UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA - EPUSP PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

EVELLYN SANTOS MAGALHÃES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS ESCRITOS COM LASER DE f
s EM SISTEMAS VITREOS BASEADOS EM TeO2 DOPADOS COM $\rm Nd^{3+}$

SÃO PAULO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA - EPUSP PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

EVELLYN SANTOS MAGALHÃES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS ESCRITOS COM LASER DE f
s EM SISTEMAS VÍTREOS BASEADOS EM TeO2 DOPADOS COM $\rm Nd^{3+}$

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Elétrica da Escola Politécnica da Universidade de

São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Catalogação-na-publicação

Magalhães, Evellyn PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDAS ESCRITOS COM LASER DE fs EM SISTEMAS VÍTREOS BASEADOS EM TeO2 DOPADOS COM Nd3+ / E. Magalhães -- São Paulo, 2021. 132 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.vidros de telurito 2.íons de neodímio 3.laser de femtossegundos 4.trilhas duplas 5.amplificadores ópticos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra Luciana Reyes Pires Kassab pela dedicação, apoio e conselhos durante todo o processo de orientação deste trabalho.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC SP) do Centro Paula Souza (CPS) pela utilização dos equipamentos de caracterização óptica do Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos (LTMFO) e ao IPEN- SP pela utilização dos equipamentos dos Laboratório de Processamento de Materiais com Laser de Pulsos Ultracurtos e Laboratório de Desenvolvimento de Lasers do IPEN-SP.

Agradeço ao Dr. Wagner de Rossi e Antonio Arleques Gomes do Laboratório de Processamento de Materiais com Laser de Pulsos Ultracurtos do IPEN-SP pela realização das escritas com o laser de femtossegundo. Ao Dr. Niklaus Ursus Wetter do Laboratório de Desenvolvimento de Lasers do IPEN-SP, a Dra. Jéssica Dipold e ao Dr. Diego Silvério da Silva pelo auxílio e paciência durante a caracterização passiva dos guias de ondas.

Agradeço aos mestres Camila Dias da Silva Bordon e Daniel Kendji Kumada pela companhia e auxílio durante as escritas e caracterizações dos guias de ondas. Aos amigos do LTMFO, Augusto, Marcos, Maylon, Renato, Guilherme, pelo companheirismo, risadas e brincadeiras que sempre fizeram do laboratório uma segunda casa.

À CAPES pela bolsa concedida para realização do projeto de Mestrado e ao INCT de Fotônica do CNPq (465.763/2014), pelo apoio na compra de reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho. Agradecemos ao CLA/IPEN-SP pela disponibilização do laboratório para uso do laser de fs referente ao Projeto Temático da FAPESP (2013-261113-6) e ao Sisfoton-MCTI (CNPq 440228/2021-2), ambos coordenado pelo Professor Dr. Wagner Rossi.

Finalmente agradeço a minha mãe, Edna e minha irmã, Pâmella, meus mais importantes alicerces, sem elas nada disso seria possível e ao meu pai, Adalberto, que mesmo não estando mais presente, permanece sempre em memória.

"Even if you are not ready for the day

it cannot always be night"

Gwendolyn Brooks

viii

RESUMO

O presente trabalho motiva-se em diversos resultados anteriores obtidos pelo grupo com a matriz TeO₂-ZnO (TZ) dopada com Nd³⁺, como, por exemplo, a ação laser em 1064 nm. Este estudo tem como finalidade produzir e caracterizar guias de ondas escritos com laser de femtossegundos em amostras vítreas baseadas em TeO₂ dopadas com íons de Nd³⁺ para operarem em 1064 nm. Tem-se como objetivo investigar o ganho relativo e interno dos guias de ondas da matriz TZ (TeO2-ZnO) escritos com diferentes parâmetros. As amostras foram preparadas pelo método da fusão, seguido de resfriamento brusco; foram caracterizadas por medidas de absorção e luminescência. Para escrita, uma nova arquitetura teve que ser desenvolvida, já que a matriz se mostrou bastante sensível à energia do laser; a absorção do material em 800 nm (${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} + {}^{2}H_{9/2}$); estando em ressonância com comprimento de onda de operação do laser de fs usado na escrita dificultou a formação dos guias, causando trincas na amostra. Por este motivo novos parâmetros e procedimentos tiveram que ser encontrados como, por exemplo, o aumento da velocidade da escrita para 0,5 mm/s, para redução do aquecimento. Tal aumento, entretanto, reduz as mudanças estruturais, comprometendo a mudança do índice de refração e, consequentemente o guiamento da luz. A presença de escrita com várias passadas ou várias linhas de laser sobrepostas demonstrou-se adequada para compensar a referida redução do dano e não comprometer o guiamento da luz. Foram assim preparados guias com 1% de Nd₂O₃ com cinco condições diferentes de escrita: 4 e 8 sobreposições com energia de pulso de 15 µJ cada e 2, 4 e 8 sobreposições com energia de pulso de 30 µJ cada. Todas as amostras apresentaram para Δn (mudança do índice de refração) mesma ordem de grandeza de 10⁻⁴ em 632 nm. Para as medidas do fator M², (que quantifica a qualidade do feixe), perdas por propagação e ganhos relativos e internos, os melhores resultados referem-se aos guias escritos com 2 sobreposições com 30 µJ e 4 sobreposições com 15 µJ. Ressalta-se o guia escrito com 4 sobreposições com 15 μ J, para o qual obteve-se valores de M_x² e M_y² iguais em 1064 nm e o maior ganho interno de 8,9 dB/cm, mostrando-se promissor para aplicações em amplificadores ópticos em 1064 nm.

Palavras-chave: vidros de telurito, íons de neodímio, laser de femtossegundo, trilhas duplas, amplificadores ópticos.

ABSTRACT

The present work is motivated by several previous results obtained by the group with the TeO₂-ZnO (TZ) matrix doped with Nd³⁺, such as, for example, the laser action at 1064 nm. This study aims to produce and characterize waveguides written with a femtosecond laser in glass samples based on TeO₂ doped with Nd³⁺ ions to operate at 1064 nm. The objective is to investigate the relative and internal gains of TZ matrix waveguides (TeO2-ZnO) written with different parameters. The samples were prepared by the melt quenching method and were characterized by optical absorption and luminescence measurements. For the writing process, a new doubleline architecture had to be developed, as the matrix proved to be very sensitive to the laser energy; due to the absorption of the material at 800 nm (${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} + {}^{2}H_{9/2}$); as it is in resonance with the operating wavelength of the fs laser system used in writing, it was difficult to form the waveguides, causing cracks in the sample. For this reason, new parameters and procedures had to be defined, for example, increasing the writing speed to 0.5 mm/s, to reduce heating. Such an increase, however, reduces the structural changes, compromising the change in the refractive index and, consequently, the light guidance. The presence of writing with several overlapped laser lines proved to be adequate to compensate for the damage reduction and not compromise the light guidance. Guides were thus prepared with 1% Nd₂O₃ with five different writing conditions: 4 and 8 overlapped lines of 15 µJ each and 2, 4 and 8 overlapped lines of 30 µJ each. All presented for Δn (change in refractive index) the same order of magnitude of 10⁻⁴ at 632 nm. For the measurements of the M^2 factor (which quantifies the beam quality), propagation losses and relative and internal gains, the best results refer to written waveguides with 2 overlapped lines with 30 µJ and 4 overlapped lines with 15 µJ. We highlight the written waveguide with 4 overlapped lines with 15 μ J, for which equal M_x^2 and M_y^2 values were obtained at 1064 nm and that presented the highest internal gain of 8.9 dB/cm, showing to be promising for applications in optical amplifiers at 1064 nm.

Keywords: tellurite glasses, neodymium ions, femtosecond laser, double-line waveguides, optical amplifiers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Na esquerda o arranjo estrutural de um material cristalino e na direita a rede irregular vítrea26
Figura 2 - Gráfico V-T para o resfriamento de um material para seu estado cristalino e vítreo
Figura 3 - Três unidades estruturais encontradas nos vidros telurito quando em sistemas binários. Em (a) são
apresentadas as unidades de TeO4 que são bi-pirâmides trigonais, em (b) uma das ligações sofre alongamento se
transformando em TeO3+1 por último após um alongamento extremo temos a unidade TeO3, que é uma pirâmide
trigonal. A seta indica a posição do LPE
Figura 4 - Potência de saída do laser em função da potência de bombeio absorvida obtidas após o bombeamento
da amostra de vidro telurito em torno de 806 nm, para as transmissões do acoplador de saída de 0,8%, 2,7% e
8%
Figura 5 - Espectros de emissão de amostras de TeO ₂ – ZnO dopadas com Tm ³⁺ /Yb ³⁺ contendo nanopartículas de
prata para diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação: 980 nm). O espectro
da amostra sem prata é mostrado para fins comparativos
Figura 6 - Tabela Periódica com destaque para as Terras Raras34
Figura 7 - Em (a) Principais aplicações das TRs, com seus percentuais de utilização (em termos de volume total) e
em (b) percentuais de produção de TR por país35
Figura 8 - Ilustração esquemática da degenerescência dos níveis de energia nos íons de terra rara devido à
diferentes interações
Figura 9 – Níveis de energia dos íons Nd ³⁺
Figura 10 - (a) Imagem ilustrando um processador optoeletrônico baseado em tecnologia CMOS [61] e (b) uma
placa de comunicação à fibra optica com processador optoeletrônico [62]
Figura 11 - Diagrama esquemático do funcionamento de um processador que combina dispositivos ópticos e
eletrônicos no mesmo chip
Figura 12 - Propagação dos modos guiados em um guia de ondas multimodo
Figura 13 - Ilustração esquemática dos processos de absorção linear (a), e dos três processos não-lineares: (b)
multifóton, (c) tunelamento e (d) avalanche46
Figura 14 - Resumo da escrita do guia de ondas no IOG-1 e nos vidros de sílica fundida. (A) Micrografia de uma
das faces dos guias de ondas gravados a laser. (B) Geometria da direção de propagação do laser no vidro em
relação ao eixo z. Na Figura B-3, o ângulo entre a propagação e as direções do eixo z é exagerado para maior
clareza. (C) Perfis de campo-próximo a 633 nm, demonstrando orientação da luz em guias de ondas. (D) Imagem
por fluorescência de centros de cores criados por pulsos fs. (E) Perfis de índice de refração induzidos por pulsos fs.
Figura 15 - Dependência do índice de refração do vidro IOG-1 na taxa de recozimento acima da temperatura de
transição vítrea
Figura 16 - Imagens do plano de saída dos guias de ondas longitudinais escritos em vidro óxidos de metais
pesados

Figura 17 - Esquema de escrita para guias simples e micrografia da região escrita e da região em que ocorre	0
guiamento em cristais de KY(WO4)25	8
Figura 18 - (a) Escritas duplas paralelas produzidas com laser fs e distância de 15 μm entre elas;(b) Imagem d	е
campo-próximo em 670 nm acoplada a partir de um guiamento formado entre as duas linhas5	9
Figura 19 - (a) Micrografia de uma das faces do vidro contendo a guia dupla (b) Espectro de μ -luminescênci	ia
correspondente a transição ⁴F 3/2 → ⁴I 11/2 dos pontos A (vermelho) e B (preto)6	0
Figura 20 - Esquema experimental da técnica de escrita via laser fs usada para a fabricação dos filamento)S
(escritas)	2
Figura 21 - (a) Espectro de luminescência obtido de uma região não irradiada, de guia de ondas e de um filament	:0
no Nd:YVO4 referente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$. (b) Distribuição espacial da intensidade de fluorescência d	а
transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (c) Mapa espacial do deslocamento do pico de intensidade da banda de emissão em ${}^{4}F_{3/2}$	3/
$_2 ightarrow {}^4$ I $_{11/2}$. As barras de escalas em todos os casos são de 15 μ m6	3
Figura 22 - Espectro de microluminescência correspondente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ dos íons de neodímio, obtido)S
a partir de excitação em 488 nm. A região A representa a área escrita (filamento) e a letra B corresponde a áre	а
não irradiada6	4
Figura 23 - Modo fundamental em 632.8 nm obtida através de simulação assumindo: (a) um desapareciment	0
da diminuição do índice de refração nos filamentos e (b) uma diminuição no índice de refração de 9×10 ⁻² no)S
filamentos devido ao dano causado pelo laser de fs6	5
Figura 24 - Béqueres usados para a pesagem dos reagentes6	7
Figura 25 - Cadinho de platina6	7
Figura 26 - Forno utilizado para a fusão dos reagentes6	8
Figura 27 - Molde de latão usado para o tratamento da amostra6	9
Figura 28 - Cortadores de vidro7	0
Figura 29 – Em (a) Politriz Universal Arotec APL-2 e (b) lixa d'agua de granulação 400 usada na primeira etap	a
do polimento7	0
Figura 30 - Amostra (A) antes do corte e polimento e (B) amostra depois do corte e polimento7	'1
Figura 31 - Arranjo experimental para medidas de absorção óptica7	2
Figura 32 - Fluxograma do processo de medida de absorção óptica7	3
Figura 33 - Esquema representando o arranjo utilizado para medidas de emissão7	4
Figura 34- Mesa CNC X-Y e ajuste manual do eixo Z7	5
Figura 35 - Ilustração do ângulo	8
Figura 36 - Arranjo experimental para medidas de modo em 632 nm composto apenas por uma lente após	а
amostra7	9
Figura 37 - Modo guiado da escrita dupla (8 passadas de 15 μ J) na amostra TZ dopada com 1% de Nd $_2O_3$ 7	9
Figura 38 - Em (a) Arranjo usando duas lentes uma na entrada e outra na saída da amostra (b) imagem do mod	0
em 632 nm para o guia B8	0
Figura 39 - Arranjo utilizado para determinação de modo em guias produzidos com escrita de laser de f	5,
composto com uma lente especial de 60x8	1

Figura 40 - Arranjo final usado para se obter as imagens de melhor definição dos modos dos guias A e B com o
objetivo de determinar a qualidade do feixe82
Figura 41 - Imagem do arranjo montado para a realização da medida de qualidade do feixe, com destaque na
lente plano-convexa adicionada
Figura 42 - Desenho esquemático da vista lateral do arranjo usado para medida do ganho relativo
Figura 43 - Espectro de ganho relativo em função do comprimento de onda; a curva azul representa o sinal (P $_{off}$),
a curva vermelha o ASE (P _{ASE}) e a curva preta representa a emissão estimula junto com a emissão espontânea
(Pon)
Figura 44 - Espectros resultantes: Curva vermelha representa a emissão espontânea da amostra (ASE) somente
com laser de bombeio ligado (808 nm), curva preta representa emissão da amostra com laser de bombeio (808
nm) e sinal (1064 nm) ligados e a região hachurada representa a emissão estimulada (sinal amplificado)86
Figura 45 - Desenho esquemático da vista lateral do arranjo usado para medida de perda por propagação 86
Figura 46 – Absorbância óptica (na região do visível e do infravermelho) de amostras TZ preparadas com 0,5% e
1% (em peso) de Nd ₂ O _{3.}
Figura 47 - Espectro de emissão na região do infravermelho de amostras TZ preparadas com 0,5% e 1% (em peso)
de Nd2O3
Figura 48- Dano na superfície da face de entrada do guia escrito na amostra TZ dopada com 1% de Nd2O392
Figura 49 - Vistas lateral e superior da amostra TZ com 1% Nd₂O₃ e seus centros de cor nas regiões em que foi
passado o laser de fs
Figura 50 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 0,5% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 8 passadas de 30 μ J cada93
Figura 51 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 2 passadas de 30 μ J cada94
Figura 52 - Medidas da qualidade do feixe (M²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica
com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante
(abaixo)
Figura 53 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ
dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 2x 30 μJ96
Figura 54 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado)
representado pela curva vermelha
Figura 55 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 4 passadas de 15 μJ cada98
Figura 56 - Medidas da qualidade do feixe (M²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica
com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante
(abaixo)
Figura 57 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ
dopada com 1% de Nd2O3 - Guia 4x 15 μJ100

Figura 58 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado)
representado pela curva vermelha101
Figura 59 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd ₂ O ₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 4 passadas de 30 μ J cada102
Figura 60 - Medidas da qualidade do feixe (M ²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica
com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante
(abaixo)
Figura 61 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ
dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 4x 30 μJ104
Figura 62 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado)
representado pela curva vermelha105
Figura 63 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd ₂ O ₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 8 passadas de 15 μ J cada106
Figura 64 - Medidas da qualidade do feixe (M ²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica
com f= 75 mm em 632 nm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo
distante (abaixo)
Figura 65 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ
dopada com 1% de Nd2O3 - Guia 8x 15 μJ108
Figura 66 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado)
representado pela curva vermelha109
Figura 67 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd ₂ O ₃ e respectivas distribuições de campo para
o guia escrito com 8 passadas de 30 μ J cada
Figura 68 - Medidas da qualidade do feixe (M ²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica
com f= 35 mm em 632 nm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo
distante (abaixo)
Figura 69 - Vista superior da amostra TZ dopada com 1% de Nd2O3 contendo o guia escrito com 8 passadas de 30
μJ cada, o tracejado amarelo indica o sentido da propagação do defeito ao longo da amostra112
Figura 70 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ
dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 8x 30 μJ113
Figura 71 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado)
representado pela curva vermelha114
Figura 72 - Curvas dos ganhos relativos em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra
TZ dopada com 1% de Nd ₂ O ₃ - Guia 4x 15 μ J (verde) e Guia 8x 15 μ J (azul)115
Figura 73 - Curvas dos ganhos relativos em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra
TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 2x 30 μJ (vermelho), Guia 4x 30 μJ (azul) e Guia 8x 30 μJ (verde)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais definições de vidro ao longo do tempo [7-11]	25
Tabela 2 - Parâmetros elétricos para células solares descobertas e cobertas com vidros teluritos: não do	pados
(matriz), dopados com Eu ³⁺ e co-dopados com Eu ³⁺ e nanopartículas de prata; a incerteza nos cálcu	los de
eficiência é de ± 0,05	32
Tabela 3 - Principais aplicações de compostos com neodímio	39
Tabela 4 - Transições dos níveis de energia do Nd 3* no espectro da Figura 46	88
Tabela 5 - Transições dos níveis de energia do neodímio apresentadas na Figura 47	91
Tabela 6 - Parâmetros de escrita para as amostras TZ com 1% e 0.5% em peso de Nd ³⁺	91
Tabela 7 - Resumo de resultados para os guias de ondas	117

xviii

Sumário

IN	TRODL	IÇÃO	21
OB	BJETIVO	DS	23
2.	REV	ISÃO BIBLIOGRAFICA	24
:	2.1.	Vidros	24
	2.1.1	Vidros óxidos de telúrio	24
	2.1.2	Resultados anteriores do grupo com vidros TeO2 - ZnO	31
	2.1.3	Neodímio: aplicações para amplificação em 1064 e 1300 nm	33
:	2.2.	Produção de guias de ondas	40
	2.2.1	. Óptica integrada	40
	2.2.2	. Guias de ondas	43
	2.2.3	. A técnica da escrita com laser de fs	45
:	2.3.	O uso da técnica da escrita com laser de fs: diversos hospedeiros vítreos	52
3.	MA	TERIAIS E METODOS	66
:	3.1.	Produção dos vidros: o método "melt-quenching"	66
:	3.2.	Técnicas de caracterização	71
	3.2.1	Medidas de absorção óptica	71
	3.2.2	Medidas de emissão óptica	73
	3.2.3	Técnica da escrita com laser de fs para produção de guias de ondas nos vidros	74
	3.2.4	Fator M ² e Variação do Índice de Refração	76
	3.2.5	Determinação dos modos para cálculo do Fator M ² e variação do índice de refração:	
evoluç	ção dos	vários arranjos	78
	3.2.6	Determinação do Ganho Relativo e da Perda por Propagação	83
4.	RES	ULTADOS E DISCUSSÕES	88
	4.1.	Resultados de absorção	88
	4.2.	Resultados de luminescência	89
	4.3.	Parâmetros e resultados da escrita com laser fs	91
	4.3.1	Amostra TZ dopada com 0,5% de Nd $_2O_3$ - Guia 8x 30 μJ	93
	4.3.2	Amostra TZ dopada com 1% de Nd ₂ O ₃ - Guia 2x 30 μ J	93
	4.3.3	Amostra TZ dopada com 1% de Nd2O3 – Guia 4x 15 μJ	97
	4.3.4	Amostra TZ dopada com 1% de Nd ₂ O ₃ – Guia 4x 30 μ J	101

	4.3.5 Amostra TZ dopada com 1% de Nd2O3 – Guia 8x 15 μJ	106
	4.3.6 Amostra TZ dopada com 1% de Nd2O3 - Guia 8x 30 μ J	109
5.	CONCLUSÃO	119
6.	PUBLICAÇÕES	121
REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	122

INTRODUÇÃO

A área de telecomunicações tem crescido expressivamente nos últimos anos com a alta demanda por internet. Dado o grande fluxo de dados e o surgimento de aparelhos com acesso à internet por meio de redes sem fio, surgiu a necessidade de aumentar a largura de banda, levando as empresas de telecomunicação a buscarem formas de transmissão de dados mais eficientes [1].

Por isso, no campo das telecomunicações ópticas, assim como os guias ópticos vêm ganhando destaque, já que reúnem os requisitos necessários para os atuais sistemas de telecomunicações. Nesta área, os vidros óxidos de metais pesados aparecem como potenciais candidatos, pois podem apresentar propriedades mecânicas e ópticas semelhantes ou superiores às das fibras ópticas de sílica. Dentre eles podemos destacar os de telurito.

Os vidros de telurito contém dióxido de telúrio como o principal formador de rede. Vidros feitos a partir deste óxido têm propriedades particularmente interessantes para aplicações ópticas. Destacam-se uma boa estabilidade química e mecânica, larga região de transmissão ($0,35 \sim 6,5 \mu m$), baixa energia de fônon ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$), alto índice de refração ($1,8 \sim 2,3$), baixo ponto de fusão ($\sim 800 \text{ °C}$) quando comparados com silicatos, baixa temperatura de transformação vítrea ($310 \sim 360 \text{ °C}$) e excelente solubilidade de íons de terras-raras [2,3]. Diversos trabalhos do grupo fizeram uso de vidros produzidos com TeO₂ e demonstraram diversas aplicações: laser, displays, cobertura para célula solar, dispositivos para memórias e para aplicações em óptica não linear, como chaveamento óptico.

A energia de fônon menor resulta favorecem menores perdas por processos não radiativas e possibilitam a fluorescência a partir de níveis de energia adicionais [4], que não são possíveis em vidros de sílica, um dos grandes atributos do material em questão. O Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP tem sido pioneiro no preparo destes materiais.

Em trabalhos anteriores do grupo, a escrita com laser de femtossegundo (fs) para a produção de guias de ondas foi explorada em sistemas germanatos e teluritos sendo que apenas o primeiro foi estudado com íons de neodímio [5].

A presente dissertação de Mestrado tem como objetivo a produção e caracterização de guias de ondas, escritas com laser de fs a partir de vidros formados por matrizes $TeO_2 - ZnO$ dopadas com íons de Nd³⁺ para atuarem como amplificadores na região do infravermelho (1064 nm).

Até o presente momento não encontramos publicações na literatura que apresentem estudos desta natureza com o material que está sendo proposto. Acrescenta-se ainda que há muitos estudos na literatura usando a escrita com laser de fs em vidros silicatos e fosfatos; a carência em relação aos teluritos motivou o presente trabalho. A aplicação dos materiais em questão, bem como o entendimento de suas propriedades ópticas é de grande interesse para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos a serem utilizados como amplificadores na região do infravermelho. Cabe ressaltar algumas vantagens do procedimento para produção de guias com laser de fs em relação ao usado em filmes finos que requerem procedimentos mais complexos baseados na tecnologia do Si e o uso de sala limpa.

O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica. No capítulo 3 são apresentadas as etapas para produção das amostras vítreas, as caracterizações ópticas, os procedimentos experimentais e arranjos elaborados para determinação dos modos, do M², da variação de índice de refração, dos ganhos relativos e perdas por propagação. No capítulo 4, são apresentados os resultados de absorção óptica, emissão óptica, os parâmetros usados para a escrita dos guias, as imagens de modo, resultados do Fator M², da variação de índice de refração, dos ganhos relativos, das perdas por propagação e do ganho interno. No capítulo 5 é apresentada a conclusão do trabalho. Por último, no capítulo 6, são apresentadas as publicações obtidas.

OBJETIVOS

O presente trabalho tem como finalidade geral produzir e caracterizar guias de ondas escritos com laser de femtossegundos em amostras vítreas baseadas em TeO₂ dopadas com íons de Nd³⁺ para operarem como amplificadores ópticos em 1064 nm. Tem-se como objetivo específico investigar o ganho relativo e interno dos guias de ondas da matriz TZ (TeO₂ - ZnO) escritos com diferentes parâmetros, bem como seus modos, fator M² (indicativo de qualidade do feixe), suas perdas por propagação e variação de seus índices de refração.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1. Vidros

2.1.1 Vidros óxidos de telúrio

O vidro é um dos mais antigos materiais conhecidos pelos humanos. Nos tempos préhistóricos, a obsidiana era usada para diversos instrumentos como facas, pontas de flechas, entre outros. O mais antigo objeto vítreo manufaturado, data de 3000 a.C. e foi descoberto no Egito, no entanto os métodos de fabricação já existem desde 4500 a.C. na Mesopotâmia. Junto com o desenvolvimento tecnológico, um melhor entendimento das propriedades físico-químicas emergiu devido ao uso de vidros ópticos. Os óculos foram criados na Itália em 1280 e as primeiras lentes de telescópio foram confeccionadas na Itália e Holanda por volta de 1590. Até o final do século XVIII, os vidros ópticos eram tratados como subprodutos das indústrias comuns de vidro, por esse motivo o vidro usado era de baixa qualidade. Uma melhoria significativa foi obtida no final do século XVIII por Guinand, na Suíça, que introduziu a agitação de vidro para garantir uma boa homogeneidade. Por volta de 1917, Adams e Williamson resolveram os problemas do recozimento de vidro e introduziram óxidos de terrararas nas composições. Assim, a abordagem científica foi progressivamente introduzida [6].

A medição sistemática das propriedades físicas de vários vidros foi iniciada por volta de 1920 na Grã-Bretanha, sob a direção de Turner, no Departamento de Tecnologia de Vidro da Universidade de Sheffield. Como resultado, o conceito de vidro e o termo vidro começou a ser aplicado para definir um sólido não cristalino em geral, não apenas um vidro de óxido. As abordagens que eram primeiramente de natureza puramente fenomenológica foram então lentamente direcionadas para mais e mais estudos estruturais [6].

Todos os métodos modernos de física e química foram aplicados sucessivamente ao estudo do vidro e o esforço nessa direção foi intensificado como podemos ver através dos inúmeros trabalhos científicos e técnicos publicados por diferentes laboratórios e centros de pesquisa em todo o mundo. Contudo a definição do vidro permanece até hoje apresentado pequenas divergências, algumas definições de vidro propostas até hoje, são mostradas na Tabela 1:

24

AUTOR	DEFINIÇÃO	
E.A. Mari (1982)	"Sólidos amorfos obtidos por resfriamento rápido de uma massa fundida que evita sua cristalização"	
Doremus (1994)	"Vidro é um solido amorfo. Um material é amorfo quando não apresenta ordem a longo alcance, isto é, quando não há regularidade no arranjo de seus constituintes moleculares numa escala maior do que algumas vezes estes constituintes, não há distinção entre vidros e amorfos."	
K.J. Rao (2002)	"Numa visão tradicional o vidro é um sólido obtido através do super-resfriamento de um líquido e que apresenta um raio-X amorfo. Adicionalmente, um vidro, quando aquecido, também deve apresentar uma característica termal chamada de 'transição vítrea', em uma temperatura, Tg. [] Portanto, nem todos os materiais amorfos são necessariamente vidros"	
A.K. Varshneya (2010)	"O vidro é um sólido que apresenta estrutura não cristalina e que, continuamente, quando aquecido se transforma em líquido"	
The American Society for Testing Materials (2013)	"O produto inorgânico de uma fusão que foi resfriado até um estado rígido sem que se cristalize"	
I.S. Gustow e J.W.P Schmelzer (2013)	"Qualquer sólido termodinamicamente sem equilíbrio (amorfo ou cristalino) pode ser indicado como vidro quando um estado de ordem ou desordem é congelado, correspondendo a um estado de equilíbrio possível para temperaturas mais altas (ou quaisquer outros valores dos parâmetros externos)"	
E.D. Zanotto e J.C. Mauro (2017)	"Vidro se trata de um estado condensado da matéria, de não- equilíbrio e não cristalino, que exibe a transição vítrea. A estrutura do vidro é similar à estrutura de seu líquido super- resfriado precursor, e relaxa espontaneamente em direção ao estado de super-resfriado. Apresentando uma tendência a sofrer cristalização num tempo suficientemente longo"	

Tabela 1 - Principais definições de vidro ao longo do tempo [7-11].

Dentre os métodos de fabricação, o destaque vai para o *melt-quenching*, que induz o estado vítreo a partir da fusão seguida de uma rápida ressolidificação, em que não há tempo suficiente para que haja a cristalização do material, tendo em vista que para que se tenha a formação de um cristal, primeiro há uma nucleação e subsequente crescimento do grão. A rede vítrea pode ser diferenciada do seu correspondente cristal pela sua rede cristalina, regular e periódica nos cristais e irregular no vidro como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Na esquerda o arranjo estrutural de um material cristalino e na direita a rede irregular vítrea.



Fonte: Zachariasen, 1932.

Uma melhor representação da relação entre um material no estado líquido, seu correspondente cristalino e vítreo, formado a partir do *melt-quenching* pode ser obtida considerando a relação de temperatura e volume de uma substância formadora de vidro, como mostrado na Figura 2.



Figura 2 - Gráfico V-T para o resfriamento de um material para seu estado cristalino e vítreo.

Fonte: Adaptado de Manning, 2011.

Ao observar a Figura 2, inicia-se com um líquido no ponto "*a*". Se resfriarmos o líquido lentamente, o volume diminuirá a uma taxa constante ao longo da linha "*ab*", até que se atinja a temperatura de fusão ("*melting temperature*"), T_m . Para $T=T_m$, o estado líquido e o sólido coexistem. Para $T \lesssim T_m$, uma mudança rápida e descontínua no volume é encontrada ao longo da linha "*bc*" e o resultado é a formação de um sólido cristalino. O resfriamento subsequente resultará em uma diminuição constante do volume, ao longo de "*cd*" [12].

Ao resfriar rapidamente um líquido inicialmente na posição "*a*", o material se moverá ao longo de "*ab*" até que em $T=T_m$ os processos necessários para a cristalização (nucleação e crescimento) não têm tempo para ocorrer. Ao continuar o resfriamento abaixo da T_m , tem-se uma redução contínua no volume, passando pela região de líquido super-resfriado e chegando na região de transformação vítrea, onde dV/dT diminui e o estado vítreo é obtido. A interseção da linha de resfriamento de vidro com a linha de resfriamento de líquido é definida como a temperatura fictícia, T_f . Um resfriamento mais rápido produz um vidro com um volume maior (densidade menor) e, portanto, temperatura fictícia mais alta do que um derretimento resfriado mais lentamente, tendo como resultado um vidro na posição "f" (vidro) e vice-versa como mostra o vidro localizado em "i" (vidro'). A temperatura fictícia está intimamente relacionada

à temperatura de transição vítrea, T_g . A temperatura de transição vítrea [12] é uma região de temperatura na qual após o aquecimento o vidro assume comportamento de um líquido extremamente viscoso.

Para entender os processos que ocorrem nos vidros, é necessário entender sua estrutura. As diferentes tentativas de explicar a formação ou não de materiais vítreos podem ser classificadas de duas maneiras: uma é baseada em considerações estruturais, isto é, referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, entre outras; e a outra tem como referência as considerações gerais de cinética, que usam da capacidade de um determinado material evitar a cristalização, levando em conta sua nucleação e crescimento de grãos [13]. Em virtude de a gama de elementos formadores de estrutura vítrea serem numerosos, existe uma grande dificuldade em encontrar critérios que podem ser aplicados em todos os casos.

As teorias mais consolidadas a respeito da vitrificação são aquelas que conseguem responder de forma mais efetiva, a formação das estruturas vítreas a base de óxidos [14]. Vidros óxidos são preparados a partir de diferentes compostos, com destaque para SiO₂, P₂O₅, B₂O₃, GeO₂ e o usado no presente trabalho, TeO₂.

Muitos vidros de telurito vêm sendo estudados nas últimas décadas dadas as aplicações potenciais em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos entre outras [15]. O dióxido de telúrio (TeO₂) é o oxido mais estável contendo telúrio, com um ponto de fusão de 733°C. A boa estabilidade deste óxido foi uma das propriedades que originalmente atraiu pesquisadores, inicialmente para sólidos cristalinos e na sequência para materiais vítreos [16].

Os primeiros relatos de estudos com TeO₂ são da década de 50, em 1952 J. E. Stanworth [17] que produziu duas matrizes vítreas, BaO - TeO₂ e PbO - TeO₂, e relatou algumas propriedades importantes como coeficiente de expansão térmica linear, a temperatura de transição vítrea entre outros; na sequência G. Brady, em 1957, mostrou que ao adicionar pequena quantidade de Li₂O na composição era possível estabilizar o óxido de telúrio [18] como será explicado mais adiante.

O TeO₂ é em sua maioria um modificador de rede que, por vezes atua como um formador de rede, dada a dificuldade na obtenção de um vidro composto em sua totalidade por óxido de telúrio; isso não ocorre para a sílica SiO₂. A estrutura do sólido de TeO₂ possui um par de elétrons não-ligantes (LPE), que acabam por reduzir o número de permutações e

combinações possíveis dentro da estrutura vítrea [19-21]. No entanto, ao incorporar-se uma pequena concentração de soluto em sua fase líquida, a tendência à formação de vidros aumenta drasticamente [20], sugerindo que os cátions multivalentes provenientes do soluto, ligam-se aos LPEs e fornecem a uma rigidez na rede, ao reduzirem a repulsão eletrostática entre os LPEs. O par de elétrons não-ligantes ns^2 também é responsável pela alta não-linearidade óptica de vidros teluritos, que é mais de cinquenta vezes a de um vidro de sílica [22]. Diferentemente da maioria dos formadores de rede vítrea, o vidro de TeO₂ possui três unidades estruturais básicas, como declarado em [23]: uma bi-pirâmide trigonal (tbp), TeO₄, uma pirâmide trigonal (tp), TeO₃ e uma intermediária com o poliedro de TeO₃₊₁. Cada uma dessas estruturas possui um LPE [20-25].

O cristal de óxido de zinco, ZnO, apresenta, em condições ambientais a estrutura cúbica wurtzita, que é termodinamicamente estável, nela cada ânion é rodeado por quatro cátions nos vértices do tetraedro e vice-versa [26]. Um estudo sobre a estrutura de sistemas TeO₂ - ZnO através de difração de nêutrons [27] mostrou que as unidades estruturais presentes no vidro (TeO₄, TeO₃ e ZnO₆) são altamente semelhantes a estrutura Zn₂Te₃O₈ e diferem da estrutura cristalina do α-TeO₂, que é composto de unidades TeO₆ octaédrico deformado em vez de TeO₄ como no vidro. Sendo essa coordenação 6 do TeO₂, com duas ligações Te - O fracas, o que impede a formação de um vidro puramente composto de óxido de telúrio [28]. O número médio de coordenação do telúrio foi de 3,35. As distâncias interatômicas (Te - O e Zn - O) também são preservadas no vidro a partir de α -TeO₂ cristalino e telurito de zinco [27]. A unidade TeO₄ possui quatro átomos de oxigênio que estão ligados com elevado grau de covalência ao átomo de telúrio central para formar uma bi-pirâmide trigonal (tbp), com uma das posições equatoriais de oxigênio desocupadas. Na unidade bi-piramidal, tanto os oxigênios das duas ligações equatoriais quanto os das duas axiais são oxigênio pontantes (BO), enquanto a terceira posição equatorial é um LPE, disponível na camada de valência do Te. Ao adicionarmos um modificador de rede como o óxido de zinco, cada oxigênio do ZnO rompe uma ponte Te- eq O ax –Te, [29,30]. Uma estrutura intermediária que pode ser considerada uma deformação da unidade tp também é formada, TeO₃₊₁, devido à falta de simetria central, em que umas das ligações O_{ax} – Te da unidade TeO₄ é alongada (mais do que 0.22 nm) e extremamente fraca. Na estrutura da pirâmide trigonal (tp), existem duas ligações de BO e uma com oxigênio nãopontante (NBO), sendo esta uma dupla Te = O. Como podemos observar na Figura 3.

Figura 3 - Três unidades estruturais encontradas nos vidros telurito quando em sistemas binários. Em (a) são apresentadas as unidades de TeO₄ que são bi-pirâmides trigonais, em (b) uma das ligações sofre alongamento se transformando em TeO₃₊₁ por último após um alongamento extremo temos a unidade TeO₃, que é uma pirâmide trigonal. A seta indica a posição do LPE.



Fonte: Adaptada de Martín, 2010.

Foi mostrado também que o ZnO entra na rede de vidro telurito como unidades $[ZnO_5]$ e $[ZnO_6]$ em oposição a unidades $[ZnO_4]$, que compõem o ZnO cristalino. Por último Kozhukharov mostrou que o ponto eutético do sistema TeO₂ - ZnO se encontra quando adicionamos 21% mol de ZnO, com uma temperatura de fusão de 590 ° C [22,23]. A adição de ZnO na rede cria uma estrutura mais compacta devido a produção de NBOs e gera um aumento de defeitos na rede, que por sua vez determina o *band gap* do sistema [31].

Vidros teluritos têm propriedades particularmente interessantes para aplicações ópticas. Destacam-se uma boa estabilidade química e mecânica, larga janela de transmissão (0.4 ~ 5 μ m), baixa energia de fônon (~ 780 cm⁻¹), alto índice de refração (1,8 ~ 2,3, dependendo de sua composição), baixa capacidade de cristalização, baixa temperatura de transição vítrea (280 ~ 430 °C) e excelente solubilidade de íons de terras-raras [25]. O alto índice de refração dos vidros de telurito é consequência da alta polarizabilidade dos íons de telúrio [32]. A energia de fônon menor resulta em menores taxas de transições não radiativas e possibilitando a fluorescência a partir de níveis de energia adicionais, que não são possíveis em vidros de sílica [33].

2.1.2 Resultados anteriores do grupo com vidros TeO₂ - ZnO

A respeito da matriz $TeO_2 - ZnO$, esta foi amplamente estudada pelo grupo e resultados obtidos motivam a pesquisa atual. Filmes finos de $TeO_2 - ZnO$ com nanopartículas de ouro demonstraram aplicações com dispositivos a serem usados para memória [34]; a ação laser foi demonstrada para pequenas concentrações de Nd_2O_3 que variaram de 0,5 a 2,0 % [35] como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Potência de saída do laser em função da potência de bombeio absorvida obtidas após o bombeamento da amostra de vidro telurito em torno de 806 nm, para as transmissões do acoplador de saída de 0,8%, 2,7% e 8%.



Fonte: Bell., 2014.

Também se verificou o aumento da luminescência do Tm³⁺ para a mesma matriz quando preparada com nanopartículas de prata [36] como apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Espectros de emissão de amostras de TeO₂ – ZnO dopadas com Tm³ +/ Yb³⁺ contendo nanopartículas de prata para diferentes tempos de tratamento térmico (comprimento de onda de excitação: 980 nm). O espectro da amostra sem prata é mostrado para fins comparativos.



Fonte: Kassab, 2011.

Em outra pesquisa do grupo, mostrou-se o aumento da eficiência de células solares de Si cobertas por vidros TeO₂-ZnO dopadas com Eu³⁺ com e sem nanopartículas de prata [37, 38]. Os parâmetros podem ser verificados através da Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros elétricos para células solares descobertas e cobertas com vidros teluritos: nãodopados (matriz), dopados com Eu^{3+} e co-dopados com Eu^{3+} e nanopartículas de prata; a incerteza nos cálculosde eficiência é de ± 0.05 .

	Célula solar descoberta	Célula solar coberta com a matriz de telurito	Célula solar coberta com telurito contendo íons de Eu3+	Célula solar coberta com _D telurito contendo ions de Eu3- e nanopartículas de prata
I _{cc} (μΑ)	279,59	285,99	292,38	315,47
V _{co} (mV)	522,89	522,01	522,89	52,03
I _{mp} (μA)	239,85	242,31	250,16	265,25
V _{mp} (mV)	416,93	415,92	417,91	424,92
P _{max} (µW)	100,00	100,78	104,55	112,71
FF (%)	68,40	67,50	68,38	67,92
η (%)	10,00	10,07	10,45	11,27
Δη (%)		0,78	4,55	12,71

Em pesquisas mais recentes do grupo, a nucleação de nanopartículas de Si foi observada em vidros TeO_2 –ZnO dopados com íons de Er^{3+} e permitiram aumento significativo da emissão na região do visível [39]. Foi também mostrada recentemente a possibilidade de usar vidros TeO₂-ZnO para blindagem de radiação nuclear [40]. Em dissertação de Mestrado do grupo foi mostrado o potencial de vidros TeO₂-ZnO e TeO₂-ZnO-Al₂O₃ para aplicações com amplificadores ópticos em 1064nm [41]; neste caso foi desenvolvido método para testar o potencial dos materiais na ausência de guias, ou seja, sem usar métodos mais complexos que demandem maiores custos para fabricação tais como, laser de femtossegundos, técnicas convencionais de microeletrônica, etc.

2.1.3 Neodímio: aplicações para amplificação em 1064 e 1300 nm

As terras raras constituem 17 elementos da tabela periódica, sendo eles a escândio (Sc), ítrio (Y) e ainda os 15 elementos lantanídeos (La-Lu), como mostra a Figura 6. Eles apresentam como característica propriedades químicas semelhantes, sendo encontrado invariavelmente associados entre si dentro de diversos minerais [42]. sendo observadas diferenças na reatividade de seus íons trivalentes (TR³⁺) dada a diferença entre seus raios iônicos. Os elementos de TRs são conhecidos desde 1787, quando o mineralogista sueco Carl Axel Arrhenius descobriu o mineral gadolinita, um silicato de cério e ítrio, na localidade de Ytterby, na Suécia. Entretanto, somente no século XX, com o uso da espectrografia de raios X, pelo físico inglês Henry Moseley, foi possível determinar o número exato de lantanídeos que completaria o conjunto de elementos de TR [43].



Figura 6 - Tabela Periódica com destaque para as Terras Raras.

Fonte: Blog Nióbio Minério Brasileiro¹

Um problema conhecido destes elementos está relacionado a sua separação e identificação, uma vez que seus minerais são constituídos de misturas de "TRs leves" (conhecidas também como *terras céricas*, La-Sm) ou de "TRs pesadas" (*terras ítricas*, Eu-Lu, Sc e Y) demorando mais de 150 anos até a identificação de todas as terras raras. Hoje, técnicas que usam as diferenças de afinidade entre agentes complexantes, são empregadas para a separação destes elementos. Nos compostos com íons TRs³⁺, pode-se observar luminescência, atribuída às transições internas na camada *f*. Devido ao fato de os elétrons *4f* situarem-se na parte interna do átomo, as transições eletrônicas são pouco afetadas pelos ligantes. Como resultado, os espectros são formados por bandas muito estreitas com pouca variação de energia. As transições *f*-*f* são proibidas por Laporte, sendo geralmente caracterizadas por tempos de vida longos, de microssegundos a milissegundos, fazendo com que apresentem propriedades que as tornam únicas, já que conservam em seus compostos no estado condensado as propriedades observadas em seus átomos livres, o que não é encontrado em nenhum outro grupo de elementos.

Embora as propriedades luminescentes dos compostos de terra rara datem do fim do século XIX, o primeiro composto usado contendo TRs foi o vanadato de itrio dopado com europio (III), como emissor vermelho Materiais com TR na composição são indispensáveis em diversas tecnologias modernas como *smartphones*, monitores, discos rígidos, ímãs permanentes de alta eficiência, *displays*, lasers, baterias para veículos híbridos, vidros especiais, cerâmicas

¹ Disponível em: http://niobiomineriobrasileiro.blogspot.com/2016/10/terras-raras.html

de alta resistência, radares, sonares, entre outros. A Figura 7 mostra algumas destas aplicações e o respectivo percentual de sua aplicação. Devido suas aplicações, a disponibilidade desses elementos torna-se um gargalo para a pesquisa, desenvolvimento e implementação de novas tecnologias [42]. As reservas de TRs são de aproximadamente 132.000.000 ton, sendo 1/3 desse valor encontrado na China, como mostra a Figura 7(b).

Figura 7 - Em (a) Principais aplicações das TRs, com seus percentuais de utilização (em termos de volume total) e em (b) percentuais de produção de TR por país



Fonte: Sousa Filho, 2019.

A designação "Terra Rara" pode levar a um equívoco de que estes elementos são de fato escassos, no entanto há relativa abundância deste grupo na crosta terrestre, até mesmo Além disso, as TRs menos abundantes, como túlio (Tm; 0,5 ppm) e lutécio (Lu; 0,8 ppm), são mais facilmente encontradas do que a prata (Ag; 0,07 ppm) e bismuto (Bi; 0,008 ppm) [44]. Portanto, o termo "rara" faz referência ao fato de tais elementos terem sido inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, e por possuírem um processo de separação bastante complexo e exaustivo.

Em geral, terras raras são mais comuns em sua forma iônica, $(Ln)^{3+}$. Na forma trivalente, elas perdem dois elétrons 6*s* e um elétron 4*f* ou 5*d*. As transições entre os níveis de energia da configuração 4*f*^N dão origem aos espectros de absorção e emissão óptica. A interação coulombiana entre os elétrons, o acoplamento spin-órbita e o efeito Stark fornecem as posições desses níveis. A interação de Coulomb e o acoplamento spin-órbita existem naturalmente em um íon (ou átomo) livre. Já, o efeito Stark ocorre apenas quando o íon é cercado por um campo elétrico externo que se origina em um hospedeiro cristalino ou vítreo gerando multipletos [45]. A divisão da configuração $4f^{N}$ é mostrada esquematicamente na Figura 8. Os termos ^{2S+1}L são produzidos devido à interação eletrostática com separações da ordem de 10^4 cm⁻¹. Esses termos são então divididos pela interação spin-órbita em J estados com divisões da ordem de 10^3 cm⁻¹. Finalmente, o campo cristalino Stark remove a degenerescência J de maneira parcial ou total o que resulta numa variedade Stark, que geralmente se estende por várias centenas de cm⁻¹.

Figura 8 - Ilustração esquemática da degenerescência dos níveis de energia nos íons de terra rara devido à diferentes interações.





Os níveis de energia neste caso, de acordo com a *aproximação de Russel-Saunders* (também conhecido por acoplamento LS), dependem de três fatores [46]:

- O número quântico momento angular orbital total do átomo: L;
- O número quântico momento angular de spin total do átomo: S;
- O número quântico momento angular total do átomo: J.
O momento angular total em um átomo, J é dado pela soma vetorial dos momentos angular total L, e spin total S, onde L é um inteiro e S é um inteiro ou meio-inteiro.

Passaremos a discorrer sobre o Neodímio. O íon Nd³⁺ é um dopante bem estudado, sendo a TR ativa de maior sucesso para aplicações em lasers de estado sólido. A estrutura eletrônica do átomo de Nd é [Xe] $6s^24f^4$. Tem número quântico momento angular orbital total L = 6 e número quântico momento angular de spin total S = 3/2. Isso dá o número quântico do momento angular total J = 15/2, 13/2, 11/2, 9/2. Seus níveis de estado fundamental são ⁴I_{9/2}, ⁴I_{11/2}, ⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2} e os níveis de estado excitado são ⁴F_{3/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2} e ⁴F_{9/2}. Devido a sua configuração eletrônica, o neodímio apresenta três elétrons na camada 4f, que, por serem blindados pelos elétrons mais externos o que origina uma fraca interação entre estes e o campo elétrico no qual o íon está inserido. O resultado disto são níveis de energia bem definidos, que resultam em linhas estreitas de emissão e absorção de luz [47].

O íon Nd³⁺ foi o primeiro dos íons trivalentes de TRs a ser usado em um laser, e se mantém como o mais importante elemento nesse grupo. A emissão estimulada foi obtida com esse íon incorporado em mais de 40 materiais distintos, sendo que suas principais transições são descritas por um sistema de quatro-níveis ideal Além de apresentar níveis de eficiência mais altos do que com qualquer outro material de quatro-níveis. [48, 49]. Os vidros constituem uma classe importante de materiais hospedeiros para íons de TRs, com destaque para o neodímio, já que, comparados à sólidos cristalinos, atingem maiores dimensões, o que é fundamental para aplicações de alta energia, e ainda sim mantém sua qualidade óptica [48]. As emissões do neodímio de maior interesse são 1064 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$) e 1338 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$) como mostra a Figura 9. A emissão em 1064 nm encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais lasers (de média e alta potência). A emissão em aproximadamente 1338 nm é estudada com o principal objetivo de se expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. A emissão 940 nm (${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$) não foi muito investigada, pois esta transição não é muito interessante para fibras ou vidros.



Figura 9 – Níveis de energia dos íons Nd^{3+} .

Fonte: Bordon, 2019.

Dentre as principais aplicações de neodímio podemos citar lasers, coloração de vidro, tingimento e ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (Nd₂Fe₁₄B). A Tabela 3, a seguir, mostra aplicações do neodímio nas suas várias formas

Nome	Fórmula molecular	Principais aplicações
Acetato de neodímio	Nd(CH ₃ COO) ₃ .xH ₂ O	Vidro, laser para cristal;
	(Roxo claro cristalino)	
Carbonato de neodímio	Nd ₂ (CO ₃) ₃ .xH ₂ O	Vidro, MLCC capacitor,
	(Roxo claro cristalino)	catalisador, laser para cristal;
Cloreto de neodímio	NdCl ₃ .xH ₂ O	Vidro, catalisador, laser
	(Roxo claro cristalino)	para cristal;
Fluoreto de neodímio	NdF₃	Vidro, metalurgia, laser
	(Roxo claro)	para cristal;
Hidróxido de neodímio	Nd(OH)3.xH2O	Vidro, catalisador, laser
	(Roxo claro)	para cristal;
lodeto de neodímio	NdI ₃	Eletrônica;
	(Verde)	
Neodímio metálico	Nd	Ímã, ligas.
	(Cinza metálico)	
Nitrato de neodímio	Nd(NO3)3.6H2O	Vidro, catalisador, laser
	(Rosa cristalino)	para cristal, capacitor elétrico;
Oxalato de neodímio	Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃ .xH ₂ O	Vidro, cerâmica, capacitor
	(Pó roxo)	elétrico, aditivos para borracha;
Óxido de neodímio	Nd ₂ O ₃	Vidro, cerâmicas, liga, laser
	(Pó roxo)	para cristal, capacitor elétrico, aditivos para borracha;
Sulfato de neodímio	Nd2(SO4)3.xH2O	Vidro, catalisadores.
	(Rosa cristalino)	

Tabela 3 - Principais aplicações de compostos com neodímio.

Fonte: Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem - CETEM²

-

² Disponível em: http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1827/1/stm-91.pdf

2.2. Produção de guias de ondas

2.2.1. Óptica integrada

A microeletrônica, área responsável pelo projeto e fabricação dos circuitos integrados, revolucionou o mundo da eletrônica na década de 1950, e hoje componentes microeletrônicos estão presentes em quase todos os equipamentos eletrônicos, como telefones celulares, microcomputadores, câmeras digitais, entre outros. Alguns dos empecilhos que impedem o desenvolvimento da miniaturização dos circuitos integrados são a interferência eletromagnética, que aumenta conforme os circuitos ficam menores [50], e a dificuldade na redução das dimensões do transistor MOS.

Desde então novas tecnologias vêm sendo estudadas para contornar as limitações impostas nos circuitos integrados, entre as quais podemos destacar a fotônica. Comparado com a microeletrônica, a área de fotônica pode fornecer algumas vantagens para a crescente indústria da informação, sensores, processamento e armazenamento de dados. O princípio básico dessa nova tecnologia consiste no controle e manipulação de ondas de luz ou fótons (ao invés de portadores de carga, como na microeletrônica) para se realizar as tarefas de chaveamento, amplificação, modulação, armazenamento, transmissão, detecção e processamento de informação [51].

A ideia de integrar componentes ópticos em um único *chip* foi sugerida pela primeira vez por S. E. Miller em 1969 [52]. Com isto surgia o conceito de óptica integrada, podendo ser definido como a tecnologia de desenvolvimento da integração, num único substrato, de vários dispositivos e componentes ópticos para a geração, focalização, divisão, combinação, isolamento, polarização, acoplamento, modulação e detecção da luz. O objetivo principal da óptica integrada é a miniaturização dos componentes ópticos do mesmo modo que os circuitos integrados miniaturizaram a eletrônica. O seu desenvolvimento efetivo, entretanto, foi alcançado somente nos últimos anos o que certamente está ligado ao desenvolvimento na obtenção dos materiais e sua caracterização.

Os guias de ondas são responsáveis pelo transporte de luz entre os diferentes componentes em um circuito óptico, sendo assim a base para a maioria dos dispositivos ópticos. O desenvolvimento de guias com características adequadas é, portanto indispensável quando se fala em óptica integrada. Diferentes técnicas têm sido implementadas para produzir guias de

ondas em diversos materiais. Os dispositivos feitos nestes podem ser divididos em quatro grupos principais: passivo ou ativo, eletro-óptico, optoeletrônico, e totalmente óptico.

Dispositivos ópticos integrados passivos são principalmente divisores de sinais conduzindo-os nas direções desejadas. Aqui há grande destaque para os materiais vítreos. Dispositivos ativos são usados na transmissão de dados tais como lasers e amplificadores ópticos e possuem sua própria fonte de radiação eletromagnética. Os amplificadores ópticos baseados em vidros dopados com altas concentrações de íons de TRs incluem-se entre os componentes ativos. Cabe lembrar que que íons de TRs são responsáveis pela ação laser quando usados como dopantes em vidros e cristais. Dispositivos eletro-ópticos integrados são feitos a partir de materiais dielétricos com grande efeito eletro-óptico. Um campo elétrico é usado para modificar o índice de refração do guia de ondas para controlar seu funcionamento. A tecnologia desenvolvida mais extensivamente para dispositivos eletro-ópticos usa substratos de LiNbO₃ [53].

Dispositivos optoeletrônicos são feitos a partir de materiais semicondutores e oferecem grande versatilidade. Tendo como objetivo da pesquisa em dispositivos integrados optoeletrônicos o desenvolvimento de uma tecnologia pratica que integre circuitos ópticos e elétricos no mesmo "*chip*". [53]. Em dispositivos totalmente ópticos, uma interação óptica não-linear é empregada para alcançar "*switches*" e moduladores. Este campo esteve em evidência durante a última década, bem como o aprimoramento das propriedades de microestruturas baseadas em semicondutores tais como poços quânticos e "super redes". Polímeros não-lineares, para aplicações em óptica também despertam interesse devido a sua alta não-linearidade. A maior parte dos dispositivos totalmente ópticos de interesse atual é baseado no princípio de efeitos ópticos não-lineares pelos quais é possível alterar as propriedades do material (coeficiente de absorção e índice de refração) através da absorção de fóton próximo das ressonâncias do sistema [54].

Grandes empresas vêm [55–60] desenvolvendo dispositivos de comunicação a fibra óptica de alta velocidade (até 100 Gbits/s) com resultados promissores. A conhecida Intel[®] desenvolveu duas placas, uma receptora e uma transmissora, que possuem um único *chip* que integra a óptica com a eletrônica, onde o sinal é gerado, modulado e codificado na placa transmissora e, na placa receptora, o sinal é detectado, transformado e decodificado, tornando a comunicação entre duas máquinas efetiva e de altíssima velocidade. Já a IBM[®] apresenta um processador optoeletrônico baseado na tecnologia CMOS que possuí as duas funções (receptor

e transmissor) num único *chip*. Na Figura 10 são apresentadas imagens de dispositivos optoeletrônicos, baseados em tecnologia CMOS, que permitem a construção sequencial das partes ópticas e eletrônicas num único dispositivo.

Figura 10 - (a) Imagem ilustrando um processador optoeletrônico baseado em tecnologia CMOS [61] e (b) uma placa de comunicação à fibra optica com processador optoeletrônico [62].



Fonte: (a) IBM[®] Thomas J. Watson Research Centre e (b) Intel[®] Photonics Technology Labs.

Outro avanço foi atingido em 2015 quando Sun *et al.* em Berkeley, produziram um microprocessador, integrando milhões de transistores com centenas de componentes fotônicos capazes de exercer a função de memória, funções lógicas e interconexões, como mostrado na Figura 11 [63].



Figura 11 - Diagrama esquemático do funcionamento de um processador que combina dispositivos ópticos e eletrônicos no mesmo chip.

Fonte: adaptado de Sun, 2015.

2.2.2. Guias de ondas

São dispositivos que permitem a condução da luz de forma controlada; funcionam normalmente a partir da reflexão interna total, ou seja, o confinamento se dá através de um núcleo com índice de refração maior e um revestimento "*cladding*" de índice de refração menor. Com isso além de conduzir, essas estruturas também podem filtrar, amplificar e modificar a luz dependendo do tipo de guia fabricado, que de maneira geral apresentam-se na forma: guias de ondas passivos, usados para a divisão, acoplamento e ramificação da luz e guias de ondas ativos, produzidos com íons de terras-raras na matriz vítrea e que atuam, principalmente, como amplificadores ópticos devido as suas propriedades não-lineares [64].

O material e a geometria escolhidos para o guia determinam o desempenho do guiamento das ondas eletromagnéticas. Considerando um guia ideal, sem perdas e isotrópico, chamamos de modos guiados as ondas eletromagnéticas que conseguem se propagar no guia sem que haja atenuações. A distribuição espacial da energia em uma direção ou mais, representa os modos ópticos [65]. Ao considerarmos a luz como ondas planas que se propagam através do guia em *zig-zag*, observa-se que para cada modo, uma velocidade de fase diferente é atribuída e com isso, os ângulos de reflexão se tornam distintos para cada modo óptico. Na Figura 12 é mostrada a propagação de dois modos guiados.







O número de modos guiados depende do contraste de índice, geometria e comprimento de onda da luz [65]. Desta forma se apenas um modo é observado o guia é considerado *monomodo, e s*e mais de um modo está presente, então o guia é chamado *multimodo*. Guias de ondas monomodo apresentam contraste de índice baixo e apresentam maiores perdas do que guias multimodos com contraste de índice elevado.

Há diferentes tipos de perdas que podem ocorrer durante a propagação da luz em um guia de ondas real. Essas perdas estão associadas às características intrínsecas e/ou podem estar relacionadas com o material e com o processo de fabricação usado. As diferentes contribuições para a atenuação óptica nos guias estão apresentadas a seguir [66]:

- Perda por Espalhamento Decorrentes de imperfeiçoes, normalmente rugosidades, no interior ou na superfície do guia, que podem desviar o caminho óptico dentro do guia, interferindo na propagação. Além deste efeito, existe também o espalhamento Rayleigh, que ocorre quando há um obstáculo menor que o comprimento de ondas da luz guiada, sendo mais significativo para comprimentos de ondas menores. Fazendo com que os modos gerados percam intensidade óptica no interior do guia de ondas.
- Perdas por Acoplamento O acoplamento da luz em um guia de ondas depende da sua focalização na extremidade do guia, do ângulo de inserção, das dimensões do guia e dos índices de refração das camadas que envolvem o núcleo. O acoplamento em ângulos inadequados ou em guias com dimensões muito menores que metade do comprimento de onda incidente comprometem a quantidade de luz acoplada, podendo causar altas perdas [67].
- Perda por Radiação Este tipo de perda envolve a diminuição da energia do modo guiado pela existência da probabilidade de alguns fótons escaparem do filme do guia de ondas na interface filme-substrato e filme-ar. Este tipo de perda se torna relevante em sistemas com baixa eficiência de confinamento da luz. O confinamento do feixe

luminoso dentro do guia de ondas (comprimento de onda da luz maior que a espessura do guia) faz com que parte dele se propague nas interfaces, originando ondas evanescentes [67].

Perda por Absorção - Ocorrem em materiais que absorvem parte da radiação usada na propagação. Na maioria dos materiais dielétricos, a absorção pode ser considerada nula, desde que a presença de contaminantes no interior do guia seja bem controlada [67].

2.2.3. A técnica da escrita com laser de fs

Como é conhecido a interação da luz com a matéria produz uma variedade de efeitos muito úteis dos quais surgem diversas aplicações, como é o caso da escrita com laser de femtossegundo para a produção de guias de ondas. Demonstrada pela primeira vez em 1994, a microfabricação via laser fs, foi usada na ablação de estruturas em superfícies de sílica e prata [68]. Um pulso laser ultracurto consiste em um pulso óptico eletromagnético cµJa duração varia de um femtossegundo $(10^{-15} s)$ a um picossegundo $(10^{-12} s)$, possui espectro de banda larga e pico de potência extremamente alto. Para conseguir gerar um pulso ultracurto se faz necessária uma cavidade composta por espelhos, lentes e elementos de compensação de dispersão, uma fonte de bombeamento, um meio de ganho com amplo espectro de emissão e um mecanismo de "*mode locking*" [69].

A maneira como a energia é depositada pelo laser e absorvida pelo material é de suma importância no processo de fabricação. Para a obtenção de bons resultados neste processo a laser, é necessário conhecimento das propriedades térmicas e elétricas do material usado, assim como a seleção do laser mais apropriado para se obter o resultado desejado. Outro fator importante é a seleção dos parâmetros do laser adequados para cada tipo de usinagem que se deseja obter. Alguns parâmetros do laser influenciam no processo, tais como: comprimento de onda, densidade espacial de energia (fluência), distribuição temporal de potência do laser (largura temporal do pulso) e a estratégia de deposição da energia laser [70].

Diferente do que ocorre para pulsos longos, para caso de pulsos com largura temporal menor ou igual ao tempo de relaxação elétron-fônon (poucas centenas de femtossegundos: pulsos ultracurtos), os processos de absorção eletrônica e aquecimento da rede podem ser tratados separadamente. Neste caso, o pulso laser transfere parte da sua energia para os elétrons, e somente após o término da relaxação elétron-fônon ocorrem os efeitos termodinâmicos. Como consequência, ocorre uma explosão de fase e a consequente ablação térmica do material ou ionização do dielétrico [71].

Visto que sistemas de laser fs são capazes de gerar intensidades da ordem de 10^{12} a 10^{18} W/cm², e que o campo elétrico associado à onda eletromagnética é comparável ao campo elétrico Coulombiano que prende o elétron ao núcleo, a interação não tem uma resposta linear, resultando num processo de fotoionização não-linear [72]. Estes processos de absorção são mostrados na Figura 13.

Figura 13 - Ilustração esquemática dos processos de absorção linear (a), e dos três processos nãolineares: (b) multifóton, (c) tunelamento e (d) avalanche.



Fonte: Almeida, G. F. B., 2018.

No processo de absorção linear (a) o elétron passa da banda de valência para a de condução ao absorver um único fóton de energia igual ou maior do que o "*gap*" de energia (E_g) do seu material, diferentemente dos processos não-lineares. Podemos dividir a fotoionização não-linear em três diferentes processos, sendo eles: ionização multifotônica (b), ionização por tunelamento (c) e ionização avalanche (d) [73]. A ionização multifotônica se dá quando um elétron, simultaneamente, absorve a energia de *n* fótons que resultam numa energia maior do que o seu "*gap*" ($n\hbar v > E_g$) sendo possível a transição entre a banda de valência e a banda de condução. É um processo altamente dependente da intensidade, com probabilidade dada por [74]:

$$P(I) = \sigma_n I^n \tag{2.1}$$

Em que σ_n é o coeficiente de absorção multifotônica para *n* (número) de fótons e I é a intensidade da luz incidente. No processo de ionização por tunelamento (c) o campo elétrico do laser perturba a barreira Coulombiana que blinda o elétron na banda de valência. Se este campo elétrico for suficientemente intenso, a barreira Coulombiana (10^{11} V/m para o átomo de hidrogênio, correspondente a uma intensidade de 10^{16} W/cm²) pode ser suprimida suficientemente para que o elétron ligado tunele através da pequena barreira e se torne livre [72]. A taxa de tunelamento, entretanto, é inversamente proporcional ao aumento da intensidade [73] diferente do processo de multifótons. O parâmetro Keldysh (γ_{κ}) distingue qual fotoionização não-linear é a dominante num dado processo [75]. Para isso, estima-se o tempo que o elétron leva para atravesar a barreira de potencial e o compara com o período da luz incidente. O campo óptico pode ser tratado como campo estático, inclinando o potencial de ligação caso o tempo para o tunelamento do elétron for menor do que o período de oscilação da luz. O tempo de tunelamento é estimado dividindo a largura da barreira pela velocidade do elétron na barreira. Tendo como potencial de energia total:

$$V(r) = U(r) + xe\bar{E}_0 \tag{2.2}$$

Na equação acima U(r) é o potencial Coulombiano e \overline{E}_0 é o pico da amplitude do campo elétrico. Como mostra a Figura 13 (c), o potencial diminui devido à energia de ligação E_b ao longo do comprimento *l*, dada por:

$$l = \frac{E_b}{e\bar{E}_0} \tag{2.3}$$

A conservação de energia nos mostra que a velocidade do elétron dentro da barreira é um número puramente imaginário, já que V(r) é maior do que **"energia de ligação do elétron"** (E_e) e seu módulo é dado por:

$$|v(r)| = \sqrt{\frac{2(V(r) - E_e)}{m_e}}$$
 (2.4)

Na equação acima m_e é a massa efetiva do elétron. Considerando que o elétron mais lento possa escapar satisfazendo $E = V(r) - E_e$ tal fato obtemos a equação que segue:

$$|v(r)| = \sqrt{\frac{2E_b}{m_e}}$$
(2.5)

Durante a propagação na barreira, o elétron é desacelerado, tendo como velocidade final o valor zero, uma vez que $V(r) = E_e$. Desta forma, a velocidade média aproximada do elétron pode ser obtida calculando-se a média entre a velocidade de entrada e saída como segue:

$$\langle |\nu| \rangle = \sqrt{\frac{E_b}{2m_e}} \tag{2.6}$$

E por consequência temos que o tempo de tunelamento é:

$$t_{tun} = \frac{l}{\langle |\nu| \rangle} = \frac{\sqrt{2m_e E_b}}{e\bar{E}_0}$$
(2.7)

Por conveniência, define-se a 'frequência' do pico do tunelamento como $\Omega_{tun} = 1/t_{tun}$ a fim de apresentar o Parâmetro de Keldysh:

$$\gamma_k = \frac{\omega_0}{\Omega_{tun}} = \frac{\omega_0}{e} \sqrt{\frac{m_e \varepsilon_0 cn E_b}{I}}$$
(2.8)

Na equação acima \bar{E}_0 foi substituído pelo pico da intensidade do laser *I* seguindo a relações encontradas na literatura [75]. Através desse parâmetro foi definido que a absorção multifotônica pode ser associada com $\gamma_k \gg 1$, na qual a frequência do laser oscila com tal velocidade que o elétron não chega a sentir a distorção no potencial e, portanto, não há tunelamento já para que o tunelamento se torne o principal mecanismo é necessário que $\gamma_k < 0.5$, para que então o campo varie lentamente, o suficiente para que possa ser tratado como um campo estático [75,76].

Uma vez que um elétron passa para a banda de condução, ele serve como uma semente para o último processo de absorção não-linear, o processo avalanche de ionização dos átomos do material [77] mostrado na Figura 13(d). No processo de ionização avalanche, os elétrons livres na banda de condução podem absorver fótons únicos. Depois de uma absorção sequencial de *n* fótons, onde *n* é o menor número inteiro que satisfaz a relação $n\hbar v \ge E_g$, esses elétrons dirigem-se para níveis mais altos de energia da banda de condução. A energia excedente em relação ao nível mais baixo da banda de condução é transferida por colisão para um elétron da banda de valência; este processo denominado ionização por impacto, resulta em dois elétrons no nível mais baixo de energia dentro da banda de condução [78], e ocorre durante toda a interação com o feixe de laser, fazendo com a densidade da população no estado excitado aumente exponencialmente gerando um plasma altamente denso e que absorve fortemente a energia do laser, facilitando a transferência dessa energia para o vidro [75, 77, 79]. Quando se atinge uma densidade crítica, ou seja, quando é absorvida uma fração considerável da energia do pulso o processo de ionização avalanche cessa. A absorção pelo plasma ocorre numa escala de tempo bem mais baixa do que a escala de tempo para transferência de energia para a rede, desacoplando os processos de absorção e o aquecimento da rede.

Tendo em vista que para o início da ionização avalanche são necessários elétrons sementes, que por sua vez são dependentes da absorção de fótons, temos que a medida do limiar para o dano é determinística. Devido à complexidade da interação do pulso com o vidro, um tratamento quântico é utilizado para o esclarecimento desse fenômeno [80].

Um modelo proposto por Anisimov et al. [81] mostra uma descrição da dinâmica nos metais, dos estados do elétron e da rede separadamente e é descrito pelas seguintes equações:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma (T_e - T_i) + S, \qquad (2.9)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla(k, \nabla T) + \gamma(T_e - T_i).$$
(2.10)

Em que C_e e C_i são as capacidades térmicas por unidade de volume dos elétrons e da rede, T_e e T_i são as temperaturas dos elétrons e da rede, respectivamente, z é a direção perpendicular à superfície, $Q(z) = -k_e(T_e)\delta T_e/\delta z$ é o fluxo de calor eletrônico e $S = I(t)A\alpha \exp(-\alpha z)$ é o termo de fonte de calor. A e α são a absorção da superfície e o coeficiente de absorção do material, respectivamente, k_e é a condutividade térmica eletrônica e I(t) é a intensidade do laser. O parâmetro γ caracteriza o acoplamento elétron-fônon [80,82, 83]. Os tempos envolvidos são dados por $\tau_e = C_e/\gamma$ em que τ_e é o tempo de resfriamento dos elétrons e por $\tau_i = C_i/\gamma$ em que τ_i é o tempo de aquecimento da rede. Porém, uma descrição quantitativa em materiais dielétricos não seria adequada. Por isso uma simplificação desta dinâmica para uma descrição qualitativa seria considerar que a duração do pulso é muito menor do que o resfriamento dos elétrons e que a difusão é baixa durante este período. Com isso a fonte de calor da rede tem um tempo igual ao do resfriamento eletrônico (τ_e) e o comprimento de difusão depende apenas do tempo de relaxação elétron-fônon.

Quanto mais rápido o pulso, menor o fluxo de calor para fora da região focal e menor difusão térmica na rede. Também será menor a energia necessária para o aumento local da temperatura, diminuindo o limiar de dano.

O processamento via laser de femtossegundos, em geral, pode ser classificado em ablação, que ocorre na superfície e tem como principal característica a remoção de material que ocorre na ordem de centenas de nanossegundos [84], e em dano causado, que é um fenômeno exclusivo para materiais transparentes já que a absorção não-linear é altamente dependente da intensidade do laser e ocorre apenas na região focal (local da escrita), onde a intensidade é alta o suficiente para produzir a ionização, levando à modificação do material.

As principais modificações estruturais observadas em *bulks* podem ser divididas em duas categorias dependendo do nível de energia do laser em relação ao limiar de dano do material. Se a energia do pulso estiver abaixo do limiar da ablação do material, alterações no índice de refração são produzidas muito provavelmente devido ao derretimento do material e subsequente rápida solidificação [85,86]. Mudanças no índice de refração que, podem ser positivas ou negativas, dependendo da variação de densidade do material [87,88]. Quando a energia do pulso está acima do limiar de ablação do material, observa-se a formação de vazios resultantes de microexplosões que causam a expansão do material, produzindo uma região oca ou relativamente menos densa na região focal atingida pelo pulso [89, 90].

Liu et al. [91] propuseram então, um método para a determinação do limiar de dano que é mostrada a seguir:

$$I(r,t) = I_0 e^{-(t/\tau)^2} e^{-(r/\rho)^2}$$
(2.11)

Na equação I_0 é a máxima intensidade do pico, considerado como gaussiano, e, $\tau e \rho$ são as características temporal e espacial do pulso, respectivamente. A distribuição espacial da fluência energética é obtida ao integrarmos a intensidade em função do tempo e resulta em:

$$F(r) = F_0 e^{-(r/\rho)^2}$$
(2.12)

Sendo $F_0 = I_0 \tau \sqrt{\pi}$, o máximo valor de fluência.

Considerando que o processo de fabricação do guia de ondas via laser leva a uma modificação no índice de refração, alguns mecanismos podem ser considerados responsáveis por tal mudança. De acordo com a relação de Clausius-Mossotti, o índice de refração de um sólido é determinado pela densidade dos átomos constituintes e por sua polarizabilidade correspondente [92]. Esse modelo amplamente assumido prediz claramente que qualquer alteração na densidade do material acarretará numa da alteração no índice de refração bem determinada.

No entanto, não é só a densidade que causa essa alteração, pois o dano irreversível na rede também pode assumir um papel importante. Isso porque, as diferenças induzidas por danos no íon-elétron e na polarizabilidade, modificam completamente o índice de refração resultante, para um valor de densidade fixa [92, 93]. Portanto, as modificações do índice de refração em uma posição (x, y) causadas tanto pela compressão/dilatação local, $\Delta n_{vol}(x,y)$, quanto pelo dano da rede, $\Delta n_{dam}(x,y)$, resultam em uma variação do índice de refração total na posição (x, y), $\Delta n_{tot}(x,y)$ dada por :

$$\Delta_{n_{tot}}(x, y) = \Delta_{n_{dam}}(x, y) + \Delta_{n_{vol}}(x, y)$$
(2.13)

A contribuição a partir das alterações no volume da célula unitária pode ser dada uma vez conhecido o coeficiente de pressão, sendo possível construir um mapa de tensões associado ao guia de ondas. A partir do conhecimento do campo de tensão residual induzida, a mudança relativa no volume celular unitário, $\Delta V/V$, pode ser estimada a partir de:

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \cdot \frac{R_{stress}}{E_{MAT}} \tag{2.14}$$

sendo R_{stress} é a tensão residual dada por $R_{stress}(kBar)=-0.75 \times \Delta E_{Nd}$, na qual ΔE_{Nd} representa o deslocamento espectral da linha de emissão $R_1 \rightarrow Z_5$ em cm⁻¹, e E_{MAT} é o módulo Young aproximado da matriz [94, 95]. Assim de acordo com o modelo de Clausius-Mossotti [92], a alteração do índice de refração causada por uma modificação no volume unitário da célula é dada por:

$$\Delta_{n_{vol}} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \cdot \frac{\Delta V}{V}$$
(2.15)

Na equação 2.15, n é o índice de refração do sistema. Assim, é possível obter a contribuição da alteração do índice de refração causada pelas modificações no volume da célula. A região da escrita a laser fs induz uma tensão residual que leva a um aumento no índice de refração na região entre filamentos da ordem de 10^{-3} . Esse incremento no índice de refração também é acompanhado por uma fraca (da ordem de 10^{-4}) redução do índice de refração nas trilhas escritas pelo laser.

A incorporação de íons Nd³⁺ também pode modificar o índice de refração devido às diferentes polarizabilidades eletrônicas entre os íons Nd³⁺ incorporados e os íons substituídos. A alteração do índice de refração devido à influência das transições interconfiguracionais dos íons Nd³⁺ pode ser bem influente, chegando à ordem de 10⁻³ [96].

2.3. O uso da técnica da escrita com laser de fs: diversos hospedeiros vítreos

Com o objetivo de se produzir dispositivos ópticos dentro de amostras vítreas, uma atenção significativa foi voltada para a fabricação de componentes ópticos via ablação laser [97]. Quando pulsos de laser de femtossegundos são focalizados dentro de um material dielétrico, uma mudança no índice de refração é causada, dando a possibilidade de geração de guias de ondas [98]. É o estresse (dano) causado pelo laser que produz as trilhas que são escritas pelo laser. Com isto há mudança local do índice de refração nas regiões em que os danos ocorrem bem como da densidade do material.

A descoberta da ablação via laser data de 1960, porém apenas anos mais tarde foi reportada a possibilidade de realizar dano em vidros [99]. A tecnologia laser no regime de subpicosegundo surgiu por volta da década de 70. Nos anos seguintes, os lasers de subpicosegundo e femtossegundo foram aplicados em diversos estudos de processos ultrarrápidos em diferentes campos da ciência. Mais recentemente, os lasers de femtossegundos começaram a ser aplicados no processamento de materiais. Sendo o DLW (*Direct* Laser *Writing*) uma das técnicas de inscrição de filamentos (ou guias) para a fabricação de guias de ondas que usa o laser de fs [100]. Passamos a expor alguns resultados do uso da referida técnica em diversos materiais

Chan et al. [97] em 2003 demonstraram, em vidros fosfatos comerciais (Shott IOG-1), uma resposta a pulsos laser de femtossegundos (fs) que difere da relatada anteriormente para outros sistemas vítreos durante a fabricação do guia de ondas. Verificou-se que embora o mecanismo de deposição parecesse semelhante para todos os sistemas vítreos, a resposta de cada vidro pode ser bem diferente. Para tal experimento usou-se um sistema laser Ti:Safira operando em 800 nm, com pulsos laser de 130 fs a uma taxa de repetição igual a 1 kHz. As primeiras mudanças visuais foram observadas quando a energia se aproximou de 0,7 µJ. Como resultado o vidro fosfato apresentou uma região de guiamento que não corresponde a área focal do feixe do laser fs (o guiamento de seu nas vizinhanças da região exposta ao laser). A Figura 14 mostra a diferença dos processos de escrita entre vidros de sílica e fosfatos: Figura 14 - Resumo da escrita do guia de ondas no IOG-1 e nos vidros de sílica fundida. (A) Micrografia de uma das faces dos guias de ondas gravados a laser. (B) Geometria da direção de propagação do laser no vidro em relação ao eixo z. Na Figura B-3, o ângulo entre a propagação e as direções do eixo z é exagerado para maior clareza. (C) Perfis de campo-próximo a 633 nm, demonstrando orientação da luz em guias de ondas. (D) Imagem por fluorescência de centros de cores criados por pulsos fs. (E) Perfis de índice de refração induzidos por pulsos fs.



Fonte: Chen, 2003.

A Figura 14 (2-A2) mostra uma micrografia de transmissão de uma das faces escritas com laser fs em IOG-1. A região em que foi feita a escrita é escura e circular, cercada por regiões brilhantes que parecem guiar a luz branca. Na Fig. 14 (2-A1) é mostrada uma imagem semelhante de uma escrita em vidro silicato. Uma comparação entre as duas, sugere que no

vidro IOG-1, "guia de ondas" são formadas em uma região em torno da área central exposta, enquanto em silicatos o guia ocorre na região central. Ao acoplar a luz de um laser monomode He-Ne em ambos os tipos de guias de ondas, houve guiamento como um único modo gaussiano no caso do silicato (Figura 14 2-C1), mas para o vidro IOG-1 não foi observado guiamento (Figura 14 2-C2).

Alterou-se levemente o alinhamento entre a direção de propagação do feixe de laser e a direção na qual a amostra é movimentada durante o processo de escrita do guia de ondas. Se o feixe fs for propagado ligeiramente fora do eixo z no plano xz enquanto o vidro é varrido ao longo do eixo z, como mostrado na Fig. 14 (2-B3), o comportamento é significativamente diferente. A Figura 14 (2-A3) mostra a micrografia da região escrita, que é alongada na direção x, e a sua vizinhança. Duas regiões de 'guia de ondas', que parecem elípticas, aparecem acima e abaixo da região escura central. Para as linhas escritas usando a geometria mostrada na Fig. 14 (2-B3), o comportamento do guia de ondas observado usando um feixe de laser He – Ne, é o de duas regiões não-centrais que apresentam guiamento. Entretanto, dependendo das condições do acoplamento, a luz pode ser transmitida por um guia ou em ambos simultaneamente devido à sua proximidade um do outro.

Com o intuito de se obter mais informações sobre a modificação do laser fs no vidro IOG-1, foi realizada a fluorescência para sondar alterações estruturais após a exposição aos pulsos do laser fs. Foi notada a presença de centros de cor em 600 nm e para determinar o perfil espacial desses centros de cores, realizaram-se imagens de fluorescência usando uma configuração de microscopia confocal com luz de 488 nm como fonte de excitação. Com base na semelhança na forma e nas dimensões entre essas regiões fluorescentes Figs. 14 (2-D2 e 2-D3) com as regiões escuras nas suas respectivas micrografias, concluiu-se que os centros de cores estão situados nas regiões centrais do vidro que foram diretamente expostas ao laser fs e não nos guias de ondas adjacentes a essas regiões centrais.

Na sílica fundida, o guia de ondas e a formação de defeitos ocorrem na mesma região, isto é, no ponto focal do feixe de laser fs. Isso significa que a deposição da energia do laser fs resulta em um material com maior densidade e índice de refração. Para o vidro fosfato IOG-1, os dados sugerem que o feixe de laser fs induz uma região modificada na região escrita que possui uma densidade mais baixa e um índice de refração menor do que o vidro inicial. Regiões com índices de refração mais altos, que funcionam como guias de ondas, são formadas em torno dessa área central (afetada pelo laser), conforme indicado pelas imagens de luz branca e pelos perfis de campo-próximo mostrados na Figura 14 (1-C). Acreditamos que as regiões com índices mais altos, ao redor da região central, são o resultado do estresse criado pelo laser que induz expansão do volume na região por ele afetada, resultando na compressão do material nas vizinhanças da referida região e, consequentemente, aumento da densidade. O fato de os centros de cores não serem encontrados nas regiões do guia de ondas, mas apenas na região central, fornece evidências de que os guias de ondas não são criados via exposição direta ao raio laser fs.

As diferenças entre os vidros fosfato e IOG-I decorrem dos diferentes comportamentos termomecânicos dos diferentes materiais. No caso dos vidros de sílica a densificação do material na região danificada pelo laser ocorre quando o material fica sujeito a um choque [101,102] ou a tratamento térmico (recozimento) [103]. No caso dos fosfatos aumento da temperatura causa diminuição do índice de refração, como pode ser visto na Figura 15. Este resultado explica o motivo de o feixe do laser induzir em vidros fosfatos diminuição do índice de refração.





Fonte: Chen, 2003.

Em 2005, Siegel et al. [104] apontou que além dos vidros fosfatos, sistemas vítreos compostos por óxidos de metais pesados também apresentavam comportamento diferente do da sílica fundida e similar aos fosfatos. Usando um laser Ti:Al₂O₃ operando em 800 nm com pulsos de duração de 100 fs e uma taxa de repetição de 1 kHz para a escrita das guias, foi

possível notar na vizinhança da região escrita, um aumento do índice de refração $(\Delta n \approx 5 \times 10^{-3})$ e da densidade além de uma alta birrefringência o que resultou no guiamento da luz.

A Figura 16 apresenta o que ocorre no material submetido à escrita, mostrando o plano de saída (X-Y) dos guias de ondas longitudinais. Para uma energia de pulso de 1,8 μ J (medida no local da amostra), uma pequena região escura pode ser observada na micrografia (Fig.16a). Uma comparação com a imagem de campo-próximo (Fig. 16b) mostra que a orientação de luz ocorre dentro de uma região muito pequena (diâmetro = 2 μ m) e de maneira fraca. Nota-se que a região em que há guiamento não está localizada dentro da área visivelmente modificada pela ação do laser de Ti - Al₂O₃, mas próxima a ela. Isso pode ser visto mais claramente quando as duas imagens são sobrepostas como mostra a Figura 16c, confirmando que o guiamento da luz ocorre fora da região escrita, isto é, nas suas vizinhanças. O mesmo ocorre para estruturas escritas com energias de pulso mais altas, o guia é observado fora da região atingida pelo feixe de laser fs (Fig. 16d), esta última se tornando mais contrastada.

Figura 16 - Imagens do plano de saída dos guias de ondas longitudinais escritos em vidro óxidos de metais pesados.



Fonte: Siegel et al, 2005.

Cabe acrescentar que, nestes dois casos (fosfato e óxidos de metal pesado), a mudança estrutural principal é decorrente da expansão do material acompanhada da diminuição da densidade e do índice; as regiões vizinhas ao material danificado pelo laser apresentam uma compressão do volume, induzida pela expansão da região afetada pelo laser o que acarreta o aumento da densidade. Sendo assim, na região em que a luz é guiada há o aumento do índice de refração e da densidade. Tal efeito foi também verificado em vidros de silicato alcalino de chumbo [105].

Cristais de KY(WO₄)₂ dopados com itérbio [106], quando escritos com laser fs de Ti:Safira operando em 800 nm, com pulsos de 200 fs e taxa de repetição de 100 kHz apresentaram uma queda no índice de refração na região do dano causado pelo laser em comparação ao restante do material. Como resultado foram obtidas guias simples monomodos ao redor da região focal escrita, ao acoplar laser de diodo a 670 nm. A potência total transmitida foi medida projetando a luz acoplada em um medidor de energia através de uma lente objetiva de 40x. Uma medição de normalização foi realizada sem a amostra para determinar o valor total da perda (incluindo propagação e acoplamento). Considerando as perdas de Fresnel, o valor total de perda do guia de ondas simples mostrado na Figura 17 foi estimado em 8,5 dB a 670 nm ($\pm 4 \text{ dB} / \text{ cm a 1 mm}$).

Figura 17 - Esquema de escrita para guias simples e micrografia da região escrita e da região em que ocorre o guiamento em cristais de KY(WO₄)₂.



Fonte: Borca, 2007.

Para melhorar o confinamento da luz, fabricaram-se pares de linhas escritas com laser fs paralelas, usando a energia de pulso mais alta de 20 mJ e uma lente objetiva de 25x, a fim de produzir barreiras laterais eficientes (Figura 18a). De fato, usando uma distância de separação de 15 μ m entre as linhas em um cristal KYW dopado com Yb, foram obtidos guias de ondas de modo único a 670 nm. A Figura 18b mostra a imagem de campo-próximo de uma das faces da guia dupla.



Figura 18 - (a) Escritas duplas paralelas produzidas com laser fs e distância de 15 μm entre elas;(b) Imagem de campo-próximo em 670 nm acoplada a partir de um guiamento formado entre as duas linhas.

Fonte: Borca et al, 2007.

Para analisar as propriedades deste último guia, mediu-se as perdas de propagação de \pm 2,6 dB/cm a 1 μ m. O trabalho em questão demonstrou a maior eficiência de guias duplos quando comparados a guias simples pois para estes o valor obtido foi de 4 dB/cm a 1 μ m.

Torchia et al. [98] ao fabricarem guias de ondas em cerâmicas de Nd:YAG a partir de um laser fs de Ti:Safira com pulsos de 120 fs em 796 nm com uma taxa de repetição de 1 kHz. Conseguiram o confinamento de luz entre duas escritas paralelas em ambas as polarizações, TM e TE. Para elucidar a adequação dos guias de ondas ópticos obtidos como fontes de laser integradas, investigaram como as propriedades espectroscópicas dos íons de neodímio foram modificadas pelo método de fabricação de guias de ondas. Experimentos de µ-luminescência resolvidos no tempo foram realizados, como mostra a Figura 19.



Figura 19 - (a) Micrografia de uma das faces do vidro contendo a guia dupla (b) Espectro de μ -luminescência correspondente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ dos pontos A (vermelho) e B (preto).

Fonte: Torchia, 2005.

A Figura 19b mostra os espectros de μ -luminescência em temperatura ambiente da transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ obtidos na região guia de ondas (ponto A na Fig. 19a) e em uma área não processada da cerâmica Nd:YAG (ponto B na Figura 19a). Observa-se que a distância entre as guias é de 20 µm. Como pode ser observado, espectros muito semelhantes foram obtidos. O tempo de vida da fluorescência do estado metaestável ${}^{4}F_{3/2}$ dentro do guia de ondas também foi medido. Foi encontrado um tempo de vida de fluorescência de 141 µs, em boa concordância com o obtido na posição B (140 µs). A invariância da forma da fluorescência e da vida útil dentro e fora do guia de ondas indicam que as propriedades dos íons de neodímio não foram deterioradas durante o processo de fabricação das guias de ondas; segundo o autor não houve evidência de uma desordem local e/ou presença de defeitos ópticos que pudessem agir de forma a minimizar sua luminescência.

Siebenmorgen et al. fizeram a escrita com laser de femtossegundo em cristais de YAG dopados tanto com neodímio [107] quanto com itérbio [108] e observou o guiamento de duas formas: ao redor de trilhas simples escritas e entre duas trilhas escritas. Além disso quando dopado com neodímio atingiu-se ação laser com eficiência de 23% em 1064 nm sem espelhos,

61

usando apenas reflexão de Fresnel de aproximadamente 9% em cada face. Para o caso da dopagem com itérbio foi obtida perda por propagação de 1,3 dB/cm em 1063 nm.

Calmano et al. [109] ao realizarem a escrita em Nd:YAG reportaram uma potência de saída de 1,3 W com uma bombeio de 2,25 W e eficiência de 54%, que se refere até o momento a maior potência de saída para uma guia de ondas escrita a partir de um laser fs. As trilhas foram fabricadas com um sistema laser operando em 775 nm, de duração igual a 140 fs e taxa de repetição de 1 kHz.

Em 2013, um estudo de Pavel et al. [110] conseguiu mostrar emissão laser para monocristais Nd:YAG com escritas duplas e "*depressed cladding*" feitas a partir da escrita com laser fs não só em 1,06 µm como também em 1,3 µm, sendo o primeiro a reportar a emissão laser para o comprimento 1,3 µm para guias de ondas Nd:YAG.

Em todos os casos apresentados acima, durante a inscrição do laser fs a radiação do pulso ultracurto é fortemente focada dentro de um material dielétrico, resultando em altas intensidades de campo elétrico, que induzem processos não lineares, como absorção de multifótons e ionização por avalanches, o que leva a altas temperaturas e pressões através de um microplasma induzido. O plasma se recombina com a rede através da transferência de energia e isso induz uma modificação na estrutura do material. Nos materiais, essa modificação geralmente assume a forma de uma estrutura vazia devido à expansão do material no volume focal. Essa expansão induz um campo de deformação no material ao redor do vazio, o que, por sua vez, leva a uma modificação do índice de refração através do efeito fotoelástico [111].

As questões vinculadas a mudança de índice de refração foram observadas experimentalmente por meio de medidas de µ-luminescência e micro-Raman em materiais à base de ortovanadato de ítrio dopado com neodímio (Nd:YVO4) [5]. Os guias de ondas foram fabricados utilizando um laser de Ti:Safira com pulsos de 120 fs linearmente polarizado em 796 nm com uma taxa de repetição de 1 kHz, em que se produziu linhas duplas separadas por 15 µm, o que pode ser mais bem visualizado na Figura 20 [100].



Figura 20 - Esquema experimental da técnica de escrita via laser fs usada para a fabricação dos filamentos (escritas).

Fonte: Silva, 2010.

A Figura 21a mostra o espectro de μ -luminescência obtido em três regiões diferentes: uma não irradiada pelo laser, em uma região de guia e na região da escrita (filamento). Nota-se que a intensidade de fluorescência do íon de Nd³⁺ foi mantida na região do guia de ondas, e diminuiu sutilmente somente onde foi realizada a escrita, o que também pode ser visto mais claramente se observarmos a Figura 21b. A Figura 21c mostra a variação espacial da posição do pico de emissão localizado em aproximadamente 9400 cm⁻¹, o qual foi deslocado para energias menores nas regiões da escrita (filamento) e entre eles (que é a região do guia de ondas). Este deslocamento para o vermelho (*red-shift*) foi de -0,4 cm⁻¹ e -0,2 cm⁻¹ na região do filamento e do guia, respectivamente, em relação à região não irradiada, pode ser atribuído, de acordo com outros trabalhos, a uma compressão local na rede do YVO4 [112].

Figura 21 - (a) Espectro de luminescência obtido de uma região não irradiada, de guia de ondas e de um filamento no Nd: YVO₄ referente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$. (b) Distribuição espacial da intensidade de fluorescência da transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (c) Mapa espacial do deslocamento do pico de intensidade da banda de emissão em ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$. As barras de escalas em todos os casos são de 15 µm.



Fonte: Silva, 2010.

Tendo em vista, que a compressão na rede é o mecanismo dominante na mudança do índice de refração local [100], estimou-se o incremento que ocorreu no índice de refração na região em que há o guiamento da luz que neste estudo foi de $\Delta n \approx 1.5 \times 10^{-3}$.

Em materiais cerâmicos de Nd:YAG usados para produzir guias com escrita de laser de fs foram observados efeitos similares aos fosfatos e metais pesados com relação ao índice de refração e densidade [113]. O *red-shift* da luminescência também foi visto como mostra a Figura 22, no qual o ponto A representa o filamento e o ponto B a região não irradiada.

Figura 22 - Espectro de microluminescência correspondente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ dos íons de neodímio, obtidos a partir de excitação em 488 nm. A região A representa a área escrita (filamento) e a letra B corresponde a área não irradiada.



Fonte: Rodenas, 2009.

A transição observada na Figura 22, é considerada extremamente sensível a mudanças no volume do material; de fato, esta linha sofre uma mudança espectral relevante em direção a energias mais baixas sob a aplicação de pressão hidrostática [114]. As diferenças mais relevantes entre os espectros dos pontos A e B são:

- Redução na intensidade da luminescência. Essa redução generalizada na intensidade da luminescência sugeriu a presença de uma alta densidade de defeitos e imperfeições da rede que atuaram como eliminadores de luminescência ou receptores radiativos.
- Alargamento na base do pico de emissão. Sugere a presença de uma desordem da rede no local do filamento, ponto A, de acordo com a literatura [115-117].
- *Red-shift* da linha de emissão. À primeira vista, esse desvio para o vermelho pode ser atribuído a uma degenerescência dos níveis de energia ⁴F_{3/2} e ⁴I_{9/2}. Essa degenerescência do nível ⁴F_{3/2} foi tida como a responsável pelo aumento do campo cristalino dodecaédrico (D₂) ao redor dos íons de Nd³⁺ e, este por sua vez, causou uma redução nas distâncias interatômicas na rede Nd:cYAG nos filamentos.

Neste caso também foi observado o efeito do tratamento térmico, que reduziu significativamente o *red-shift*; foi concluído que a formação do filamento por meio do laser de fs causa um dano irreversível e que as vizinhanças do filamento possuem alta densidade de

defeitos. Também foi identificada redução do índice de refração no filamento e aumento na região entre eles, onde ocorre o guiamento [113]. Para obter a redução do índice de refração induzida nos filamentos, foi feito uma simulação, comparando os resultados teóricos (de propagação da luz através da distribuição estimada do índice de refração) com os experimentais (realizados através da amostra real) e encontrando iterativamente o valor de Δn que melhor corresponde aos resultados experimentais. A redução do índice de refração na região do filamento encontrada foi de 9×10⁻²; levando a um melhor confinamento do modo fundamental, como se vê nas simulações presentes na Figura 23.

Figura 23 - Modo fundamental em 632.8 nm obtida através de simulação assumindo: (a) um desaparecimento da diminuição do índice de refração nos filamentos e (b) uma diminuição no índice de refração de 9×10⁻² nos filamentos devido ao dano causado pelo laser de fs.



Fonte: Rodenas, 2009.

A forma elíptica marcada do modo fundamental da Figura 23(b) revela o incremento no confinamento do modo causado pelas reduções do índice de refração induzidas por danos localizadas nos filamentos. Este fato é claramente ilustrado quando se compara ao modo presente na Figura 23(a), que mostra a distribuição de intensidade de campo-próximo simulada na ausência de uma redução do índice de refração induzida por dano (isto é, assumindo $\Delta n = 0$). Conclui-se assim que o aumento do índice de refração entre os filamentos, área sob compressão na rede, é o mecanismo principal que conduz ao guiamento; já a diminuição do índice na região do filamento é a responsável pelo melhor confinamento do modo guiado.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1. Produção dos vidros: o método "melt-quenching"

Para a realização deste trabalho o método usado foi o da fusão dos reagentes, solidificação rápida seguida de tratamento térmico, por ser um método relativamente simples e eficaz. Para tal, é realizada a pesagem dos reagentes em balança de alta precisão, seguida de mistura mecânica em cadinho de platina pura. A platina se faz necessária, por ser um metal inerte, não reagindo com a composição vítrea e, portanto, não contaminando a amostra. Os reagentes que formam o vidro têm pureza de 99,999% (importados da Fluka e da Sigma-Aldrich)

Para a produção da matriz de TeO₂ - ZnO (TZ), são usadas as seguintes concentrações em porcentagem peso: 85% de dióxido de telúrio e 15% de óxido de zinco. As concentrações dos dopantes variam de acordo com cada amostra. Os reagentes são utilizados em forma de pó e as concentrações são obtidas com o auxílio de uma balança de precisão de $\pm 0,01\%$. Esses reagentes são misturados mecanicamente dentro do cadinho de platina, introduzidos no forno a 835 °C e nele mantido por cerca de 30 minutos. Após esse tempo os reagentes fundidos são vertidos em molde de latão preaquecido a 320 °C, sendo em sequência mantidos em um forno, na mesma temperatura que a do molde por 1 hora em tratamento térmico para aliviar as tensões internas e formar o sólido vítreo; depois desse período o forno é desligado e a amostra é mantida até que se atinja a temperatura ambiente. Com o sólido formado, a amostra é levada para os processos de polimento e corte, para obtenção do acabamento necessário para realização das medidas de absorção e emissão ópticas.

Pesagem dos Reagentes Químicos

A produção é iniciada com a pesagem dos reagentes químicos. Para isto é utilizada uma balança de precisão com uma incerteza de 0,00005g e béqueres específicos para cada componente constituinte da amostra. Na Figura 24 são mostrados os béqueres dos reagentes. Cada béquer é limpo com álcool isopropílico antes e após a sua utilização. Durante a pesagem devem ser utilizadas luvas, máscara e jaleco, a fim de se evitar possíveis contaminações.



Figura 24 - Béqueres usados para a pesagem dos reagentes.

Fonte: Autora.

Após a pesagem, os reagentes são colocados no cadinho em que será feita a fusão e misturados para que o material se torne o mais homogêneo possível. O cadinho utilizado é feito de platina, como pode ser visto na Figura 25, e é utilizado para evitar que os elementos químicos reajam com o material das suas paredes, modificando a composição química do vidro.



Figura 25 - Cadinho de platina

Fonte: MF Rural³

³ Disponível em: https://www.mfrural.com.br/detalhe/284527/cadinho-de-platina

Fusão dos Reagentes

O cadinho que contém a mistura dos reagentes é levado ao forno mufla, mostrado na Figura 26, previamente aquecido à temperatura de fusão, que no caso foi de 835°C, onde permanece por um período de trinta minutos.



Figura 26 - Forno utilizado para a fusão dos reagentes.

Fonte: Autora.

Solidificação rápida

O material fundido é vertido em molde de latão (Figura 27), pré-aquecido de acordo com a temperatura de tratamento térmico de cada amostra, para ser levada a outro forno. O molde é previamente lixado e lavado para retirar os possíveis resíduos.



Figura 27 - Molde de latão usado para o tratamento da amostra.

Fonte: Autora.

Tratamento térmico

Depois de vertida, a amostra é levada ao forno a uma temperatura que deve ser próxima à de transição vítrea (T_g). Assim que a mistura fundida é vertida no molde de latão, é levada ao segundo forno para tratamento térmico durante 1 hora. Este processo minimiza as tensões internas no vidro, evitando que fique sujeito a choque térmico e que surjam rupturas e trincas, tornando-o mais resistente a solicitações externas como corte e polimento. Terminado o tempo de tratamento térmico, a amostra é lentamente resfriada à temperatura ambiente.

Corte e Polimento

O vidro retirado do forno precisa ser polido e cortado antes de serem feitas as medidas ópticas; o paralelismo entre as faces é fundamental para as caracterizações ópticas. O corte é feito utilizando o cortador de vidros. Na Figura 28 são mostrados dois cortadores de vidro.

Figura 28 - Cortadores de vidro.



Fonte: Bordon, 2019.

O polimento é feito utilizando uma politriz com diferentes lixas. A politriz é uma máquina onde as lixas são fixadas, para que um eixo rotacional permita o polimento das amostras. Na Figura 29 são ilustrados a politriz e uma lixa usados no trabalho.

Figura 29 – Em (a) Politriz Universal Arotec APL-2 e (b) lixa d'agua de granulação 400 usada na primeira etapa do polimento.



Fonte: Autora.

As lixas utilizadas possuem diversas granulações: 400, 600, 1200, 2000 e 2500, sendo que as de numeração menor são as mais grossas, sendo utilizadas para desbastar a amostra; as de numeração maior são mais finas, para polimento. A última etapa do polimento é feita no feltro da politriz com uma suspensão de alumina de 1 μ m. A seguir na Figura 30 podemos observar uma comparação de uma amostra antes do corte e polimento (amostra A), com uma amostra após o corte e polimento (amostra B). O tamanho final das amostras foi de 2,9 mm X 7,0 mm X 3,7 mm (A x C x L).

Figura 30 - Amostra (A) antes do corte e polimento e (B) amostra depois do corte e polimento.



Fonte: Autora.

Limpeza do Cadinho de Platina

Na etapa em que os reagentes fundidos são vertidos do cadinho de platina pura para o molde de latão, uma parte destes reagentes permanece dentro do cadinho. Antes de utilizá-lo novamente é necessário realizar a remoção desse material, que pode ser feito através de uma solução de ácido fluorídrico (HF). O HF é uma substância que consegue corroer o vidro retirando-o das paredes do cadinho; no entanto é preciso tomar cuidado com o seu manuseio e por isso é necessário utilizar equipamentos de segurança. A limpeza do cadinho de platina é feita através da sua imersão no HF, por um período de 24 a 48 horas, no qual essa substância atacará apenas o vidro, possibilitando assim a limpeza do cadinho. A concentração da solução utilizada é de $3H_2O + 1HF$, ou seja 25%.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1 Medidas de absorção óptica

As medidas de absorção foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da Fatec-SP usando o equipamento *Ocean Optics QE65 Pro*. O método da medida de absorção óptica é utilizado para comprovar a incorporação dos íons Nd³⁺. Podendo ser observado na Figura 31 o equipamento utilizado para a realização dessa medida.



Figura 31 - Arranjo experimental para medidas de absorção óptica.

*Fonte: Adaptado de Garcia, 2019.*⁴

Um feixe de luz branca passa por uma fibra óptica e é direcionado para o suporte da amostra, incidindo nesta que, por sua vez, absorvera determinados comprimentos de onda (dependendo da dopagem). A luz transmitida segue por outra fibra óptica e é direcionada para um espectrômetro que converte o espectro e passa para o computador, realizando assim a análise dos dados. Na Figura 32 temos um fluxograma representando esse processo.

⁴ Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-30012019-

^{110753/}publico/JoseAugustoMartinsGarciaCorr 19.pdf


Figura 32 - Fluxograma do processo de medida de absorção óptica.

Fonte: Bordon, 2019.

Após o tratamento dos dados é possível observar as bandas de absorção específicas dos íons de terra-rara incorporados na matriz vítrea na forma trivalente e sua concentração.

3.2.2 Medidas de emissão óptica

Esta técnica é utilizada para analisar a luminescência emitida pelas amostras. A fonte de excitação é um laser que opera em aproximadamente 808 nm. O feixe incidente é focalizado por uma lente, de modo que a amostra seja bombeada perpendicularmente à direção de detecção. A luz emitida pela amostra é colimada por outra lente. A luz emitida é filtrada por um monocromador e depois levada a um detector. O sinal então é enviado para o lock-in, fazendo a sua conversão. Assim os dados são enviados para o computador e analisados. A Figura 33 retrata um esquema do arranjo utilizado para essa medida.



Figura 33 - Esquema representando o arranjo utilizado para medidas de emissão.

3.2.3 Técnica da escrita com laser de fs para produção de guias de ondas nos vidros

Para a fabricação das guias de ondas com trilhas duplas, foram utilizados sistema e infraestrutura presentes no CLA-IPEN, numa estação denominada *"Estação Femtolaser"*. O referido equipamento é composto por um sistema com laser de pulsos ultracurtos, cµJo feixe de saída é injetado em um conjunto opto-mecânico que o trata, conduzindo-o até uma lente de focalização para ser movimentado de forma controlada em uma mesa CNC X-Y e eixo manual Z, como mostra a Figura 34.



Figura 34- Mesa CNC X-Y e ajuste manual do eixo Z.

O gerador de pulsos laser de femtossegundos, é um laser de titânio safira, modelo *"Element PRO 400"* da *Femtolasers Produktions GmbH*, com emissão polarizada centrada em 800 nm, largura temporal de 10 fs, energia por pulso próxima de 6 nJ e taxa de repetição de 85 MHz. Em seguida, o feixe é injetado em um sistema amplificador multipasso de um estágio da *Femtolasers*, modelo *"Femtopower Double 10 kHz"* de titânio-safira. Como resultado, o feixe apresenta energia de aproximadamente 200 µJ e taxa de repetição de 10 kHz, e com polarização vertical.

O feixe amplificado é então direcionado para o sistema optomecânico modelo "*PRJ0221- Femtolasers*" da *Lasea Laser Engineering Applications*. Este sistema tem como função levar o feixe até a lente de focalização, que produz um ponto focal que incide perpendicularmente sobre a região da amostra a ser escrita. Esta amostra é colocada sobre um estágio translador de três eixos, com precisão nanométrica e controlado por programação ISO de códigos G. Cabe ressaltar que além disso, o sistema apresenta monitor de energia, controle da taxa de repetição, visor da área processada e há possibilidade de expansão espacial, de até cinco vezes, do feixe.

3.2.4 Fator M²e Variação do Índice de Refração

O modo fundamental do feixe gaussiano (TEM_{00}) é um ideal devido a três razões principais [118]:

- Sua intensidade é máxima no eixo óptico, o que torna a potência óptica e a intensidade bem concentradas;
- Tem divergência mínima, por isso é frequentemente tratado como um estreito raio de luz que não se alarga;
- É limitado pela difração, o que significa que, quando focalizado, a cintura do feixe é a menor que pode ser obtida para aquele comprimento de onda específico.

Surgiu então a necessidade de verificar o quão próximo de um feixe gaussiano é cada laser. Um parâmetro global para caracterizar um feixe de laser é o fator M^2 proposto por Siegman na década de 90 [119]. Basicamente, verifica-se como a cintura e a divergência do seu feixe real se comparam ao feixe gaussiano ideal no mesmo comprimento de onda.

O produto do parâmetro do feixe (BPP) é um indicador de qualidade do feixe de laser que também é usado, e é definido como o produto do menor raio do feixe (o raio da cintura do feixe, w_0) com a metade do ângulo de divergência do feixe (θ), medido no campo distante:

$$BPP = \theta . w_0 \tag{3.1}$$

Os feixes gaussianos ideais têm o menor BPP para um determinado comprimento de onda. Sabendo que:

$$\theta_{ideal} = \frac{M^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot w_{0ideal}} \tag{3.2}$$

Em que M^2 é igual a 1 para feixes ideais, substituindo a equação 3.2 na equação 3.1, temos que o BPP para um feixe ideal é:

$$BPP_{ideal} = \frac{\lambda}{\pi} \tag{3.3}$$

O que Siegman propôs é usar um valor adimensional para a qualidade do feixe de laser, dividindo o BPP de um laser real com o de um laser ideal. Portanto, obtemos uma razão que indica a proximidade do seu feixe de laser do feixe gaussiano perfeito.

Também foi possível verificar a variação no índice de refração das regiões escritas e não-escritas. Tal cálculo foi realizado a partir das equações 3.4 e 3.5:

$$NA = \sqrt{\Delta n} \tag{3.4}$$

e

$$NA = n \cdot sen\theta \tag{3.5}$$

Substituindo a equação 3.5 na equação 3.4 obtém-se:

$$\sqrt{\Delta n} = n \cdot sen \,\theta \tag{3.6}$$

Na equação 3.6, n é o índice de refração do meio em que a onda se propaga, que no caso é o ar, θ é a divergência do feixe no campo distante e seu seno pode ser calculado, usando a relação trigonométrica do seno, a partir das distribuições de seus campos:

$$sen \theta = \frac{w(z)}{\sqrt{z^2 + w(z)^2}}$$
(3.7)

A Figura 35 apresenta uma ilustração do ângulo θ a ser usado na equação 3.7. Sendo assim para o cálculo do seno, o cateto oposto é dado por w(z), que representa o raio no qual as amplitudes caem a $1/e^2$ de seu valor axial, no plano z ao longo do feixe, representando graficamente através da distribuição gaussiana de campo, o cateto adjacente é dado por z que representa a distância entre a amostra e a câmera CCD e a hipotenusa é dada pela raiz quadrada da soma dos catetos ao quadrado, como mostra a equação 3.7 apresentada anteriormente.



Figura 35 - Ilustração do ângulo θ usado na equação 3.7.

Fonte: Adaptado de Lasers, Universidade de Porto⁵

3.2.5 Determinação dos modos para cálculo do Fator M² e variação do índice de refração: evolução dos vários arranjos

Para determinar o melhor conjunto de arranjos a ser utilizado para as caracterizações passivas, utilizou-se a amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ escritas com 4 e 8 passadas sobrepostas de 15 µJ cada. O primeiro arranjo, montado na Fatec-SP (Figura 36) para determinar o modo em 632 nm, já havia sido utilizado pelo grupo para medidas de modo e perda em filmes finos. Esse arranjo conta com uma lente objetiva de magnificação de 50 vezes e um fotodetector que, através do programa Newport LPB Series, envia a imagem ampliada e filtrada obtidas após o guiamento. Essa imagem é focalizada através da lente objetiva e por meio do fotodetector é feita uma segunda seleção da intensidade do sinal recebido separando-o do espalhamento do modo guiado.

⁵ Disponível em: https://web.fe.up.pt/~mines/OpE/Acetatos/Lasers/lasers1.pdf



Figura 36 - Arranjo experimental para medidas de modo em 632 nm composto apenas por uma lente após a amostra.

Fonte: Autora.

Figura 37 - Modo guiado da escrita dupla (8 passadas de 15 μ J) na amostra TZ dopada com 1% de Nd_2O_3 .



Fonte: Autora.

Pode-se observar que o modo encontrado na região de interesse (Figura 37), infelizmente não pôde ser usado devido à baixa qualidade da imagem. Com isso, o arranjo teve que ser alterado, e, dessa vez, ao invés de usarmos apenas uma lente de 50x, foram usadas duas lentes: uma posicionada na saída da fibra, anterior a amostra e outra posicionada logo após a amostra, como mostra a Figura 38 (a). Houve uma melhora significativa na imagem de modo, para a escrita dupla com 8 passadas e energia de 15 µJ. Entretanto, ainda não foi suficiente para

que pudéssemos considerá-la. Essa mudança e sua respectiva imagem de modo são mostradas na Figura 38 (b).

Figura 38 - Em (a) Arranjo usando duas lentes uma na entrada e outra na saída da amostra (b) imagem do modo em 632 nm para o guia B.

(a)







Fonte: Autora.

O arranjo que melhor nos atendeu foi montado no IPEN-SP, no qual usamos primeiro uma lente de 40x, para que analisássemos os melhores guias. O sistema é apresentado na Figura 39.



Figura 39 - Arranjo utilizado para determinação de modo em guias produzidos com escrita de laser de fs, composto com uma lente especial de 60x.

Fonte: Autora.

Com este arranjo, foi possível observar guiamento e capturar o modo em 632 nm, para as escritas duplas produzidas em três amostras: duas TZ 1% de Nd₂O₃ e uma TZ 0,5% de Nd₂O₃.

No entanto, seguimos tentando melhorar as imagens dos guias a fim de calcular a qualidade do feixe transmitido. Demos sequência usando uma lente especial de 60x, comprada

especialmente para a detecção dos modos em guias produzidos com escrita de laser de fs. Cabe acrescentar que houve também uma modificação na orientação da câmera como segue: alinhamos seu maior eixo com o maior eixo do guia, como mostra o arranjo na Figura 40.

Figura 40 - Arranjo final usado para se obter as imagens de melhor definição dos modos dos guias A e B com o objetivo de determinar a qualidade do feixe.



Fonte: Autora.

Para a medida de Qualidade do feixe, conhecida como Fator M², uma pequena alteração foi feita no arranjo, sendo ela a adição de uma lente plano-convexa entre a câmera Newport e a objetiva de 20x (localizada após a amostra) além de uma íris para o isolamento do modo, o que está ilustrado na Figura 41.



Figura 41 - Imagem do arranjo montado para a realização da medida de qualidade do feixe, com destaque na lente plano-convexa adicionada.

Focando um feixe colimado através de uma lente livre de aberrações, mostrada na Figura 41, mediu-se a cintura do feixe em várias posições ao redor do ponto focal, sendo elas, no campo próximo, no campo distante e na região do foco.

3.2.6 Determinação do Ganho Relativo e da Perda por Propagação

Para avaliar o potencial dos guias escritos com laser de fs no que se concerne à amplificação óptica, realizou-se as medidas de ganho relativo e em seguida a sua respectiva perda por propagação; por fim calculou-se o ganho interno como sendo o resultado da subtração da perda por propagação do valor de ganho relativo para cada guia de ondas [120].

O Ganho Relativo foi medido usando o arranjo ilustrado na Figura 42, formado por dois lasers de diodo operando no modo contínuo: um em 808 nm (com potência máxima próxima a 1 W), atuando como laser de bombeio e o outro em 1064 nm (potência em cerca de 100 nW), como laser de sinal; usaram-se três lentes objetivas dispostas conforme mostra a Figura 42, com ampliações de 40x, 20x e 5x, bem como um espelho posicionado a 45° e uma lente cilíndrica (plano-conexa) acima da amostra. Esses dois últimos componentes foram utilizados dada a necessidade de bombeamento pela face superior da amostra. Tal configuração foi usada com sucesso em trabalho anterior do grupo e por este motivo foi mantida [121].



Figura 42 - Desenho esquemático da vista lateral do arranjo usado para medida do ganho relativo.

Fonte: Autora

O objetivo é verificar se há aumento do sinal, em 1064 nm, quando o laser de bombeio e de sinal operam simultaneamente para, em seguida, calcular o ganho relativo. Após o alinhamento de todo o arranjo ser concluído, a medida é realizada com segue: mede-se o espectro da amostra na região de interesse em dois momentos distintos: no primeiro com ambos os lasers ligados e no segundo apenas com o laser de bombeio ligado. Esse processo é repetido diversas vezes variando a potência do laser de bombeio desde 0 W (apenas o espectro do laser de sinal é captado) até, aproximadamente, 1 W. A potência do laser de sinal foi mantida em um nível muito baixo (100 nW) para evitar a saturação do ganho. Como resultado, têm-se os seguintes espectros: um deles referente as emissões espontâneas (ASE) e estimulada (SE), quando ambos os lasers estão ligados (Pon) e outro referente ao ASE, quando somente o laser de bombeio está ligado (PASE); obtém-se também o espectro de emissão do laser de sinal em 1064 nm (Poff), para 100 nW. A Figura 43 representa estes três espectros de emissão citados para amostra com 8 passadas de 15 µJ cada.

Figura 43 - Espectro de ganho relativo em função do comprimento de onda; a curva azul representa o sinal (P_{off}), a curva vermelha o ASE (P_{ASE}) e a curva preta representa a emissão estimula junto com a emissão espontânea (P_{on})



Fonte: Autora.

Com esses resultados calculamos o ganho relativo a partir equação 3.8, em que d é o comprimento da amostra na direção do guia de ondas:

$$G_R \left[dB/cm \right] = 10 \ d^{-1} log \left[\frac{P_{on} - P_{ASE}}{P_{off}} \right]$$
(3.8)

A Figura 44 ilustra o procedimento usado para calcular o numerador $(P_{on} - P_{ASE})$ da equação 3.8.

Figura 44 - Espectros resultantes: Curva vermelha representa a emissão espontânea da amostra (ASE) somente com laser de bombeio ligado (808 nm), curva preta representa emissão da amostra com laser de bombeio (808 nm) e sinal (1064 nm) ligados e a região hachurada representa a emissão estimulada (sinal amplificado).





Por fim determinou-se a perda por propagação (α) de cada guia de ondas, através do arranjo ilustrado na Figura 45.



Figura 45 - Desenho esquemático da vista lateral do arranjo usado para medida de perda por propagação.



Esta caracterização se baseia em medir, com o auxílio de um *Powermeter* (medidor de potência), a potência do feixe laser após percorrer o guia de ondas em diferentes comprimentos de amostra e compará-los entre si, através da equação 3.9. Tal procedimento denomina-se *"cutback"* [122] e foi usado com sucesso em trabalhos anteriores do grupo. [123, 124].

$$\alpha \left[\frac{dB}{cm} \right] = -10 \frac{\log(P_2 - P_1)}{(d_2 - d_1)} \tag{3.9}$$

Neste procedimento um feixe de laser é incidido no guia de ondas, através de uma lente objetiva de 40x. Na sequência faz-se alinhamento até que seja encontrado o modo. Na sequência o referido feixe atravessa a objetiva de 20x e é isolado por meio de uma íris afim de que sua potência seja colhida (P₁).

No primeiro momento para evitar a perda da amostra, desbastou-se 0,1 mm do comprimento da amostra para que se pudesse obter mais pontos para melhor comparação de potências, porém dada a resolução do equipamento o desbaste não foi suficiente e então a medida precisou ser refeita. A amostra então foi cortada na metade de seu comprimento inicial $(d_1=0,639 \text{ cm})$ e um novo polimento foi realizado, garantindo o paralelismo entre as faces de entrada e saída do guia. Repetiu-se o procedimento e colheu-se a nova potência, P₂, para o novo comprimento d_2 , assegurando-se que o alinhamento seja tal que os respectivos modo e distribuições de campo, horizontal e vertical, sejam idênticos aos da medida anterior. Tal medida foi realizada tanto para o visível, com um laser de 542 nm quanto para o infravermelho (IR), com um laser de 980 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos resultados que se seguem podemos observar nas legendas a sigla TZ, que simboliza a matriz de Telurito (TeO₂ – ZnO), utilizada nesse trabalho.

4.1. Resultados de absorção

Para observar se os íons de Nd³⁺ foram incorporados nas amostras foram realizadas medidas de absorbância (Figura 46), nas quais são medidos os comprimentos de onda absorvidos pelo material relacionados às transições eletrônicas do Nd³⁺ mostradas na Tabela 4.

Picos	Transições dos níveis de energia do Nd³+ (⁴I9/2→)
1	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}D_{1/2} + {}^{2}D_{5/2}$
2	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{9/2} + {}^{4}G_{11/2} + {}^{2}K_{15/2} + {}^{2}D_{3/2}$
3	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{7/2} + {}^{4}G_{9/2} + {}^{2}K_{13/2}$
4	${}^{4}\mathrm{I}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{G}_{5/2} + {}^{2}\mathrm{G}_{7/2}$
5	${}^{4}\mathrm{I}_{9/2} \rightarrow {}^{2}\mathrm{H}_{11/2}$
6	${}^{4}\mathrm{I}_{9/2} \rightarrow {}^{4}\mathrm{F}_{9/2}$
7	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{7/2} + {}^{4}S_{3/2}$
8	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} + {}^{2}H_{9/2}$
9	${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$

Tabela 4 - Transições dos níveis de energia do Nd^{3+} no espectro da Figura 46.



Figura 46 – Absorbância óptica (na região do visível e do infravermelho) de amostras TZ preparadas com 0,5% e 1% (em peso) de Nd₂O_{3.}

Fonte: Autora.

Como pode-se observar, os íons de Nd³⁺ foram incorporados como o esperado. As duas curvas mostram os picos das transições características dos íons Nd³⁺.

Ao comparar as duas curvas referentes às medidas de absorção, nota-se que com menor concentração de neodímio, as bandas associadas as transições têm intensidades reduzidas; a amostra contendo 0,5% de Nd₂O₃ apresenta bandas com intensidades inferiores quando comparada com a amostra com 1% de Nd₂O₃, conforme esperado.

4.2. Resultados de luminescência

A seguir apresentamos os resultados de emissão (Figura 47) para excitação em 808 nm na região do infravermelho de amostras TZ com diferentes concentrações de neodímio.



Figura 47 - Espectro de emissão na região do infravermelho de amostras TZ preparadas com 0,5% e 1% (em peso) de Nd_2O_3 .

A Tabela 5 relaciona picos dos espectros de emissão com a respectiva transição eletrônica dos íons de neodímio. É possível perceber que o pico 2, correspondente a transição ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ que ocorre em 1064 nm refere-se à transição mais intensa.

Picos	Transições dos níveis de energia do Nd ³⁺
1	${}^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{9/2}$
2	$^4F_{3/2} \longrightarrow {}^4I_{11/2}$
3	$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

Tabela 5 - Transições dos níveis de energia do neodímio apresentadas na Figura 47.

4.3. Parâmetros e resultados da escrita com laser fs

Foram escolhidas 3 amostras vítreas para se realizar a escrita: duas TZ com 1% de Nd_2O_3 e uma TZ com 0.5% de Nd_2O_3 . Para as amostras os melhores parâmetros obtidos para a escrita estão apresentados na Tabela 6.

Frequência - F (kHz)	10
Largura Temporal - T _p (fs)	30
Comprimento focal da lente – f _{lente} (mm)	20
Polarização na direção da escrita	45°
Diâmetro do feixe (µm)	8
Energia na saída do laser (µJ)	15/30
Velocidade de escrita (mm/s)	15

Tabela 6 - Parâmetros de escrita para as amostras TZ com 1% e 0.5% em peso de Nd^{3+} .

Foi constatado que o feixe do laser de escrita causava dano à superfície da amostra, nas faces de entrada e saída dos guias, como mostra a Figura 48. Para resolver tal problema foi necessário fazer novo desbaste e polimento nas entradas e saídas dos guias após a gravação. Para a escolha da energia e velocidade foram usados, inicialmente, os dados encontrados na literatura [5], para a matriz TZ mas que não continha íons de neodímio; usando tais parâmetros para a escrita não obtivemos sucesso pois a amostra acabou sendo trincada pois o laser operava em comprimento próximo a um dos picos de absorção do neodímio. Desta forma, como consequência, houve um provável superaquecimento da amostra levando a trincas internas. Para solucionar este problema foram propostos novos parâmetros para escrita baseados em menor energia e maior velocidade, e em aumento dos números de passagens do laser para a escrita da trilha em até 16x para atingir a energia acumulada equivalente na encontrada na literatura.



Figura 48- Dano na superfície da face de entrada do guia escrito na amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃.



Além disso, pode-se perceber que ao realizar a escrita, ocorre uma mudança de cor nas trilhas, isto porque a técnica gera novos defeitos na rede causados por absorção não linear do laser de fs [125,126], como mostra a Figura 49.

Figura 49 - Vistas lateral e superior da amostra TZ com 1% Nd₂O₃ e seus centros de cor nas regiões em que foi passado o laser de fs.



Fonte: Autora.

 $Passamos\ a\ descrever\ os\ resultados\ de\ medidas\ com\ a\ amostra\ TeO_2\ -\ ZnO\ dopada\ com\ Nd_2O_3.$

4.3.1 Amostra TZ dopada com 0,5% de Nd₂O₃ - Guia 8x 30 µJ

Para esta amostra os resultados são apenas ilustrativos já que a qualidade da escrita deixou a desejar muito provavelmente devido a baixa concentração de neodímio. Por esse motivo não foi possível, através da imagem de modo, obter os resultados de M^2 e Δn . Na Figura 50 pode-se ver o "modo guiado" em 632 nm na amostra TZ com 0,5% de Nd₂O₃ para o guia escrito com 8 passadas de 30 µJ cada e suas respectivas distribuições de campo.

_ 🗗 X 息 🔨 沐母木 @ 🍛 🚧 🔩 100% 💌 🎓 17 dB 🖃 🕂 🏶 1/250 - 4 🛛 🖓 🤱 /ertica BO, 0 60,0 40,0 20,0 W Wur 0,0 3386 (DELTA= 2788) 598 (%) Horizontal 100 ₁ 80,0 60,0 40,0 Bean 2572.70 2236.43 2534,42 2572,70 2307,40 223 eam Peak (µn 20,0 634 83 3636 79 1161 27 3814 54 753,02 3636,79 1596,37 3814,54 (44,1%) 1093.34 3636.79 2041.02 3814.54 70 0,0 3141 (DELTA= 1177) 1964 5793u л. 18/10/2000 03:41:2

Figura 50 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 0,5% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 8 passadas de 30 µJ cada



4.3.2 Amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 2x 30 µJ

Os resultados a seguir mostram a imagem de modo e respectivas distribuições de campo em 632 nm para o guia escrito com 2 passadas de 30 µJ cada numa amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃, como mostra a Figura 51.



Figura 51 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 2 passadas de 30 µJ cada

Fonte: Autora.

Usando a distribuição de campo da imagem acima e a metodologia mostrada no Capítulo 3 por meio do arranjo da Figura 40 obtivemos os seguintes valores de Δ n: 0,4 x 10⁻⁴ para a direção horizontal e 0,3 x 10⁻⁴ para a direção vertical.

Os valores de M^2 foram obtidos conforme metodologia mostrada em 3.2.4 por meio do arranjo da Figura 41. Como resultado, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 52 no comprimento de onda de laser de He-Ne a 632 nm. Com auxílio do Programa OriginPro 20 foi feito um ajuste das referidas curvas (Figura 52) para obter a qualidade do feixe medido: os valores obtidos foram de 15 nas direções vertical e horizontal. A Figura 52 mostra não somente o ajuste do M^2 , mas também as imagens do foco, campo próximo e campo distante bem como o valor de mínimo da cintura do feixe (w₀).

Usando a equação 3.2 com o valor de θ obtido em 632 nm a partir do valor de M² neste mesmo comprimento (encontrado experimentalmente pelo arranjo da Figura 41) e w₀, determinamos a qualidade do feixe para comprimento de onda igual 1064 nm. Os valores obtidos foram iguais a M_x² e M_y² 9 em ambas as direções.

Figura 52 - Medidas da qualidade do feixe (M²) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante (abaixo)



Fonte: Autora.

A Figura 53 mostra a curva de ganho relativo em função da potência obtida conforme explicado no item 3.2.6, por meio do arranjo ilustrado na Figura 41 e usando para o cálculo a equação 3.8.

Figura 53 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 2x 30 μJ



Fonte: Autora.

Por meio da curva de ajuste não linear SGompertz pode-se pereceber que há uma tendencia a saturação do ganho relativo, para potências do laser de bombeio superior a 0,7 W e que o maximo ganho obtido para este guia foi de 8, 37 dB/cm. A Figura 54 por sua vez, mostra o sinal em 1064 nm representado pela curva preta e o sinal amplificado (Emissão estimulada) para 0,88 W de laser de bombeio representado pela curva vermelha.





Fonte: Autora.

A perda por propagação foi de 3,67 dB/cm para o visível e de 1,89 dB/cm para o infravermelho, com isso o ganho interno desta amostra foi de 6,48 dB/cm.

4.3.3 Amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ – Guia 4x 15 μJ

A Figura 55, apresenta a imagem do modo e a distribuição do seu campo nas direções horizontal e na vertical em 632 nm, para amostra TZ dopada com 1% de Nd_2O_3 e um guia escrito com 4 passadas de 15 µJ cada.



Figura 55 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 4 passadas de 15 µJ cada.

Fonte: Autora.

Usando a distribuição de campo da imagem acima e a metodologia mostrada no Capítulo 3 por meio do arranjo da Figura 40 obtivemos os seguintes valores de Δ n: 0,5 x 10⁻⁴ para a direção horizontal e 0,2 x 10⁻⁴ para a direção vertical.

Os valores de M² foram obtidos conforme metodologia mostrada em 3.2.4 por meio do arranjo da Figura 41. Como resultado, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 56 no comprimento de onda de laser de He-Ne a 632 nm. Com auxílio do Programa OriginPro 20 foi feito um ajuste das referidas curvas (Figura 56) para obter a qualidade do feixe medido: os valores obtidos foram de 12 nas direções vertical e horizontal. A Figura 56 mostra não somente o ajuste do M², mas também as imagens do foco, campo próximo e campo distante.

Usando a equação 3.2 com o valor de θ obtido em 632 nm e assumindo o comprimento de onda igual 1064 nm determinamos a qualidade de feixe equivalente. Os valores obtidos para M_x^2 e M_y^2 foram iguais a 7 em ambas as direções.

Figura 56 - Medidas da qualidade do feixe (M^2) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante (abaixo)



Fonte: Autora.

A Figura 57 mostra os resulatdos da medida de ganho relativo para 1064 nm em função da potência obtidos conforme explicado no item 3.2.6, por meio do arranjo ilustrado na Figura 42 e usando para o cálculo a equação 3.8.

Figura 57 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 4x 15 μJ



Os resultados mostram que há uma tendência a saturação do ganho relativo, para potências do laser de bombeio superior a 0,6 W e que o maximo ganho obtido para este guia foi de 11,19 dB/cm. A Figura 58 por sua vez, mostra o sinal em 1064 nm representado pela curva preta e o sinal amplificado (Emissão estimulada) para 0,6 W de potência do laser de bombeio, representado pela curva vermelha.





A perda por propagação, determinada conforme o item 3.2.6, foi de 5,67 dB/cm para a região do visível e de 2,26 dB/cm para a do infravermelho; desta forma com isso o ganho interno desta amostra foi de 8,93 dB/cm para 1064 nm.

4.3.4 Amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ – Guia 4x 30 µJ

Os resultados presentes na Figura 59 mostram a imagem de modo e respectivas distribuições de campo, em 632 nm, para o guia escrito com 4 passadas de 30 μ J cada na amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃.



Figura 59 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd_2O_3 e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 4 passadas de 30 μ J cada

Fonte: Autora.

Usando a distribuição de campo da imagem acima e a metodologia mostrada no Capítulo 3 por meio do arranjo da Figura 40 obtivemos os seguintes valores de Δ n: 0,9 x 10⁻⁴ para a direção horizontal e 0,2 x 10⁻⁴ para a direção vertical.

Os valores de M² foram obtidos conforme metodologia mostrada em 3.2.4 por meio do arranjo da Figura 41. Como resultado, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 60 no comprimento de onda de laser de He-Ne a 632 nm. Com auxílio do Programa OriginPro 20 foi feito um ajuste das referidas curvas (Figura 60) para obter a qualidade do feixe medido: os valores obtidos foram de 17 para a direção vertical e de 10 para a direção horizontal. A Figura 60 mostra não somente o ajuste do M², mas também as imagens do foco, campo próximo e campo distante.

Usando a equação 3.2 com o valor de θ obtido em 632 nm e assumindo o comprimento de onda igual 1064 nm determinamos a qualidade de feixe equivalente. Os valores obtidos para M_y^2 e M_x^2 foram de 10 e 5, nas direções vertical e horizontal respectivamente.

Figura 60 - Medidas da qualidade do feixe (M^2) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica com f= 35 mm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante (abaixo)



Fonte: Autora.

A Figura 61 mostra a curva de ganho relativo em função da potência obtida conforme explicado no item 3.2.6, por meio do arranjo ilustrado na Figura 41 e usando para o cálculo a equação 3.8.

Figura 61 - Curva do ganho relativo em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 4x 30 µJ



Por meio da curva de ajuste não linear SGompertz pode-se pereceber que há uma tendencia a saturação do ganho relativo, para potências do laser de bombeio superior a 0,75 W e que o máximo ganho obtido para este guia foi de 6,22 dB/cm. A Figura 62, mostra o sinal em 1064 nm representado pela curva preta e o sinal amplificado (Emissão estimulada) para 0,83 W de potência para o laser de bombeio, representado pela curva vermelha.



Figura 62 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado) representado pela curva vermelha.

A medida de perda por propagação para esta amostra não foi realizada devido ao seu baixo desempenho, com relação ao resultado de ganho relativo quando comparado com os guias da amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ escritos com 2x 30 μ J, 4x e 8x 15 μ J.

Os resultados da Figura 63 mostram a imagem de modo e respectivas distribuições de campo, em 632 nm, para o guia escrito com 8 passadas de 15 μ J cada na amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃.



Figura 63 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 8 passadas de 15 µJ cada

Fonte: Autora.

Usando a distribuição de campo da imagem acima e a metodologia mostrada no Capítulo 3 por meio do arranjo da Figura 40 obtivemos os seguintes valores de Δ n: 1,1 x 10⁻⁴ para a direção horizontal e 0,6 x 10⁻⁴ para a direção vertical.

Os valores de M^2 foram obtidos conforme metodologia mostrada em 3.2.4 por meio do arranjo da Figura 41 Como resultado, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 64 no comprimento de onda de laser de He-Ne a 632 nm. Com auxílio do Programa OriginPro 20 foi feito um ajuste das referidas curvas (Figura 64) para obter a qualidade do feixe medido: os valores obtidos foram de 24 e 14 nas direções vertical e horizontal, respectivamente. A Figura 64 mostra não somente o ajuste do M^2 , mas também as imagens do foco, campo próximo e campo distante. Usando a equação 3.2 com o valor de θ obtido em 632 nm e assumindo o comprimento de onda igual 1064 nm determinamos a qualidade de feixe equivalente. Os valores obtidos para M_y^2 e M_x^2 foram de 14 e 8, respectivamente.





Fonte: Autora.

A Figura 65 mostra a curva de ganho relativo em função da potência obtida conforme explicado no item 3.2.6, por meio do arranjo ilustrado na Figura 41 e usando para o cálculo a equação 3.8.





Fonte: Autora.

Por meio da curva de ajuste não linear SGompertz pode-se pereceber que há uma tendencia a saturação do ganho relativo, para potências do laser de bombeio superior a 0,6 W e que o maximo ganho obtido para este guia foi de 7,22 dB/cm. A Figura 66, apresenta o sinal em 1064 nm representado pela curva preta e o sinal amplificado (Emissão estimulada) para 0,78 W representado pela curva vermelha.


Figura 66 - Sinal em 1064 nm (100 nW) representado pela curva preta e emissão estimulada (sinal amplificado) representado pela curva vermelha.

Fonte: Autora.

A perda por propagação foi de 8,65 dB/cm para o visível e de 4,07 dB/cm para o infravermelho, com isso o ganho interno desta amostra foi de 3,04 dB/cm

4.3.6 Amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ - Guia 8x 30 µJ

A Figura 67 mostra a imagem de modo e suas respectivas distribuições de campo, em 632 nm, para o guia escrito com 8 passadas de 30 μ J cada na amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃.



Figura 67 - Modo guiado em 632 nm na amostra TZ com 1% de Nd₂O₃ e respectivas distribuições de campo para o guia escrito com 8 passadas de 30 µJ cada

Fonte: Autora.

Usando a distribuição de campo da imagem acima e a metodologia mostrada no Capítulo 3 por meio do arranjo da Figura 40 obtivemos os seguintes valores de Δn : 1,2 x 10⁻⁴ para a direção horizontal e 1,4 x 10⁻⁴ para a direção vertical.

Os valores de M² foram obtidos conforme metodologia mostrada em 3.2.4 por meio do arranjo da Figura 41 Como resultado, obtivemos as curvas apresentadas na Figura 68 no comprimento de onda de laser de He-Ne a 632 nm. Com auxílio do Programa OriginPro 20 foi feito um ajuste das referidas curvas (Figura 68) para obter a qualidade do feixe medido: os valores obtidos foram de 85 e 58 nas direções vertical e horizontal, respectivamente. A Figura 68 mostra não somente o ajuste do M², mas também as imagens do foco, campo próximo e campo distante.

Usando a equação 3.2 com o valor de θ obtido em 632 nm e assumindo o comprimento de onda igual a 1064 nm determinamos a qualidade de feixe equivalente. Os valores obtidos para M_y^2 e M_x^2 foram de 47 e 34, nas direções vertical e horizontal respectivamente.

Figura 68 - Medidas da qualidade do feixe (M^2) na direção horizontal a) e direção vertical b) usando lente esférica com f= 35 mm em 632 nm. No inset em b) imagens do feixe de campo próximo (topo), no foco (centro) e campo distante (abaixo).



Fonte: Autora.

Os valores altos de M^2 se devem muito provavelmente ao fato deste guia de ondas ter sido escrito nas proximidades de um defeito na matriz, que percorre todo o comprimento do guia, como mostra a Figura 69.

Figura 69 - Vista superior da amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ contendo o guia escrito com 8 passadas de 30 µJ cada, o tracejado amarelo indica o sentido da propagação do defeito ao longo da amostra.



Fonte: Autora.

A Figura 70 mostra a curva de ganho relativo em função da potência obtida conforme explicado no item 3.2.6, por meio do arranjo ilustrado na Figura 41 e usando para o cálculo a equação 3.8.



Fonte: Autora.

Por meio da curva de ajuste não linear SGompertz pode-se pereceber que há uma tendencia a saturação do ganho relativo, para potências do laser de bombeio superior a 0,6 W e que o maximo ganho obtido para este guia foi de 5,64 dB/cm. A Figura 71, apresenta o sinal em 1064 nm representado pela curva preta e o sinal amplificado (Emissão estimulada) para 0,6 W de bombeio, representado pela curva vermelha.





Fonte: Autora.

A medida de perda por propagação para esta amostra não foi realizada devido ao seu baixo desempenho, com relação ao resultado de ganho relativo quando comparado com os guias da amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ escritos com 2x 30 μ J, 4x e 8x 15 μ J.

A seguir apresentamos as figuras do ganho relativo (Figuras 72 e 73) em função da potência para as escritas produzidas com 15 μ J e 30 μ J separadamente para que se tenha uma visão geral dos resultados obtidos.

Figura 72 - Curvas dos ganhos relativos em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ dopada com 1% de Nd_2O_3 - Guia 4x 15 μ J (verde) e Guia 8x 15 μ J (azul).



Figura 73 - Curvas dos ganhos relativos em 1064 nm em função da potência do laser de 808 nm para a amostra TZ dopada com 1% de Nd_2O_3 - Guia 2x 30 µJ (vermelho), Guia 4x 30 µJ (azul) e Guia 8x 30 µJ (verde).



Para uma melhor análise de todos os resultados obtidos para os diferentes guias de ondas, a Tabela 7 foi montada, mostra um resumo comparativo entre os guias de ondas, e apresenta seus parâmetros de energia e passadas para a escrita e seus principais resultados. Os ganhos relativos e internos foram calculados em 1064 nm e a perda por propagação foi medida em 980 nm.

Energia Acumulada (μJ)	60		120		240
Passadas	2x	4x	4x	8x	8x
Energia (µJ)	30	15	30	15	30
Δ_n horizontal	0,4 x 10 ⁻⁴	0,5 x 10 ⁻⁴	0,9 x 10 ⁻⁴	1,1 x 10 ⁻⁴	1,2 x 10 ⁻⁴
$\Delta_{n \text{ vertical}}$	0,3 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	0,2 x 10 ⁻⁴	0,6 x 10 ⁻⁴	1,4 x 10 ⁻⁴
M _x ² - 632 nm	15	12	10	14	58
M _y ² - 632 nm	15	12	17	24	85
M _x ² - 1064 nm	9	7	6	8	34
M _y ² - 1064 nm	9	7	10	14	47
Ganho Relativo (dB/cm)	8,37	11,19	6,22	7,11	5,64
Perda por propagação no IR (dB/cm)	1,89	2,26	Х	4,07	Х
Ganho Interno (dB/cm)	6.48	8,93	X	3,04	X

Tabela 7 - Resumo de resultados para os guias de ondas

A perda por propagação também foi realizada para a região do visível. Os resultados obtidos foram de 3,67 dB/cm ($2x 30 \mu J$), 5,67 dB/cm ($4x 15 \mu J$) e 8,65 dB/cm ($8x 30 \mu J$). Notase que é seguido comportamento similar ao obtido para a perda na região do IR. Os demais guias não tiveram suas perdas calculadas no visível devido ao baixo desempenho com relação aos ganhos relativos (Tabela 8), conforme já mencionado anteriormente.

Em termos de M², perda por propagação e ganhos relativos e internos os melhores resultados são referentes para os guias escritos com menor dano acumulado (2 passadas com 30 μ J cada e 4 passadas com 15 μ J cada). No que se refere ao Δ n, todos apresentados na tabela têm mesma ordem de grandeza de 10⁻⁴. Com relação ao M² observamos que os guias com energia acumulada de 60 μ J apresentam valores muito próximos nas direções x e y para 632 nm e 1064 nm; este comportamento não é observado para as demais amostras. Esses fatos nos

levam a concluir que os melhores parâmetros para escrita são 4x com 15 μ J para amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃, embora o dano acumulado nessa amostra seja o mesmo referente a amostra escrita com 2x com 30 μ J. Ressalta-se ainda que este guia é o que apresenta o maior ganho interno em 1064 nm (8,93 dB/cm).

O potencial deste material foi estudado anteriormente pelo grupo em amostra TZ preparada com 1% de Nd_2O_3 sem a fabricação de guia. Neste caso foi obtido para o ganho relativo o valor de 4,5 dB/cm [41]. Este procedimento foi desenvolvido pelo grupo para avaliar o desempenho do material para atuar como amplificador óptico em 1064 nm e em 1475 nm. [120, 127].

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como finalidade produzir e caracterizar guias de ondas escritos com laser de femtossegundos em amostras vítreas baseadas em TeO₂ dopadas com íons de Nd³⁺ para operarem em 1064 nm. O objetivo foi investigar o ganho relativo e interno dos guias de ondas da matriz TZ (TeO₂ - ZnO) escritos com diferentes parâmetros.

Os sistemas vítreos foram preparados pelo método "*melt quenching*" (fusão seguida de resfriamento brusco). Com a realização das medidas de absorção óptica comprovou-se a incorporação dos íons de neodímio na forma trivalente. As medidas de luminescência mostraram emissões para excitação em 808 nm, em 940 nm, 1064 nm e 1340 nm, características dos íons de Nd³⁺.

A arquitetura usada no presente trabalho para produzir os guias duplos, formados por várias passagens acumulativas (ou várias sobreposições) do laser de fs, foi realizada pois a absorção do material em 800 nm (${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{5/2} + {}^{2}H_{9/2}$), estando em ressonância com o laser de fs usado na escrita, dificultou a formação dos guias, causando trincas nas amostras em decorrência do aquecimento. Por este motivo novos parâmetros e procedimentos tiveram que ser encontrados como por exemplo, o aumento da velocidade da escrita para 0,5 mm/s (em trabalhos passados foi 0,02 mm/s para amostra TZ sem dopante) para redução do aquecimento. Tal aumento, entretanto, reduz as mudanças estruturais, comprometendo a mudança do índice de refração e, consequentemente o guiamento da luz. A presença de várias linhas de laser sobrepostas demonstrou-se adequada para compensar a referida redução do dano e otimizar o confinamento da luz. Foram assim preparados guias com 1% de Nd₂O₃ com cinco condições diferentes de escrita: 4 e 8 sobreposições de 15 μ J cada e 2, 4 e 8 sobreposições de 30 μ J cada.

Os guias de ondas produzidos foram caracterizados através da determinação dos modos, do fator M², indicativo da qualidade do feixe, determinação da mudança do índice de refração, do ganho relativo, das perdas por propagação e do ganho interno. Para a medida de modo, diversos arranjos foram elaborados até se obter aquele que fosse suficientemente preciso para uma imagem de alta qualidade.

Para as medidas do fator M^2 , perdas por propagação e ganhos relativos e internos os melhores resultados são referentes aos guias escritos com menor dano acumulado, sendo os produzidos com 2 passadas com 30 µJ cada e 4 passadas com 15 µJ cada. Nestes casos obtivemos valores iguais para M_x^2 e M_y^2 , em 632 e 1064 nm (15 e 9 para o guia 2x 30 µJ em

632 nm e 1064 nm respectivamente; 12 e 7 para o guia 4x 15 μ J em 632 e 1064 nm respectivamente). Este comportamento para M² foi observado somente para as amostras com energia acumulada de 60 μ J. No que se refere ao Δ n, todos apresentaram mesma ordem de grandeza de 10⁻⁴, em 632 nm, corroborando resultados reportados para a referida matriz sem dopante. Investigações futuras poderiam ser feitas a fim de otimizar o aludido valor para que fique próximo de 10⁻³.

Os resultados obtidos demonstram que o guia escrito com 4 sobreposições com 15 μ J, com maior ganho interno de 8,9 dB/cm, apresentou o melhor desempenho e mostrou-se promissor para aplicações em amplificadores ópticos em 1064 nm; o segundo melhor resultado apresentou ganho interno de 6,5 dB/cm e a escrita foi feita com 2 passadas com 30 μ J cada. Ressalta-se que o terceiro melhor resultado apresenta ganho interno muito inferior (3 dB/cm) ao referente aos dois melhores resultados anteriormente citados. Desta forma os resultados obtidos até o momento sugerem que os melhores parâmetros para escrita para a amostra TZ dopada com 1% de Nd₂O₃ devem estar associados ao uso de menor energia total (dano acumulado) com 4 sobreposições e energia de 15 μ J cada.

6. PUBLICAÇÕES

- 1- BORDON, C. D. S.; MAGALHAES, E. S.; DA SILVA, D. M.; KASSAB, L. R.P.; DE ARAMJO, C. B. Influence of Al₂O₃ on the photoluminescence and optical gain performance of Nd ³⁺ doped germanate and tellurite glasses. *Optical Materials*, v. 109, p.110342, 2020.
- 2- TEKIN, H. O. et al. Newly developed tellurium oxide glasses for nuclear shielding applications: an extended investigation. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 528, p. 119763, 2020.
- 3- TEKIN, H. O. et al. Structural and physical characterization study on synthesized tellurite (TeO₂) and germanate (GeO₂) glass shields using XRD, Raman spectroscopy, FLUKA and PHITS. **Optical Materials**, v. 110, p. 110533, 2020.
- 4- MAGALHAES, E. S.; GARCIA J. A. M.; BORDON C. D. S.; KASSAB L. R. P. The influence of Al₂O₃ on the optical properties of Nd³⁺ doped tellurium oxide glasses with silver nanoparticles. **Congresso XII BrazGlass**, Lavras, 2019.
- 5- MAGALHÃES, E. S. et al. New double line architecture produced by fs laser irradiation in Nd³⁺ doped TeO₂-ZnO glass for photonic applications. In: 2021 SBFoton International Optics and Photonics Conference (SBFoton IOPC). IEEE, 2021. p. 1-3.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] SOUTO, A. A., CAVALCANTI, D.B., MARTINS, R.P., Um Plano Nacional Para
 Banda Larga – O BRASIL EM ALTA VELOCIDADE, Ministério das Comunicações –
 Governo Federal, 2011.

 KASSAB, L. R. P., de ARAMJO, C. B., Linear and Nonlinear Optical Properties of Some Tellurium Oxide Glasses In: Tecnological Advances in Tellurite Glasses:
 Properties, Processing and Applications, Cap. 2. Springer, 2017. p. 15-39.

[3] KASSAB, L. R. P., GÓMEZ-MALAGÓN, L. A., BELL, M. J. V., Tellurite Glasses: Solar Cell, Laser, and Luminescent Displays Applications In: **Tellurite Glass Smart Materials Applications in Optics and Beyond**, Cap. 10. Springer, 2018. p. 225-248.

[4] YANG, J. *et al.* Comparative investigation on energy transfer mechanisms between Er^{3+} and Ce^{3+} (Eu^{3+} , Tb^{3+}) in tellurite glasses. **Chemical physics letters**, v. 384, n. 4-6, p. 295-298, 2004.

[5] DA SILVA, D. S. *et al.* Femtosecond laser-written double line waveguides in germanate and tellurite glasses. In: Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XXIII. International Society for Optics and Photonics, 2018. p. 105191B.

[6] ZARZYCKI, J. Glasses and the vitreous state. Cambridge university press, 1991.505 p.

[7] RAJARAMAKRISHNA, R.; KAEWKHAO, J. Glass material and their advanced applications. **KnE Social Sciences**, v.3, n.18, p. 796–807, 2019.

[8] RAO, K. J. Structural chemistry of glasses. Elsevier, 2002. 584 p.

[9] ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 471, p. 490-495, 2017.

[10] VARSHNEYA, A. K. Fundamentals of inorganic glasses. Elsevier, 2013. 570 p.

[11] GUTZOW, I. S.; SCHMELZER, J. W. Non-equilibrium Thermodynamics and the Kinetics of Glass Transition and Stabilization. In: **The Vitreous State**. Berlin, Heidelberg, Springer, 2013. cap. 2. p. 69-125.

[12] MANNING, S. A study of Tellurite Glasses for Eletro-optic Optical Fibre
Devices. 2011. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculty of Sciences, University of Adelaide,
2011.

[13]NASCIMENTO, M. L. F. Condutividade elétrica de vidros boratos, silicatos e sílicio-sulfato de íons alcalinos. 2000. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2000.

[14]ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. Journal of the American Chemical Society, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.

[15]RIVERA, V.A.G.; MANZANI, D. Technological Advances in Tellurite Glasses. Cham, Springer, 2017. 335 p.

[16] EL-MALLAWANY, R. A. H. **Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data**. 2. ed, CRC Press, 2018. 532 p.

[17] GIEHL, J. M. Análises espectroscópicas em vidros aluminoboratos de bário dopados com íons de Mn. 2005. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2005.

[18] BRADY, G.W. Structure of tellurium oxide glass. The Journal of Chemical Physics, v. 27, n. 1, p. 300-303, 1957.

[19] SEKIYA, T. *et al.* Raman spectra of $MO_{1/2}$ -TeO₂ (M= Li, Na, K, Rb, Cs and Tl) glasses. Journal of non-crystalline solids, v. 144, p. 128-144, 1992.

[20] VOGEL, W. Chemistry of glass. Westerville, The American Ceramic Society, Inc.1985; 464 p.

[21] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OHTSUKA, A. Raman spectra of MO-TeO2 (M= Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 168, n. 1-2, p. 106-114, 1994.
[22] JEANSANNETAS, B. *et al.* Glass structure and optical nonlinearities in thallium (I) tellurium (IV) oxide glasses. Journal of Solid State Chemistry, v. 146, n. 2, p. 329-335, 1999.

[23] SEKIYA, T. *et al.* Raman spectra of BO_{3/2} - TeO₂ glasses. Journal of non-crystalline solids, v. 151, n. 3, p. 222-228, 1992.

[24] SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; SOEJIMA, A. Raman spectra of binary tellurite glasses containing tri-or tetra-valent cations. **Journal of non-crystalline solids**, v. 191, n. 1-2, p. 115-123, 1995.

[25] JHA, A. *et al.* Rare-earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 8, p. 1426-1491, 2012.

[26]LICURGO, J. S. C. Propriedades Morfológicas, estruturais, elétricas e óticas de filmes de óxido de zinco dopados com cobre depositados por spray-pirólise. 2018.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. 2018

[27] KOZHUKHAROV, Vladimir et al. Atomic arrangement of a zinc-tellurite glass. **Polyhedron**, v. 5, n. 3, p. 771-777, 1986.

[28] SHIMIZUGAWA, Y. et al. Structure of TeO₂.ZnO glasses by RDF and Te, Zn K EXAFS. **Physics and chemistry of glasses**, v. 38, n. 4, p. 201-205, 1997.

[29] SAHAR, M. R.; SULHADI, K.; ROHANI, M. S. Spectroscopic studies of TeO₂– ZnO–Er₂O₃ glass system. **Journal of materials science**, v. 42, n. 3, p. 824-827, 2007.

[30] MARJANOVIC, S. *et al.* Characterization of new erbium-doped tellurite glasses and fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 322, n. 1-3, p. 311-318, 2003.

[31] THOMAS, R. L. Synthesis and characterization of Tellurium oxide glasses for photonic applications. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Cochin University of Science and Technology, 2013

[32] GOLIS, E. P. *et al.* Investigations of tellurite glasses for optoelectronics devices. **Optica Applicata**, v. 38, n. 1, p. 163-169, 2008.

[33] 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.

[34] BONTEMPO, L.; DOS SANTOS FILHO, S. G.; KASSAB, L. R. P. Conduction and reversible memory phenomena in Au-nanoparticles-incorporated TeO₂ – ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 611, p. 21-26, 2016.

[35] BELL, M. J. V. *et al.* Laser emission of a Nd-doped mixed tellurite and zinc oxide glass. **JOSA B**, v. 31, n. 7, p. 1590-1594, 2014

[36] KASSAB, L. R. P. *et al.* Frequency upconversion properties of Ag:TeO₂ – ZnO nanocomposites codoped with Yb³⁺ and Tm³⁺ ions. **Applied Physics B**, v. 104, n. 4, p. 1029-1034, 2011.

[37] LIMA, B. C. *et al.* Plasmon-Assisted Efficiency Enhancement of Eu³⁺-Doped Tellurite Glass-Covered Solar Cells. **Journal of Electronic Materials**, v. 46, n. 12, p. 6750-6755, 2017.

[38] GARCIA, J. A. M. *et al.* Efficiency boost in Si-based solar cells using tellurite glass cover layer doped with Eu³⁺ and silver nanoparticles. **Optical Materials**, v. 88, p. 155-160, 2019.

[39] DA SILVA, D. S. *et al.* Enhanced Er^{3+} photoluminescence in $TeO_2 - ZnO$ glass containing silicon nanocrystals. **Applied Physics B**, v. 121, n. 2, p. 117-121, 2015.

[40] TEKIN, H. O. *et al.* Newly developed tellurium oxide glasses for nuclear shielding applications: an extended investigation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 528, p. 119763, 2020.

[41]BORDON, C. D. S. Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuem na região do infravermelho. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2019.

[42] SOUSA FILHO; P. C.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras Raras: Tabela Periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v.42, n.10, p.1208-1224, 2019.

[43] ROCIO, M. A. R. *et al.* Terras-raras: situação atual e perspectivas. BNDES Setorial, n. 35, 2012.

[44] SILVA, D. L. Recuperação de terras raras contidas em catalisadores exauridos utilizados no craqueamento do petróleo (FCC), e em pós-fosfóricos de lâmpadas fluorescentes descartadas. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, 2017.

[45] SOUNDARARAJAN, G. Optical Characterization of Rare Earth doped glasses.2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – University of Saskatchewan, 2009.

[46] FARIA, R. B. **Termos espectrais para átomos e íons livres.** Curso de Química Inorgânica. Outubro de 2020. Material Apresentado em aula. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 44 p.

[47] YOON, S. J. Cryogenically-Cooled Neodymium-Doped Solid-State Lasers. 2016.
 Tese (Doutorado em Ciências) – Faculty of Physical Sciences and Engineering, University of Southampton, 2016.

[48] MALDONADO, E. P. **Fundamentos de Física de Lasers: Lasers de Neodímio**. Disponível em: http://livrozilla.com/doc/1302555/fundamentos-de-f%C3%ADsica-de-lasers-lasers-de-neod%C3%ADmio>.

[49] MOHAN, S.; THIND, K. S.; SHARMA, G. Effect of Nd3+ concentration on the physical and absorption properties of sodium-lead-borate glasses. **Brazilian Journal of Physics**, v. 37, n. 4, p. 1306-1313, 2007.

[50]LAHOZ, F. *et al.*, CaF2: Yb3+ + Pr3+codoped waveguides grown by molecular beam expitaxy for 1.3 μm applications, **Applied Physics Letter**. v.74, p.1060, 1999.

[51] JHA, S. S. Ed. Perspectives in optoelectronics. World Scientific, 1995. 960 p.

[52] MILLER, S. E. Integrated optics: An introduction. **The Bell System Technical Journal**, v. 48, n. 7, p. 2059-2069, 1969.

 [53] SILVA, D. S. Produção e caracterização de guias de ondas dopados com terrasraras contendo nanopartículas semicondutoras. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) –
 Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2015.

[54] ASSUMPÇÃO, T. A. A. Produção e caracterização de filmes finos amorfos de germanato codopados com Tm3+ e Yb3+ contendo nanopartículas metálicas para a produção de guias de ondas. 2015. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.

[55] GUNN, C. CMOS photonics for high-speed interconnects. **IEEE micro**, v. 26, n. 2, p. 58-66, 2006.

[56] ANALUI, B. *et al.* A Fully Integrated 20-Gb/s Optoelectronic Transceiver Implemented in a Standard 0.13-μm CMOS SOI Technology. **IEEE Journal of Solid-State Circuits**, v. 41, n. 12, p. 2945-2955, 2006.

[57] ASSEFA, S.; XIA, F.; VLASOV, Y. A. Reinventing germanium avalanche photodetector for nanophotonic on-chip optical interconnects. **Nature**, v. 464, n. 7285, p. 80-84, 2010.

[58] ASSEFA, S. *et al.* A 90nm CMOS integrated nano-photonics technology for 25Gbps
WDM optical communications applications. In: 2012 International Electron Devices
Meeting. IEEE, 2012. p. 33.8.1-33.8.3.

[59] KOCH, B. *et al.* A 4× 12.5 Gb/s CWDM Si photonics link using integrated hybrid silicon lasers. In: **CLEO: Science and Innovations**. Optical Society of America, 2011. p. CThP5.

[60] ALDUINO, A. *et al.* Demonstration of a high speed 4-channel integrated silicon photonics WDM link with hybrid silicon lasers. In: **Integrated Photonics Research, Silicon and Nanophotonics**. Optical Society of America, 2010. p. PDIWI5.

[61] PANICCIA, M. Silicon Photonics: The Data Connection. SPIE, julho de 2011.
 Disponível em: https://spie.org/news/spie-professional-magazine-archive/2011-july/silicon-photonics-paniccia-qa?SSO=1.

[62] VLASOV, Y. A. Silicon Integrated Nanophotonics: Road from Scientific Explorations to Practical Applications, 2012. 46 Slides. Disponível em: https://researcher.watson.ibm.com/researcher/files/us-

yvlasov/vlasov_CLEO_Plenary_05092012.pdf >.

[63] SUN, C. *et al.* Single-chip microprocessor that communicates directly using light. **Nature**, v. 528, n. 7583, p. 534-538, 2015.

[64]LALLIER, E., Rare-earth-doped glass and LiNbO3 waveguide lasers and optical amplifiers, Appl. Opt., v. 31, 5276-5282, 1992.

[65] OKAMOTO, K. Fundamentals of Optical Waveguides, 2 Ed., Elsevier, London, 2006
[66] Da SILVA, D. M. Fabricação e caracterização de guias de ondas baseadas em
Filmes Finos e Vidros de Óxido de Metal Pesado dopados com Er3+ e Yb3+ e contendo
Nanopartículas Metálicas para aplicações em dispositivos Fotônicos. 2013. Tese
(Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2013.

[67] CACHO, V. D. D., **Produção e caracterização de guias de ondas de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica.** 2010. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2010.

[68]GATTASS, R. R.; MAZUR, E. Femtosecond laser micromachining in transparent materials. **Nature photonics**, v. 2, n. 4, p. 219-225, 2008.

[69] YARIV, A. Quantum electronics. New York: Wiley, 3 Ed. 1989. 704 p.

[70] MIRIM, D. C. **Desenvolvimento de processos de microusinagem com laser de pulsos ultracurtos**. 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, 2016.

[71] VIDAL, F. *et al.* Critical-Point Phase Separation in Laser Ablation of Conductors. Physical Review Letters, v. 86, n. 12, p. 2573-2576, 2001.

[72] REIF, J. *et al.* Femtosecond Laser Interaction with Solid Surfaces: Explosive Ablation and Self-Assembly of Ordered Nanostructures. In: (Ed.). Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics. Academic Press, v. 53, 2006. p.227-251.

[73] SCHAFFER, C. B.; BRODEUR, Andre; MAZUR, Eric. Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 11, p. 1784, 2001.

[74]GAN, F., XU, L. **Photonic Glasses**. World Scientific Publishing, Singapura, 2006. 460 p.

[75] ALMEIDA, G. F. B. Femtosecond laser writing of nonlinear waveguides in Gorilla Glass and L-threonine organic crystals. 2018. Tese (Doutorado em Ciências) -Universidade de São Paulo, 2018. 128

[76] ILKOV, F. A.; DECKER, J. E.; CHIN, S. L. Ionization of atoms in the tunnelling regime with experimental evidence using Hg atoms. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, v. 25, n. 19, p. 4005, 1992.

[77] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1996. 617 p.

[78] HOLWAY, L. H. F., D. W. Electron avalanche breakdown by laser radiation in insulating crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 1, p. pp. 279-291, 1975.

[79] BARBOSA E SILVA, F. E. Fabricação e caracterização de guias de ondas canal escritos com laser de fentossegundos em vidros fluoroindatos dopados com terras raras. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco. 2014.

[80] JIANG, L.; TSAI, H. L. Improved two-temperature model and its application in ultrashort laser heating of metal films. ASME. Journal of Heat Transfer. V.127, n.10, p. 1167–1173, 2005.

[81] ANISIMOV, S. I.; KAPELIOVICH, B. L.; PEREL'MAN, T. L. Electron emission from the metal surfaces induced by ultrashort lasers pulses. **Zhurnal Ehksperimental'noj i Teoreticheskoj Fiziki**, v. 66, n. 2, p. 776-781, 1974.

[82] LIFSHITS, I. M.; KAGANOV, M. I.; TANATAROV, L. V. On the theory of radiation-induced changes in metals. Journal of Nuclear Energy. Part A. Reactor Science, v. 12, n. 1-2, p. 69-78, 1960.

[83] ALLEN, P. B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. **Physical review letters**, v. 59, n. 13, p. 1460, 1987.

[84] KÖNIG, J.; NOLTE, S.; TÜNNERMANN, A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses. **Optics Express**, v. 13, n. 26, p. 10597-10607, 2005.

[85] WINICK, K. A. *et al.* Fabrication and characterization of photonic devices directly written in glass using femtosecond lasers. In: **Conference on Lasers and Electro-Optics**. Optical Society of America, 2004. p. CTuF6.

[86] MIURA, K. *et al.* Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 23, p. 3329-3331, 1997.

[87] CHAN, James W. *et al.* Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses. **Optics letters**, v. 26, n. 21, p. 1726-1728, 2001.

[88] CHAN, James W. *et al.* Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses. **Applied Physics A**, v. 76, n. 3, p. 367-372, 2003.

[89] GLEZER, E. N. *et al.* Three-dimensional optical storage inside transparent materials. **Optics letters**, v. 21, n. 24, p. 2023-2025, 1996.

[90] HASHIMOTO, T.; JUODKAZIS, S.; MISAWA, H. Void formation in glasses. **New** Journal of Physics, v. 9, n. 8, p. 253, 2007.

[91]LIU, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. **Optics letters**, v. 7, n. 5, p. 196-198, 1982.

[92] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, 8 Ed., 2004. 704p.

[93] TOWNSEND, P. D.; CHANDLER, P. J.; ZHANG, L. **Optical effects of ion implantation**. Cambridge University Press, 2006. 296 p.

[94] IKESUE, A. *et al.* Fabrication and laser performance of polycrystal and single crystal Nd: YAG by advanced ceramic processing. **Optical Materials**, v. 29, n. 10, p. 1289-1294, 2007.

[95] YAGI, H. *et al.* The physical properties of transparent Y3Al5O12: Elastic modulus at high temperature and thermal conductivity at low temperature. Ceramics international, v. 33, n. 5, p. 711-714, 2007.

[96] BENAYAS, A. *et al.* Investigation of neodymium-diffused yttrium vanadate waveguides by confocal microluminescence. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 10, p. 103104, 2008.

[97] CHAN, J. W. *et al.* Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses. **Applied physics letters**, v. 82, n. 15, p. 2371-2373, 2003.

[98] TORCHIA, G. A. *et al.* Highly efficient laser action in femtosecond-written Nd: yttrium aluminum garnet ceramic waveguides. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 11, p. 111103, 2008.

[99] MACAHADO, L. Microusinagem de dielétricos com pulsos laser de femtossegundos. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, 2012.

[100] SILVA, W. F. Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos. 2011. Tese (Doutorado em Ciências). – Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 2011. [101] OKUNO, M. *et al.* A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 26, n. 4, p. 304-311, 1999.

[102] KUBOTA, A. *et al.* Densification of fused silica due to shock waves and its implications for 351 nm laser induced damage. **Optics Express**, v. 8, n. 11, p. 611-616, 2001.

[103] GEISSBERGER, A. E.; GALEENER, F. L. Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature. **Physical Review B**, v. 28, n. 6, p. 3266, 1983.

[104] SIEGEL, J. *et al.* Waveguide structures in heavy metal oxide glass written with femtosecond laser pulses above the critical self-focusing threshold. **Applied Physics** Letters, v. 86, n. 12, p. 121109, 2005.

[105] VEGA, F. et al. Mechanisms of refractive index modification during femtosecond laser writing of waveguides in alkaline lead-oxide silicate glass. Applied Physics Letters, v. 87, n. 2, p. 021109, 2005.

[106] BORCA, C. N. et al. Buried channel waveguides in Yb-doped KY(WO4)2 crystals fabricated by femtosecond laser irradiation. Applied surface science, v. 253, n. 19, p. 8300-8303, 2007.

[107] SIEBENMORGEN, J. et al. Femtosecond laser written stress-induced Nd: Y3Al5O12 (Nd: YAG) channel waveguide laser. Applied Physics B, v. 97, n. 2, p. 251, 2009.

[108] SIEBENMORGEN, J. et al. Highly efficient Yb: YAG channel waveguide laser written with a femtosecond-laser. Optics Express, v. 18, n. 15, p. 16035-16041, 2010.

[109] CALMANO, T. et al. Nd: YAG waveguide laser with 1.3 W output power, fabricated by direct femtosecond laser writing. Applied Physics B, v. 100, n. 1, p. 131-135, 2010.

[110] PAVEL, N. et al. Efficient laser emission in diode-pumped Nd:YAG buried waveguides realized by direct femtosecond-laser writing. Laser Physics Letters, v. 10, n. 9, p. 095802, 2013.

[111] BAIN, F. M. et al. Microspectroscopy of ultrafast laser inscribed channel waveguides in Yb: tungstate crystals. Applied Physics Letters, v. 98, n. 14, p. 141108, 2011.

[112] MANJÓN, F. J. et al. Effect of pressure on crystal-field transitions of Nd-doped YVO4. Physical Review B, v. 69, n. 16, p. 165121, 2004.

[113] RÓDENAS, A. et al. Refractive index change mechanisms in femtosecond laser written ceramic Nd:YAG waveguides: micro-spectroscopy experiments and beam propagation calculations. Applied Physics B, v. 95, n. 1, p. 85-96, 2009.

[114] KOBYAKOV, S. et al. Nd3+-doped yttrium aluminum garnet crystal as a nearinfrared pressure sensor for diamond anvil cells. Applied physics letters, v. 88, n. 23, p. 234102, 2006.

[115] VÁZQUEZ, G. V. et al. Low dose carbon implanted waveguides in Nd:YAG.Optics express, v. 11, n. 11, p. 1291-1296, 2003.

[116] FIELD, S. J. et al. Ion implanted Nd:YAG waveguide lasers. IEEE journal of quantum electronics, v. 27, n. 3, p. 428-433, 1991.

[117] KONG, Y. X. et al. Low-dose O3+ ion-implanted active optical planar waveguides in Nd:YAG crystals: guiding properties and micro-luminescence characterization. Journal of Physics D: Applied Physics, v. 41, n. 17, p. 175112, 2008.

[118] THÉRIAULT, G. The beginner's guide to laser beam quality and M^2 measurement. **Gentec-eo**, 30 de julho de 2008. Disponível em: < https://www.gentec-eo.com/blog/laser-beam-quality-measurement-m2 >.

[119] SIEGMAN, A. E. New developments in laser resonators. In: **Optical resonators**. International Society for Optics and Photonics, 1990. p. 2-14.

BORDON, C. D. S. et al. Influence of Al2O3 on the photoluminescence and optical gain performance of Nd³⁺ doped germanate and tellurite glasses. Optical Materials, v. 109, p. 110342, 2020.

[121] WETTER, N. U. *et al.* Double line neodymium doped GeO₂-PbO waveguide amplifier for the second telecom window. In: **Optical Components and Materials XVII**. International Society for Optics and Photonics, v. 11276, p. 112760M, 2020.

[122] YANG, D. L. *et al.* Radiative transitions and optical gains in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped acid-resistant ion exchanged germanate glass channel waveguides. **JOSA B**, v. 26, n. 2, p. 357-363, 2009.

[123] DA SILVA, D. S. *et al.* Double line waveguide amplifiers written by femtosecond laser irradiation in rare-earth doped germanate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 217, p. 116789, 2020.

[124] DA SILVA, D. S. *et al.* Production and characterization of femtosecond laserwritten double line waveguides in heavy metal oxide glasses. **Optical Materials**, v. 75, p. 267-273, 2018.

[125] ASAI, T. *et al.* Systematic control of structural changes in GeO₂ glass induced by femtosecond laser direct writing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1471-1477, 2015. [126] MANIKANDAN, N., RYASNYANSKIY A., TOULOUSE J. Thermal and optical properties of TeO₂ – ZnO – BaO glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids** v. 358, n. 5, p. 947-951, 2012.

[127] MARTINS, M. M. *et al.* Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂ glasses with silver nanoparticles for optical amplifiers in the short-wave-infrared-region. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 58-63, 2019.