.; Kobayashi, R.A.; Piasecki, M.; Bragiel, P.; Kityk, I.V. Photoinduced second order optical susceptibilities of Er₂O₃ doped TeO₂-GeO₂-PbO glasses. **Optics Communications**, v. 274, p. 461-465, 2007.
 - [15] Zou, X.; Izumitani, T. Spectroscopic properties and mechanisms of excited state absorption and energy transfer upconversion for Er³⁺-doped glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 162, p. 68-80, 1993.
 - [16] Ajroud, M.; Haouari, M.; Ben Ouada, H.; Mâaref, H.; Brenier, A.; Champagnon, B. Energy transfer processes in (Er³⁺-Yb³⁺)-codoped germanate glasses for mid-infrared and up-conversion applications. **Materials Science and Engineering C**, v. 26, p. 523-529, 2006.

-
- [17] Wang, J.S.; Vogel, E.M.; Snitzer, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v. 3, n. 3, p. 187-203, 1994.
 - [18] Bomfim Junior, F.A. **Produção e caracterização de fibras ópticas de germanato dopadas com íons de érbio**. 2006, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo.
 - [19] Santo, A.M.E. **Crescimento e caracterização de fibras monocristalinas de fluoretos do tipo $\text{LiY}_{1-x}\text{TR}_x\text{F}_4$ (TR = Terras raras)**. 2005. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 - [20] Kaminski, A.A. **Crystalline lasers: physical processes and operating schemes**. Boca Raton, Fla., CRC Press, 1996. (CRC Press laser and optical science and technology series).
 - [21] Zuegel, J.D.; Seka, W. Direct Measurements of $^4\text{I}_{11/2}$ Terminal-Level Lifetime in Nd:YLF. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 31, n. 10, p. 1742-1746, 1995.
 - [22] Koechner, W.; **Solid-state laser engineering**. Berlin, New York, Springer, 1999. (Springer series in optical sciences, v. 1).
 - [23] Camargo, F.A. **Laser de Nd:YVO₄ bombeado transversalmente em configuração com ângulo rasante interno**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 - [24] Scheps, R. Up-conversion laser processes. **Progress in Quantum Electronics**, v. 20, n. 4, p. 271-358, 1996.
 - [25] Heumann, E.; Bär, S.; Rademaker, K.; Huber, G.; Butterworth, S.; Dienes, A.; Seelert, W. Semiconductor-laser-pumped high-power upconversion laser. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 061108, 2006.
 - [26] Toma, O.; Osiac, E.; Georgescu, S. Pump wavelengths for an Er:YLiF₄ green-emitting laser. **Optical Materials**, v. 30, p. 181-183, 2007.
 - [27] Scheife, H.; Huber, G.; Heumann, E.; Bar, S.; Osiac, E. Advances in up-conversion lasers based on Er^{3+} and Pr^{3+} . **Optical Materials**, v. 26, p. 365-374, 2004.
 - [28] Burrus, C.A.; Stone, J. Single-Crystal Fiber-Optical Devices - Nd-Yag Fiber Laser. **Journal of the Optical Society of America**, v. 65, n. 10, p. 1221, 1975.
 - [29] Stone, J.; Burrus, C.A. Nd-Y₂O₃ Single-Crystal Fiber Laser - Room-Temperature Cw Operation at 1.07- μm and 1.35- μm Wavelength. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 4, p. 2281-2287, 1978.
 - [30] Burrus, C.A.; Stone, J. Room-Temperature Continuous Operation of a Ruby Fiber Laser. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 6, p. 3118-3123, 1978.
 - [31] Burrus, C.A.; Stone, J. Neodymium-doped silica lasers in end -pump fiber geometry. **Applied Physics Letters**, v. 23, p. 388, 1973.
 - [32] Nightingale, J.L.; Byer, R.L. A Guided Wave Monolithic Resonator Ruby Fiber Laser. **Optics Communications**, v. 56, n. 1, p. 41-45, 1985.
 - [33] Souza, E.A. **Aplicações de fibras ópticas dopadas com Er^{3+}** . 1991. Tese (Doutorado) – Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP, Campinas.
 - [34] Bonneville, R.; Auzel, F. 2nd Harmonic-Generation in Rare-Earth Ion Doped Nonlinear Crystal. **Optics Communications**, v. 18, n. 1, p. 51, 1976.
 - [35] Joubert, M.F. Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials. **Optical Materials**, v. 11, n. 2-3, p. 181-203, 1999.
 - [36] Jagosish, F.H. **Estudos de processos de transferência de energia dos íons de Er^{3+} e Ho^{3+} para os íons de Nd^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} no cristal de LiYF_4 e no vidro ZBLAN para otimização de meios laser ativos que operam na região de 3 μm** . 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

-
- [37] Kassab, L.R.P.; Hora, W.G.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Sene, F.F.; Martinelli, J.R. Fabrication and characterization of Er^{3+} doped $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ and $\text{GeO}_2\text{-PbO-Bi}_2\text{O}_3$ glass fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3530-3534, 2006.
 - [38] Santo, A.M.E.; Librantz, A.F.H.; Gomes, L.; Pizani, P.S.; Ranieri, I.M.; Vieira Jr., N.D.; Baldochi, S.L. Growth and characterization of $\text{LiYF}_4\text{:Nd}$ single crystal fibres for optical applications. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, p. 149-154, 2006.
 - [39] Yoon, D.H.; Fukuda, T. Characterization of LiNbO_3 micro single crystals grown by the micro-pulling-down method. **Journal of Crystal Growth**, v. 144, n. 3-4, p. 201-206, 1994.
 - [40] Hassouni, A.E.; Lebbou, K.; Goutaudier, C.; Boulon, G.; Yoshikawa, A.; Fukuda, T. SBN single crystal fibers grown by micro-pulling down technique. **Optical Materials**, v. 24, p. 419-424, 2003.
 - [41] Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P.; Hora, W.G.; Sene, F.F.; Martinelli, J.R. Sistema para Medição de Fluorescência de Fibras Excitadas no Infravermelho. In: XI ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO INSTITUTO TECNOLÓGICO DA AERONÁUTICA, 2005, São José dos Campos. **Anais do encontro do XI Encontro de Iniciação Científica do Instituto Tecnológico da Aeronáutica**.
 - [42] Jakutis, J.; Wetter, N.U. Polimento e caracterização de fibras monocristalinas de YLF dopadas com terras raras. Polimento e caracterização de fibras monocristalinas de YLF dopadas com terras raras. In: XI SEMINÁRIO ANUAL PIBIC/II SEMINÁRIO ANUAL PROBIC, 2005, São Paulo. **Livro de Resumos do XI Seminário Anual PIBIC/II Seminário Anual PROBIC**, p. 37-38.
 - [43] Monjardin, J.F.; Nowak, K.M.; Baker, H.J.; Hall, D.R. Correction of beam errors in high power laser diode bars and stacks. **Optics Express**, v. 14, n. 18, p. 8178, 2006.
 - [44] Clarkson, W.A.; Hanna, D.C. Two-mirror beam-shaping technique for high-power diode bars. **Optics letters**, v. 21, n. 6, p. 375, 1996.
 - [45] Wetter, N.U. Three-fold effective brightness increase of laser diode bar emission by assessment and correction of diode array curvature. **Optics & Laser Technology**, v. 33, p. 181-187, 2001.
 - [46] Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kobayashi, R.A.; Kassab, L.R.P. Cooperative luminescence in tellurite glasses doped with Yb^{3+} . *Advanced Solid State Photonics*, Lake Tahoe, Nevada. **Digest Advanced Solid State Photonics**, 2006.
 - [47] Jakutis, J.; Bomfim Junior, F.A.; Kassab, L.R.P.; Wetter, N.U. Study of red up-conversion mechanism in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Germanate glasses. In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2007, São Lourenço. **Optical Technical Digest**, p. 130-133.
 - [48] Bomfim Junior, F.A.; Martinelli, J.R.; Jakutis, J.; Wetter, N.U.; Kassab, L.R.P. Effect of ytterbium concentration on upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped germanate glasses. In: 4TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NON - CRYSTALLINE SOLIDS, 2007, Aracajú. **Anais do 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids**.