



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA**



Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos

por

Wagner Ferreira da Silva

**BR 104, Km 97. Campus A. C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
Maceió - AL, Brasil
CEP 57072-970**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA**

**Controle Óptico e Térmico das Propriedades
Ópticas e Mecânicas de Materiais Fotônicos**

Wagner Ferreira da Silva

Maceió-AL
Fevereiro de 2011

WAGNER FERREIRA DA SILVA

*Controle Óptico e Térmico das Propriedades Ópticas e
Mecânicas de Materiais Fotônicos*

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, para
obtenção do Título de Doutor em Ciência.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió - Fevereiro de 2011.

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586c Silva, Wagner Ferreira da.
Controle óptico e térmico das propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos / Wagner Ferreira da Silva. – 2011.
158 f. : il., graf.

Orientador: Carlos Jacinto da Silva.
Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2011.

Bibliografia. f. 146-155.

1. Óptica. 2. Materiais fotônicos. 3. Switching de cor. 4. Guia de ondas.
5. Excitação anti-Stokes. 6. Laser de femtosegundo. I. Título.

CDU: 535.37



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO**

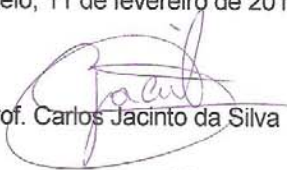
**“Controle Óptico e Térmico das Propriedades Térmicas e
Mecânicas de Materiais Fotônicos”.**

por

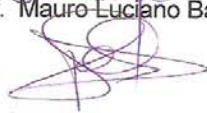
Wagner Ferreira da Silva


A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Mauro Luciano Baesso, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Daniel Jaque Garcia, da Universidade Autônoma de Madrid/Espanha, Pedro Valentim dos Santos do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A - Com Louvor”.

Maceió, 11 de fevereiro de 2011


Prof. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Mauro Luciano Baesso


Prof. Daniel Jaque Garcia


Prof. Pedro Valentim dos Santos


Prof. Marcos Vinícius Dias Vermelho

*À minha esposa Laura Melo Silva, aos meus pais
Jorge Ferreira da Silva e Maria Cicera Valentim
da Silva, e aos meus irmãos Jorge Ferreira da
Silva Filho e Djair Ferreira da Silva*

Agradecimentos

Ao meu bom e amado Deus, pelas incontáveis graças que têm me concedido.

À minha linda esposa *Laura Melo Silva*, por todo o amor, compreensão e apoio ao longo de toda a realização deste trabalho.

Aos meus pais *Jorge Ferreira da Silva* e *Maria Cicera Valentim da Silva*, sem a ajuda deles eu jamais teria conseguido chegar até aqui.

Aos meus irmãos *Djair Ferreira da Silva* e *Jorge Ferreira da Silva Filho*, que sempre estiveram ao meu lado dando conselhos e apoio.

Aos meus colegas do grupo de oração da Física *Hemerson, Samuel, Elder, Carlos, Uéslen* e *Wesley* que sempre foram canais das bênçãos de Deus em minha vida.

Aos meus amigos, *José Isnaldo* e *Diogo de Barros* por todo o incentivo e apoio ao longo de todos esses anos.

Aos meus amigos, *Vinícius Manzoni Vieira, André de Lima Moura, Agnaldo José dos Santos, Ildemir Ferreira dos Santos, José Ricardo Rodrigues Duarte, Marcelo Felisberto de Lima, Maria Socorro Seixas Pereira, Wandearley da Silva Dias, Italo Marcos Nunes de Oliveira, Nuccia Carla Arruda de Souza, Rafael Rocha da Silva, Eliel Gomes da Silva Neto*, que tiveram um papel muito importante nesta conquista e tantos outros não descritos aqui me presentearam com suas amizades.

À profa. *Maria Tereza de Araujo*, ao prof. *Pedro Valentim*, ao prof. *Marcos Vinícius Dias Vermelho*, ao prof. *Evandro José Tavares Gouveia* e demais membros do Grupo de Fotônica e Fluidos Complexos.

Ao professor *Dr. Carlos Jacinto da Silva*, meu orientador neste trabalho, por toda competência e disponibilidade que mostrou ao longo destes anos.

Ao prof. *Dr. D. Jaque*, quero agradecer em especial por toda a ajuda e amizade, que juntamente com o prof. *Dr. C. Jacinto* tiveram um papel fundamental em minha formação, me influenciando tanto com suas pesquisas como com seu jeito de ser. *Muchas gracias* Dr. D. Jaque!

Aos profs. *Dr. F. Jaque, Dra. Mariola, Dr. José García Solé, Dra. Luisa Bausá*. Aos alunos *Emma, Marta e Jorge*, muito obrigado por todo o passeio turístico e ajuda no laboratório. Ao *A. Benayas e Airán* por toda amizade e assistência sempre que precisei.

Ao *Pablo, Laura* e demais da Universidade Autônoma de Madri-Espanha por toda amizade e ajuda, todos vocês foram pessoas especiais que marcaram a minha vida.

Aos profs. *Dr. J. Vázquez de Aldana* da Universidade de Salamanca na Espanha, *Dr. A. Kar* e *R. Thomsom* da Universidade Heriot-Watt na Escócia.

Aos profs. *Dr. Daniel Jaque García, Dr. Mauro Luciano Baesso, Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho e Dr. Pedro Valentim dos Santos* que participaram da banca de defesa desta tese, muito obrigado por terem aceitado o convite e por todas as discussões.

Agradeço também a todos os órgãos que financiaram este trabalho, possibilitando o seu desenvolvimento: *CEAL-Banco Santander*, e as agências Brasileiras *CAPES* (em especial pela bolsa de doutorado concedida) e *CNPq*.

Enfim, aos demais professores, alunos, secretários (em especial à Ester) e funcionários (em especial Marcos e Dona Edileuza) do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, que de alguma forma contribuíram para a conclusão de mais esta etapa em minha vida. Muito obrigado a TODOS!

“Porque Deus tanto amou o mundo que deu o seu Filho Unigênito, para que todo o que nele crer não pereça, mas tenha a vida eterna.” (João 3:16)

Resumo

Neste trabalho investigamos como controlar as propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos. Primeiramente investigamos as emissões por conversão ascendente de energia (CAE) em 480 e 800 nm altamente eficientes de vidros LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*) e TL (telurito) co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitações ressonante (976 nm) e anti-Stokes (1064 nm). Como resultados desses processos eficientes de CAE, foram obtidos *switches* de luminescência com a intensidade de excitação e a temperatura (este último sob excitação anti-Stokes). Estes *switches* foram explicados e discutidos usando análises com equações de taxas e efeitos de saturação. Ajustes dos dados experimentais forneceram o valor do parâmetro de transferência de energia associado à transição ${}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, ${}^1\text{G}_4$. Este mecanismo de *switching* pode ser usado no desenvolvimento de sensores e redes para processamento óptico e comunicação óptica. Continuando o estudo de controle de propriedades ópticas e mecânicas, investigamos como é possível usar laser de femtosegundo para fabricar guias de ondas em cerâmica de YAG dopada com Nd^{3+} por meio da inscrição de filamentos, e se eles são resistentes a temperaturas de *annealing* altas. Estudamos dois tipos de estruturas na amostra de Nd:YAG: “filamento-duplo” e “filamento-quadrado”. Apresentamos também, pela primeira vez para nosso conhecimento, a fabricação de guias de ondas usando inscrição direta com laser de femtosegundo em amostra cristalina de Nd:YVO₄, nas quais mostramos confinamentos de ambos os modos TM e TE. Os guias de ondas ópticos obtidos nesse material surgem como candidatos promissores para a fabricação de lasers de auto-Raman integrados com alta eficiência. Por fim, mostramos o aperfeiçoamento de guia de ondas fabricado com lasers de femtosegundos em cerâmica de Yb:YAG controlando a presença de defeitos por meio da acumulação de calor. Mostramos como *annealing* térmico produzido pelo laser pode fortemente reduzir a concentração de defeitos e o estresse compressivo da rede, resultando numa redução efetiva de 50% das perdas na propagação e modos mais estendidos e simétricos. Experimentos de micro-luminescência e micro-Raman foram utilizados para elucidar a aplicação potencial dos guias de ondas obtidos, como fontes lasers integradas bem como para possibilitar o entendimento das mudanças ocorridas nos guias de ondas.

Palavras-Chave: Óptica. Materiais fotônicos. Switching de cor. Guia de ondas. Excitação anti-Stokes. Laser de femtosegundo.

Abstract

In this work we investigate how to control the optical and mechanical properties of photonic materials. Firstly we investigated the highly efficient 480 and 800 nm upconversion emissions from $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped water-free low silica calcium aluminosilicate and tellurite glasses under resonant (976 nm) and anti-Stokes (1064 nm) excitations. As a result of these efficient upconversion processes, luminescent switches with the pump intensity and temperature (the latter under anti-Stokes excitation) have been observed. These switches were explained and discussed using rate equations analysis and saturation effects. Fitting the experimental data point provided the value of the energy transfer parameter related to the ${}^2\text{F}_{5/2}$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$, ${}^1\text{G}_4$ transition. This switching mechanism could be used in the development of sensors and networks for optical processing and optical communications. Following the study of optical control of mechanical and optical proprieties, we investigated how to use femtosecond laser to write waveguides in Nd^{3+} doped YAG ceramics by multiple inscriptions of filaments, and if they are resistant to annealing temperatures. We studied two types of structures: “double-filament” and “square-filament” in Nd:YAG samples. We also reported, for the first time to our knowledge, on the fabrication of channel-buried optical waveguides in a Nd:YVO₄ crystal by femtosecond laser inscription showing both TM and TE confinements. The optical waveguides obtained in this material emerge as promising candidates for highly efficient self-Raman integrated laser sources. And finalizing, we show the improvement of ultrafast laser written optical waveguides in Yb:YAG ceramics by tailoring the presence of heat accumulation effects. We showed how laser annealing can strongly reduce the concentration of defects and also reduce compressive estresse, leading to an effective 50% reduction in the propagation losses and to more extended and symmetric propagation modes. Micro-luminescence and micro-Raman imaging experiments have been carried out to elucidate the potential application of the obtained waveguides as integrated laser sources as well as to elucidate the waveguiding mechanisms.

Keywords: Optic. Photonics Materials. Color switching. Waveguides. Anti-Stokes excitation. Femtosecond laser.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Tabela periódica mostrando a posição dos elementos terras-raras (em azul).....	22
Figura 2.2: Níveis de energia do nível 4f dos íons trivalentes de terras-raras em LaCl_3 [41].	25
Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} num vidro fosfato QX/Yb [47]. A seta para cima representa a excitação, e para baixo e pontilhada indica a emissão.....	28
Figura 2.4: Esquema de excitação e emissão eletrônica. Em (a) é mostrada uma fonte de bombeio (laser) excitando o átomo até um nível excitado, seguido por um decaimento não radiativo e a posterior emissão de um fóton. Em (b) vê-se um íon doador sendo excitado e transferindo sua energia para um íon aceitador.	39
Figura 2.5: Esquema de um sistema íon doador + aceitador. As bolas pequenas representam os elétrons, e as grandes os seus respectivos íons.	42
Figura 2.6: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fluorescência.	47
Figura 2.7: Espectro de transmissão do vidro LSCAS não dopado [96].	47
Figura 2.8: (a) Espectro de absorbância óptica do vidro LSCAS co-dopado com 2,0 peso% de Yb_2O_3 e 2,5 peso% de Tm_2O_3	48
Figura 2.9: Diagrama simplificado dos níveis de energia do Yb^{3+} e Tm^{3+} . As setas cheias e para cima indicam excitação, as setas cheias para baixo indicam emissão. As linhas onduladas para baixo se referem a transições não radiativas, e as setas para cima e para baixo pontilhadas estão associadas aos processos de RC.....	48
Figura 2.10: Espectro de luminescência para uma alta potência de excitação (240 mW) para as amostras LSCAS dopadas com 2,0 peso% de Yb_2O_3 e co-dopada com (a) 0,5, (b) 1,5, e (c) 2,5 peso% de Tm_2O_3 , excitadas ressonantemente (976 nm).	49
Figura 2.11: Gráfico log-log das emissões em 480, 650 e 800 nm como função da potência de bombeio para a amostra LSCAS dopada com 2,0 peso% de Yb^{3+} e 0,5 peso% de Tm^{3+} [98], excitada ressonantemente (976 nm).	51
Figura 2.12: Transmitância ($T=P_{\text{saída}}/P_{\text{incidente}}$) em 976 nm e tempo de vida do nível $^3\text{H}_4$ (800 nm) como função da potência de excitação em 976 nm, para a amostra LSCAS dopada com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} [98]. As linhas são apenas guias para os olhos.	52
Figura 2.13: Decaimento da luminescência do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} na amostra com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} , para baixa (52 mW) e alta (450 mW) potência, excitada ressonantemente (976 nm).....	53
Figura 2.14: Decaimento linearizado da luminescência do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} na amostra com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} , para baixa (52 mW) e alta (450 mW) potência, excitada ressonantemente (976 nm).	53
Figura 2.15: Tempo de vida do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração em peso % de túlio, para baixa potência de excitação (52 mW), sob excitação ressonante (976 nm).....	54
Figura 2.16: Tempo de vida do nível $^1\text{G}_4$ (480 nm) do Tm^{3+} em função da concentração de íons de túlio na amostra LSCAS, sob excitação ressonante (976 nm). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.	55
Figura 2.17: Espectros de emissão devido a CAE medido para excitações em 976 nm, e diferentes intensidades de bombeio na amostra LSCAS-1.....	56
Figura 2.18: Dependência da razão de emissão da CAE (a) ($r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$) e (b) $1/r$ em função da intensidade e potência de excitação para diversas concentrações de túlio e 2 peso% de Yb^{3+} na amostra LSCAS, sob excitação ressonante (976 nm). Nessas medidas, a potência de excitação de 1mW corresponde a 0,526 kW/cm ² . As linhas pontilhadas são ajustes teóricos realizados com a equação (2.39) que será mostrada na subseção 2.14.....	57
Figura 2.19: ($d(r - 1)/dI$) em função da intensidade de excitação para a amostra LSCAS com 2 peso% de Yb^{3+} e diferentes concentrações de Tm^{3+} , sob excitação ressonante (976 nm).	58
Figura 2.20: Dependência da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras TL-2 e TL-3, sob excitação ressonante (976 nm). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.....	63
Figura 2.21: Derivada da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras TL-2 e TL-3, sob excitação ressonante (976 nm).	64

Figura 2.22: Dependência da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras LSCAS-1 (2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+}) e TL-3 (3,0 peso % de Yb^{3+} e 0,1 peso % de Tm^{3+}), sob excitação ressonante (976 nm). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.	66
Figura 2.23: Gráfico do logaritmo da intensidade versus o logaritmo do fluxo de potência para o nível 1, 2 e 3 do Tm^{3+} baseado na Figura 2.9, correspondendo as emissões em 1800, 800 e 480 nm, respectivamente. Resultado numérico obtido a partir das equações (2.25)-(2.30).	68
Figura 2.24: Razão das intensidades dos níveis 1, 2 e 3 do Tm^{3+} baseado na Figura 2.9, correspondendo as emissões em 1800, 800 e 480 nm respectivamente, versus o fluxo de potência. Resultado numérico obtido a partir das equações (2.25)-(2.30).	69
Figura 3.1: Esquema de excitação tipo (a) Stokes, onde fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons) e (b) anti-Stokes, na qual fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons).	77
Figura 3.2: Diagrama simplificado de níveis de energia do $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm	83
Figura 3.3: Espectro de luminescência para a amostra LSCAS-1 sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm e potência de excitação de 2,56 W, em temperatura ambiente ($T = 23^\circ \text{C}$).	83
Figura 3.4: Espectro de luminescência para a amostra LSCAS-1 sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm para (a) baixa (0,11 W) e alta (2,56 W) potências de excitação e em temperatura ambiente ($T = 23^\circ \text{C}$), e (b) para baixa (23°C) e alta (304°C) temperaturas para uma potência de excitação fixa de 0,214 W.	86
Figura 3.5: (a) Razão das áreas integradas das emissões em 800 e 480 nm $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação/intensidade para a amostra LSCAS-1 em temperatura ambiente (23°C) e sob excitação em 1,064 μm ; a linha sólida é o ajuste teórico usando a equação (3.10). (b) Ampliação da região mais sensível de r e da derivada dr/dP_{exc} versus a potência de excitação.	87
Figura 3.6: Razão das áreas integradas das emissões em 800 e 480 nm, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, em função da potência de excitação, para as amostras LSCAS-3 e LSCAS-5, para uma potência de excitação de 0,214 W. Dados em temperatura ambiente (23°C) e $\lambda_{exc} = 1,064 \mu\text{m}$	89
Figura 3.7: <i>Lado esquerdo</i> : Razão das áreas integradas das emissões por CAE em 800 e 480 nm, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ versus a temperatura (T) da amostra, para uma potência de excitação fixada em 0,214 W e bombeio em 1,064 μm . A linha vermelha é o ajuste teórico obtido a partir da equação (3.11). <i>Lado direito</i> : Derivada (dr/dT) da razão r em relação a temperatura em função da temperatura, obtido a partir da curva do ajuste teórico. A amostra usada aqui foi a LSCAS-1.	90
Figura 3.8: Razão das áreas integradas $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da temperatura (T) para a amostra LSCAS-1, para uma potência de excitação fixa em 0,213 W e $\lambda_{exc} = 1,064 \mu\text{m}$. Resultados aumentando e diminuindo a temperatura são apresentados.	93
Figura 3.9: Razão das áreas integradas $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da temperatura (T), para uma potência de excitação fixa em 0,219 W e bombeio em 1,064 μm , para as amostras LSCAS-1, LSCAS-3 e LSCAS-5.	94
Figura 3.10: Espectros típicos de luminescência para a amostra TL-3 sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm , para baixa (0,043 W) e alta (0,402 W) potência de excitação em temperatura ambiente ($T = 23^\circ \text{C}$).	95
Figura 3.11: (a) Razão das áreas integradas $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras TL-2 e TL-3 em função da potência de excitação. (b) Derivada de r em relação à P_{exc} em função da potência de excitação (dr/dP_{exc}). O comprimento de onda de excitação foi igual a 1064 nm.	96
Figura 3.12: a) Razão das áreas integradas, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras LSCAS-1 e TL-3 em função da potência de excitação, em temperatura ambiente ($T = 23^\circ \text{C}$). (b) Derivada (dr/dP_{exc}) de r em função da potência de excitação. Excitação em 1064 nm.	97
Figura 3.13: (a) Razão das áreas integradas, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras LSCAS-1 e TL-3 em função da temperatura, para uma potência de excitação de 214 mW fixa. (b) Derivada (dr/dP_{exc}) da razão r em função da potência de excitação. O comprimento de onda de excitação usado foi de 1064 nm.	99
Figura 4.1: Esquema de um laser interagindo com material semiconductor. Após a absorção de um ou dois fótons o elétron é levado da banda de valência para a banda de condução. Outro processo que é mostrado é quando há a absorção de multifótons e o material é ionizado. As setas para cima correspondem aos fótons absorvidos. As setas onduladas e para baixo representam a relaxação do estado excitado.	103

Figura 4.2: Escala temporal de vários processos secundários que ocorrem após a excitação laser [121].	103
Figura 4.3: Diagrama simplificado das principais emissões do íon Nd^{3+}	107
Figura 4.4: Esquema do aparato experimental da técnica DLW usada para a fabricação dos filamentos.	111
Figura 4.5: (a) Micrografia óptica da seção transversal do guia de ondas. Distribuição de campo-próximo dos modos obtidos em 632,8 nm com polarização (b) paralela e (b) perpendicular aos filamentos. A barra de escala é de 15 μm para as três figuras. A localização dos filamentos fabricados é sistematicamente indicada por linhas pontilhadas.	112
Figura 4.6: (a) Espectro de μ -luminescência obtido de uma região não irradiada, de guia de ondas e de um filamento no Nd:YVO_4 referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. (b) Distribuição espacial da intensidade de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. (c) Mapa espacial do deslocamento do pico de intensidade da banda de emissão em ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. As barras de escalas em todos os casos são de 15 μm	113
Figura 4.7: (a) Detalhes do espectro de μ -Raman obtido na região não irradiada, no guia de ondas e no filamento do Nd:YVO_4 . (b) Distribuição espacial da intensidade Raman. (c) Mapa espacial do deslocamento do pico Raman em 888 cm^{-1} . A barra de escala em todos os casos é de 15 μm	115
Figura 4.8: (a) Micrografia de transmissão óptica de um guia de ondas fabricado na amostra Nd:cYAG com os filamentos distanciados de 30 μm um do outro. (b) Distribuição de campo próximo do modo fundamental em 632,8 nm correspondente a estrutura mostrada na parte (a). (c) Imagem de SNOM da região de guia mostrada na parte (a). (d) Distribuição de campo próximo para o guia de ondas com filamentos distanciados de 15 μm um do outro. Em todos os casos as linhas brancas pontilhadas indicam a posição dos filamentos e as barras de escala têm tamanho de 20 μm	116
Figura 4.9: (a) Espectros de emissão correspondente a transição laser ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} de uma área não irradiada pelo laser de femtosegundo, de uma região de guia e em um dos filamentos. (b), (c) e (d) é a dependência espacial da intensidade de luminescência, do deslocamento espectral induzido e do alargamento espectral gerado na emissão relacionada à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} no material estudado, respectivamente. A barra de escala em todos os casos é de 20 μm	118
Figura 4.10: (a) Variação da razão entre o tamanho do modo no guia na direção vertical e horizontal para diferentes temperaturas, para os guias de filamento-duplo e filamento-quadrado. As imagens (fotos) colocadas dentro do gráfico correspondem aos modos do guia na temperatura ambiente (em torno de 22°C) e em 1500°C . As linhas pontilhadas correspondem à localização dos filamentos. (b), (c) e (d) correspondem a dependência espacial da intensidade de luminescência, do deslocamento e alargamento espectral da linha de emissão referente à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} para o guia filamento-quadrado após o processo de aquecimento de 22°C até 1500°C por quatro horas, respectivamente. A separação entre os filamentos é de 30 μm , e a barra de escala em todos os casos é de 20 μm . As linhas conectando os pontos experimentais são apenas guias para os olhos.	119
Figura 5.1: Esquema do aparato experimental utilizado na fabricação dos filamentos, tanto para o caso térmico como o não-térmico.	128
Figura 5.2: (Acima) Microscopia óptica da seção transversal do guia mostrando os filamentos fabricados usando um laser de femtosegundo a uma taxa de repetição de 1 e 500 kHz. (Abaixo) Modos correspondentes obtidos nos guias para uma fonte laser operando em 632 nm para cada estrutura. As perdas na propagação para cada caso estão indicadas abaixo dos modos.	133
Figura 5.3: (Em cima) Espectro de emissão típico de micro-luminescência obtido num microscópio confocal. (Em baixo) Detalhe de um espectro de micro-luminescência obtido quando uma fonte de excitação em 920 nm é focalizada numa região não irradiada pelo laser de femtosegundo, num filamento e numa região de guia de ondas (isto é, entre os filamentos). Os resultados correspondem aquele obtido para o guia de ondas fabricado em 1 kHz com uma energia do pulso igual a 600 nJ.	135
Figura 5.4: Variação espacial da razão entre a intensidade da emissão dos íons de itérbio em 10250 e 10325 cm^{-1} nos três tipos de guias de ondas que estamos estudando nesta seção. A barra de escala em todas as figuras é de 20 μm	136
Figura 5.5: Variação espacial da posição espectral da linha de zero-fônon do itérbio nos três guias estudados nesta seção. As barras de escalas são em todos os casos iguais a 20 μm	138

Figura 5.6: (*Em cima*) Espectro Raman obtido em quatro regiões do material: Numa região do guia de ondas, do ápice, do filamento e de uma não irradiada. (*Em baixo*) Imagens Raman mostrando o mapa 2D do deslocamento induzido no modo Raman A_{1g} em 371 cm^{-1} . As barras de escalas em todos os casos são iguais a $20\text{ }\mu\text{m}$ 140

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Número atômico dos elementos terras-raras, bem como as principais fontes de obtenções deles na natureza.....	23
Tabela 2.2: Elemento químico, número atômico, configuração eletrônica neutra e trivalente, e raio iônico para os lantanídeos. {Xe} corresponde à configuração eletrônica do xenônio, que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$	24
Tabela 2.3: Tabela mostrando a comparação entre vários modelos para as taxas de TE no caso não ressonante.....	33
Tabela 2.4: Descrição das quantidades de Tm_2O_3 em peso % utilizadas nas amostras de LSCAS com 2,0 peso % de Yb_2O_3	45
Tabela 2.5: Descrição das quantidades de Yb_2O_3 em peso %, nas amostras de TL com 0,1 peso % de Tm_2O_3	46
Tabela 2.6: Tempo de vida do nível 1G_4 (480 nm) do túlio para várias concentrações.....	55
Tabela 2.7: Parâmetros usados na equação (2.39) bem como os valores usados no ajuste com os dados experimentais.....	62
Tabela 2.8: $Cd3$ obtido a partir do ajuste com a equação (2.39) e os dados experimentais.....	62
Tabela 2.9: Valores usados nas simulações numéricas para obter os gráficos da Figura 2.23 e da Figura 2.24.....	67
Tabela 3.1: Resultados para as amostras TL-2 e TL-3 obtidos a partir de ajustes teóricos usando a equação (3.10).....	96

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição
h	Constante de Planck
k	Constante de Boltzmann
$\hbar = h/2\pi$	-
ε	Permissividade elétrica do meio
$c = 3,0 \times 10^8$ m/s	Velocidade da luz no vácuo
m_e	Massa do elétron
e	Carga do elétron
ν	Frequência da onda eletromagnética
$\omega = 2\pi\nu$	Frequência angular
ω_c	Cintura do feixe de excitação
λ	Comprimento de onda
n	Índice de refração
τ	Tempo de vida de nível atômico
W	Taxa de transição radiativa ou não radiativa
E	Energia de certo nível atômico
S_1 e S_2	Parâmetros de acoplamento elétron-fônon
n_i	População de nível atômico
I_{exc}	Intensidade de excitação
I_i	Intensidade de emissão de nível atômico
I_S	Intensidade de saturação de nível atômico
α_a	Coeficiente de absorção de material
A	Absorbância
σ	Seção de choque de nível atômico
t	Tempo
T	Temperatura
η	Eficiência quântica de fluorescência
Q	Concentração de íons dopantes numa matriz
Φ	Fluxo de potência
P_{exc}	Potência de excitação
γ_i	Parâmetro associado à relaxação cruzada
C_{ai}	Parâmetro associado à transferência de energia do íon doador para o aceitador
β_{i0}	Razão de ramificação da transição $i \rightarrow 0$
N_{Yb}	Concentração de íons de Yb^{3+}
N_{Tm}	Concentração de íons de Tm^{3+}

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	18
2	SWITCHING DE COR COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO NOS VIDROS LSCAS E TL CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ SOB EXCITAÇÃO RESSONANTE EM 976 NM.....	21
2.1	Os íons terras-raras	22
2.2	Propriedades espectroscópicas	26
2.3	Sistemas dopados com Yb^{3+}	28
2.4	Sistemas dopados com Tm^{3+}	29
2.5	Sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$	30
2.6	Transições radiativas	30
2.7	Transições não radiativas.....	31
2.8	Técnicas experimentais de caracterização óptica	33
2.8.1	Medidas de tempo de vida.....	34
2.8.2	Medidas de absorção óptica	35
2.8.3	Medidas de luminescências.....	37
2.8.4	Possíveis reduções (quenching) da fluorescência devido à concentração.	38
2.9	Transferência de energia entre íons	39
2.10	Transferência de energia ressonante.....	41
2.11	Matrizes vítreas	43
2.12	Amostras e aparato experimental utilizado.....	45
2.12.1	Amostra LSCAS	45
2.12.2	Amostra telurito (TL).....	46
2.12.3	Medidas experimentais	46
2.13	Resultados e discussão para a amostra LSCAS	47
2.14	Equações de taxa para o sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para a amostra LSCAS	59
2.15	Resultados e discussão para a amostra TL.....	63
2.16	Comparação entre a amostra LSCAS e TL.....	65
2.17	Análise teórica da razão r de emissão	66

2.17.1	Discussão da relação entre a intensidade de emissão de um nível emissor com o número de fótons participantes no processo	70
2.18	Conclusões	73
3	SWITCHING DE COR COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO E TEMPERATURA NOS VIDROS LSCAS E TL CO-DOPADOS COM Yb³⁺/Tm³⁺ SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES EM 1064 NM	76
3.1	Transferência de energia não ressonante	76
3.1.1	Transferência de energia não radiativa com muitos passos (multistep process)	79
3.1.2	Análise da transferência de energia via decaimento da luminescência	80
3.2	Excitação anti-Stokes.....	81
3.3	Experimento e amostras utilizadas	84
3.4	Resultados e discussão para a amostra LSCAS	85
3.4.1	Switching de cor com a potência/intensidade de excitação em 1064 nm .	87
3.4.2	Switching de cor com a temperatura da amostra.....	90
3.5	Resultados e discussão para as amostras de vidros Teluritos (TL).....	95
3.5.1	Switching de cor com a potência de excitação nos vidros TL.....	95
3.5.2	Switching de cor com a temperatura nos vidros TL	97
3.6	Comparação do switching de cor com a temperatura e intensidade obtidos para as amostras LSCAS e TL	97
3.7	Conclusões	99
4	GUIAS DE ONDAS FABRICADOS COM LASER DE FEMTOSEGUNDO EM CERÂMICA Nd:YAG E CRISTAL Nd:YVO₄.....	101
4.1	Considerações teóricas	101
4.1.1	Entendendo como ocorre a interação da luz com a matéria.....	102
4.2	Sistemas dopados com Nd³⁺	107
4.3	Amostras utilizadas.....	108
4.3.1	Amostra Nd:YVO ₄	108

4.3.2	Amostra Nd:cYAG.....	108
4.4	A técnica DLW e sua importância nos materiais estudados.....	108
4.5	Aparato experimental e descrição do experimento (amostra Nd:YVO₄)	110
4.6	Aparato experimental e descrição do experimento (amostra Nd:cYAG)	111
4.7	Resultados e discussão para a amostra Nd:YVO₄	112
4.8	Resultados e discussão para a amostra Nd:cYAG.....	116
4.9	Conclusões	121
5	GUIAS DE ONDAS FABRICADOS COM ALTA E BAIXA TAXA DE REPETIÇÃO EM CERÂMICA DE Yb:YAG.....	122
5.1	Considerações teóricas	122
5.1.1	Revisão bibliográfica e vantagens de se usar a técnica DLW	122
5.1.2	Influência da taxa de repetição do laser sobre propriedades do guia de ondas	123
5.1.3	Vantagens de se usar íons de Yb ³⁺ na rede cYAG	126
5.2	Amostra, aparato experimental utilizado e descrição do experimento...	127
5.2.1	Fabricação dos filamentos	127
5.2.2	Determinação das propriedades ópticas.....	130
5.2.3	Experimentos de micro-luminescência e micro-Raman.....	131
5.3	Resultados e discussão	132
5.3.1	Propriedades de propagação do guia.....	132
5.3.2	Propriedades de fluorescência.....	134
5.3.3	Medidas Raman	140
5.4	Conclusões	142
6	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS GERAIS.....	143
	REFERÊNCIAS	146
	ARTIGOS PUBLICADOS	156

1 INTRODUÇÃO GERAL

A luz sempre fascinou a humanidade, mas foram necessários centenas de anos para chegarmos a sua compreensão. Somente por volta do ano de 1900, com o surgimento da mecânica quântica e do conceito dos quanta de luz, desenvolvido por Albert Einstein [2], é que alcançamos tal feito. Após o seu entendimento tivemos um grande crescimento no desenvolvimento de dispositivos que utilizam a luz: sensores, fibras ópticas para transmissão de dados, lasers, dentre outros [3-6].

Com o entendimento quântico da matéria ficou claro que quando um elétron muda de um estado de maior energia para um de menor energia, ele pode liberar a energia excedente em forma de luz por meio da emissão de fótons. O controle sobre como os átomos emitem luz é um tema de grande interesse na Física, em particular quando se fala de elementos terras-raras, os quais mantêm suas propriedades de fluorescência praticamente inalteradas quando incorporados a matrizes hospedeiras distintas [7-9]. Um estudo de tal controle será apresentado na seção¹ 2, onde mostraremos um *switching* dos comprimentos de onda de luminescência em 480 e 800 nm do Tm^{3+} com a intensidade de excitação, em amostras vítreas LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*) e TL (telurito) co-dopadas com Yb^{3+}/Tm^{3+} sob excitação ressonante em 976 nm. Complementando esse *switching* de cor, com base em estudos recentes que mostraram aumento das emissões por conversão ascendente de energia [10, 11] e da emissão laser [12] de íons aceitadores de sistemas co-dopados com Yb^{3+} sob excitação anti-Stokes em 1064 nm, na seção 3 apresentaremos um *switching* de cor com a temperatura da amostra, em materiais vítreos (LSCAS e TL) também co-dopados com Yb^{3+}/Tm^{3+} .

No ano de 1916 Einstein introduziu o conceito de transições quânticas: absorção, emissão espontânea e estimulada de luz, mas somente 36 anos após seus estudos, por volta de 1952, é que suas idéias foram usadas de forma prática para construir o MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), que foi o precursor do

¹ Nesta tese estamos seguindo as novas regras da ABNT, logo, alertamos ao leitor para o fato de que o termo “seção” usado aqui é o que comumente em teses era chamado de “capítulo”.

laser. Por volta do ano de 1960 T. Maiman construiu o primeiro laser, e os anos seguintes foram marcados por uma grande revolução no campo da óptica.

Entre a década de 60 e 80 tivemos o desenvolvimento de uma grande variedade de lasers, que continua ainda hoje por meio da busca de sistemas cada vez menores, mais potentes, com pulsos temporalmente mais curtos, etc. A busca pela redução da largura temporal dos lasers pulsados possibilitou a construção de lasers de pico e femtosegundo [13-15]. A tecnologia laser entrou no regime abaixo de picosegundo por volta da década de 70 [16-18]. Com o surgimento dos lasers de femtosegundo tivemos também uma explosão na quantidade de aplicações, desde o desenvolvimento de componentes fotônicos à medicina cirúrgica [19-24]. Na verdade, a abrangência de uso dos lasers de pulsos ultra-curtos é incalculável. Eles de fato estão sendo usados nas mais diversas áreas: indústrias de micro-mecânica (*Micro-machining*), em reações químicas (*Femtochemistry*), imagens médicas para diagnósticos (*Medical imaging*) e tratamento (*Photodynamic Therapy*) de doenças, e até mesmo para gerar pulsos mais curtos (atosegundos) [25-27]. Fontes de femtosegundos têm também sido usadas como ferramentas de corte de precisão [28] e mais recentemente para modificar controladamente o índice de refração de materiais com intuito de fazer guias de ondas [29, 30]. Por exemplo, D. Jaque e colaboradores já mostraram a obtenção de tais estruturas em diversos materiais [20, 30, 31]. Nas seções 4 e 5 fizemos uso da técnica DLW (*Direct Laser Writing*) para fabricar guias de ondas no cristal laser de Nd:YVO₄ e nas cerâmicas lasers de Nd:YAG e Yb:YAG. Na seção 4 mostraremos a obtenção inédita de guias de ondas em Nd:YVO₄. Esse cristal é de particular interesse porque possui fortes emissões Raman e pode ser utilizado no desenvolvimento de lasers de auto-Raman [32]. Adicionalmente, explorando a facilidade e a versatilidade da técnica DLW, mostraremos como construir guias termicamente resistentes em cerâmicas de Nd:YAG. Iremos comparar dois tipos de estruturas, uma denominada “filamento-duplo” e a outra “filamento-quadrado”, onde será mostrado que esta última é termicamente estável.

Como já comentamos anteriormente, a aplicação do laser de femtosegundo é crescente a cada dia, e sua total fenomenologia é ainda desconhecida. Entender como este tipo de laser interage com a matéria é ainda hoje objeto de intensa investigação em diversas áreas da ciência, mas já se sabe um pouco como o acúmulo de calor (regime térmico) a partir da presença de tais pulsos pode afetar as propriedades finais da matéria [20]. O objetivo da seção 5 é apresentar a construção de guias de ondas em dois

regimes: térmico e não-térmico. Para isso guias de ondas foram fabricados com lasers de femtosegundos com taxas de repetição alta (regime térmico) e baixa (regime não-térmico), e as propriedades do modo propagado e as perdas foram quantificadas por meio de experimentos de micro-luminescência e micro-Raman, os quais têm demonstrados serem grandes ferramentas quando se pretende determinar mudanças estruturais ocorridas em escalas nanométricas e micrométricas [33-36].

2 SWITCHING DE COR COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO NOS VIDROS LSCAS E TL CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ SOB EXCITAÇÃO RESSONANTE EM 976 NM

Como é conhecido a interação da luz com a matéria produz uma variedade de efeitos muito úteis dos quais emergem diversas aplicações. Um desses efeitos é a conversão não linear de frequência que pode ser obtida por meio da conversão ascendente de energia (CAE), bem como de outras formas. Diversas aplicações emergem neste campo desde o desenvolvimento de chaveadores ópticos à construção de computadores digitais que utilizem circuitos ópticos ao invés de eletrônicos. Os chaveadores ópticos, usualmente baseados em processos não lineares, são de particular interesse para o desenvolvimento de redes ópticas [37]. Aqui nesta seção trataremos da CAE para amostras vítreas co-dopadas com Yb^{3+} e Tm^{3+} .

O principal fato desta seção é mostrar que podemos controlar as emissões em 480 e 800 nm do íon de túlio simplesmente por meio da potência de excitação, em sistemas vítreos co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ quando excitados em 976 nm. Iremos dedicar especial atenção para a razão entre estas duas últimas emissões citadas, fato nunca antes explorado, até onde temos conhecimento. Também será discutido por meio do uso de equações de taxa o comportamento experimental observado, além de ser feito uma discussão do comportamento da dependência da intensidade de emissão dos níveis do Tm^{3+} , com o número de fótons participantes no processo de excitação dos níveis.

Para melhor entendimento dos resultados será inicialmente feita uma discussão dos íons terras-raras (TRs), de suas propriedades espectroscópicas e dos possíveis processos de excitações/transições que podem ocorrer em sistemas co-dopados com íons TRs. Após isto apresentaremos as técnicas experimentais para a caracterização óptica, as matrizes vítreas utilizadas e o aparato experimental usado em nossos estudos e por fim, os resultados e a discussão.

2.1 Os íons terras-raras

Apesar do nome “terra-rara”, eles não são raros, na verdade, estão distribuídos por toda a Terra. Contudo, poucos minerais possuem quantidades suficientes deles para permitir a exploração comercial. Dentre os terras-raras o mais abundante é o cério (Ce). Os TRs recebem este nome porque por volta do século XVIII, os óxidos de metais recebiam o nome de “terra”, pois os cientistas da época achavam que tais elementos eram simples. Os primeiros elementos terras-raras descobertos foram o ítrio (Y) e o cério. Eles foram descobertos em um mineral muito raro, daí então o nome “terra-rara”.

Segundo a convenção de IUPAC², os terras-raras são um grupo com 17 elementos químicos. Dois destes elementos são o escândio e o ítrio, e os outros 15 restantes são da família dos lantanídeos, conforme pode ser visto na Figura 2.1.

1																	2														
H																	He														
3	4															5	6	7	8	9	10										
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
11	12															13	14	15	16	17	18										
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar										
19	20	21															22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc															Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39															40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y															Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Figura 2.1: Tabela periódica mostrando a posição dos elementos terras-raras (em azul).

Os minerais mais importantes para a obtenção dos terras-raras são a monazita e a bastnasita. Na Tabela 2.1 apresentamos o número atômico e onde os TRs podem ser encontrados na natureza.

² A IUPAC, a União Internacional de Química Pura e Aplicada, é uma organização internacional e não governamental que tem por objetivo promover o avanço da química. Ela foi criada em março de 1919 em Genebra.

	Elemento químico	Número Atômico (Z)	Principais fontes de obtenção	Exemplo de mineral contendo o elemento
1.	Sc (<i>Escândio</i>)	21	Minerais de terras raras	Thortveitita (Sc,Y) ₂ Si ₂ O ₇
2.	Y (<i>Ítrio</i>)	39	Minerais de terras raras	Bastnasita Ítrica YCO ₃ F
3.	La (<i>Lantânio</i>)	57	Monazita	Monazita - (La,Ce,Nd)PO ₄
4.	Ce (<i>Cério</i>)	58	Monazita	Monazita - (La,Ce,Nd)PO ₄
5.	Pr (<i>Praseodímio</i>)	59	Monazita	Kozoita - (Nd,La, Sm,Pr)(CO ₃)(OH)
6.	Nd (<i>Neodímio</i>)	60	Monazita	Parisita - Ca(Nd,Ce, La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂
7.	Pm (<i>Promécio</i>)	61	Não encontrado na natureza	
8.	Sm (<i>Samário</i>)	62	Monazita	Françoisita - (Nd,Y,Sm,Ce)(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ O(OH)· ₆ (H ₂ O)
9.	Eu (<i>Európio</i>)	63	Bastnasita	Bastnasita - (Ce, La)CO ₃ F
10.	Gd (<i>Gadolínio</i>)	64	Bastnasita	Churchita - (Dy,Sm, Gd,Nd)(PO ₄) ₂ · ₂ (H ₂ O)
11.	Tb (<i>Térbio</i>)	65	Monazita	Bastnasita - (Ce, La)CO ₃ F
12.	Dy (<i>Disprósio</i>)	66	Bastnasita	Agardita - (Dy,La,Ca)Cu ₆ (AsO ₄) ₃ (OH) ₆ · ₃ (H ₂ O)
13.	Ho (<i>Hólmio</i>)	67	Bastnasita	Bastnasita - (Ce, La)CO ₃ F
14.	Er (<i>Érbio</i>)	68	Bastnasita	Yftisita - (Y,Dy,Er) ₄ (Ti,Sn)O(SiO ₄) ₂ (F,OH) ₆
15.	Tm (<i>Túlio</i>)	69	Bastnasita	Bastnasita - (Ce, La)CO ₃ F
16.	Yb (<i>Ítérbio</i>)	70	Monazita	Xenotima (Yb) - YbPO ₄
17.	Lu (<i>Lutécio</i>)	71	Monazita	Monazita - (La,Ce,Nd)PO ₄

Tabela 2.1: Número atômico dos elementos terras-raras, bem como as principais fontes de obtenções deles na natureza.

Uma importante propriedade dos terras-raras é o fato de que as propriedades ópticas da camada 4f são praticamente independentes da matriz hospedeira. Isto ocorre por causa da contração lantanídica, que faz com que as camadas 5s e 5p, que são mais externas, blindem a camada 4f. Outro fato decorrente desta contração é que o raio atômico diminui a medida em que o número atômico aumenta, conforme pode ser visto na Tabela 2.2, onde demos destaque aos íons de Yb e Tm, que serão objetos de investigação nesta seção. Este efeito foi descoberto por M. G. Mayer [38] que encontrou que tanto a energia quanto a extensão espacial das funções de onda do nível 4f caíam rapidamente no começo da série lantanídica. Um exemplo disto é que a função de onda da camada 4f do lantânio (La) está localizada numa região fora daquela correspondente à distribuição dos níveis do xenônio. No caso do neodímio, por exemplo, existe uma contração tão grande na função de onda que o máximo da função está localizada mais internamente que aquelas dos níveis 5s e 5p. Este fenômeno ocorre porque os elétrons da camada 4f possuem uma blindagem fraca, o que faz com que sofram uma maior

atração pela carga nuclear do que os outros níveis à medida que avançamos dentro da série dos lantanídeos.

	Elemento químico	Z	Configuração eletrônica neutra	Raio Iônico TR ³⁺ [39]	Raio Iônico TR ³⁺ [40]	TR ³⁺
1.	La (<i>Lantânio</i>)	57	{Xe} 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	1,15	1,060	4f ⁰
2.	Ce (<i>Cério</i>)	58	{Xe} 6s ² 4f ¹ 5d ¹	1,02	1,034	4f ¹
3.	Pr (<i>Praseodímio</i>)	59	{Xe} 6s ² 4f ³	1,00	1,013	4f ²
4.	Nd (<i>Neodímio</i>)	60	{Xe} 6s ² 4f ⁴	0,99	0,995	4f ³
5.	Pm (<i>Promécio</i>)	61	{Xe} 6s ² 4f ⁵	0,98	-	4f ⁴
6.	Sm (<i>Samário</i>)	62	{Xe} 6s ² 4f ⁶	0,97	0,964	4f ⁵
7.	Eu (<i>Európio</i>)	63	{Xe} 6s ² 4f ⁷	0,97	0,950	4f ⁶
8.	Gd (<i>Gadolínio</i>)	64	{Xe} 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	0,97	0,938	4f ⁷
9.	Tb (<i>Térbio</i>)	65	{Xe} 6s ² 4f ⁹	1,00	0,923	4f ⁸
10.	Dy (<i>Disprósio</i>)	66	{Xe} 6s ² 4f ¹⁰	0,99	0,908	4f ⁹
11.	Ho (<i>Hólmio</i>)	67	{Xe} 6s ² 4f ¹¹	0,97	0,894	4f ¹⁰
12.	Er (<i>Érbio</i>)	68	{Xe} 6s ² 4f ¹²	0,96	0,881	4f ¹¹
13.	Tm (<i>Túlio</i>)	69	{Xe} 6s ² 4f ¹³	0,95	0,870	4f ¹²
14.	Yb (<i>Ítérbio</i>)	70	{Xe} 6s ² 4f ¹⁴	0,94	0,930	4f ¹³
15.	Lu (<i>Lutécio</i>)	71	{Xe} 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	0,93	0,850	4f ¹⁴

Tabela 2.2: Elemento químico, número atômico, configuração eletrônica neutra e trivalente, e raio iônico para os lantanídeos. {Xe} corresponde à configuração eletrônica do xenônio, que é: 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s² 4d¹⁰ 5p⁶.

Pode-se ionizar os lantanídeos removendo elétrons das camadas 6s e 5d, e eles são encontrados em diversos tipos de íons (+2, +3, +4, etc). Mas o mais comumente usado em sólidos são os trivalentes (+3) por serem mais estáveis que os outros. Na Figura 2.2 mostramos os níveis de energia da camada 4f para diversos lantanídeos trivalentes, que foi construída de acordo com os resultados obtidos por Dieke e colaboradores [41] em cristal de LaCl₃. Uma boa discussão sobre a estrutura dos níveis dos íons TRs pode ser encontrada na referência [42].

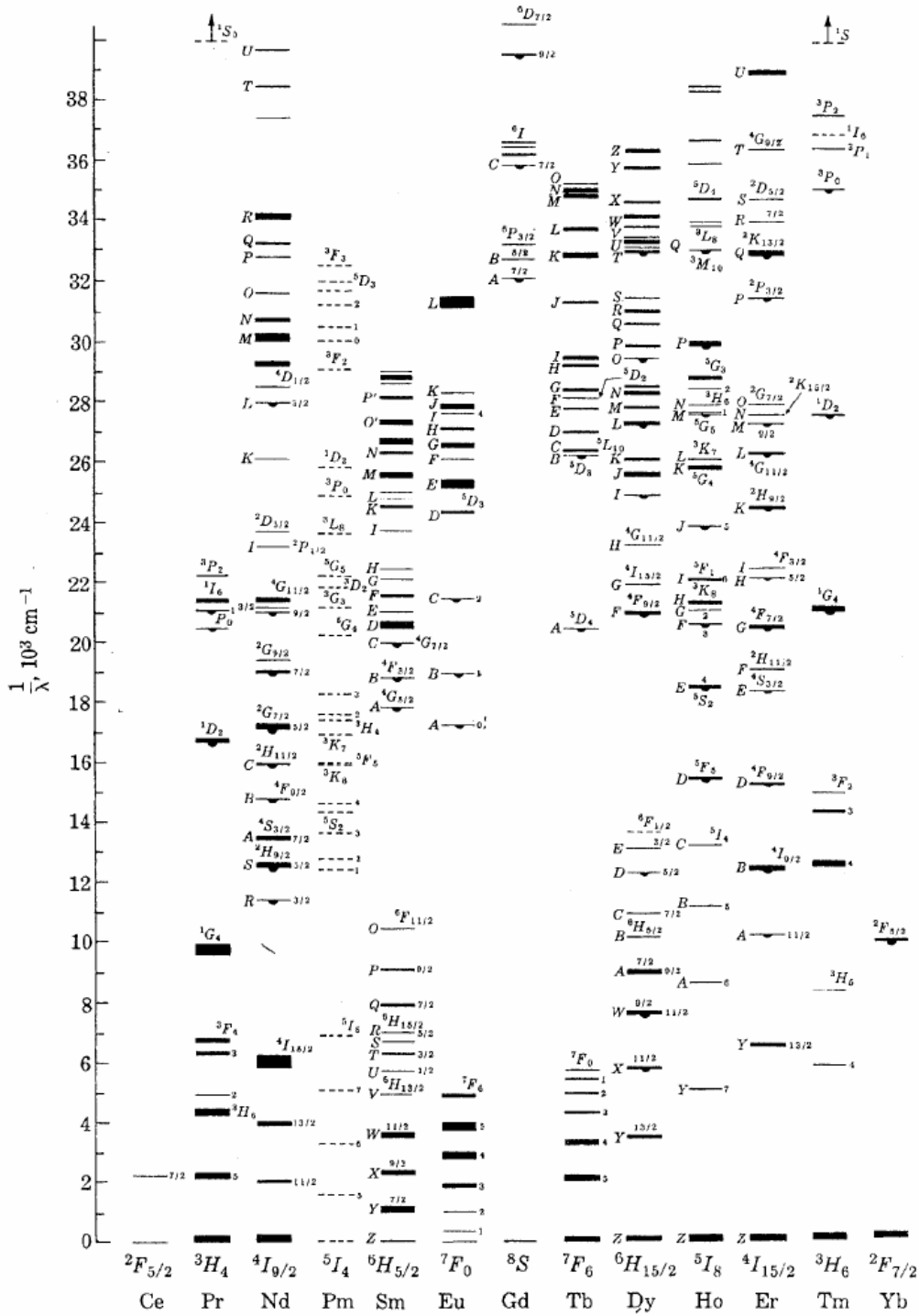


Figura 2.2: Níveis de energia do nível 4f dos íons trivalentes de terras-raras em LaCl_3 [41].

Os íons TRs apresentam inúmeras e bem definidas emissões na região do infravermelho, visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Em nosso caso, nesta seção estudaremos emissões em 480 e 800 nm. Após esta breve apresentação do que são os elementos terras-raras passaremos a estudar um pouco mais das propriedades espectroscópicas destes elementos.

2.2 *Propriedades espectroscópicas*

As propriedades espectroscópicas estão associadas às transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia do átomo. No caso dos TRs as transições podem ocorrer dentro da própria camada $4f$, bem como da camada $4f$ para o nível mais externo $5d$, o que origina as bandas $4f^{n-1}5d$ [43].

É conhecido na literatura que em matrizes amorfas a largura de linha é maior do que quando os TRs estão em cristais, isto decorre do fato de que na rede amorfa cada íon sofre a perturbação do campo a sua volta de forma particular, já no cristal, cada íon é afetado de um modo igual, devido à simetria da rede. Cada uma destas características terá uma determinada aplicação, como exemplo podemos citar que bandas de emissões largas são muito procuradas para aplicações em lasers de pulsos ultra-curtos. Além da largura de linha, outra característica dos íons TRs que é afetada pela matriz hospedeira é a seção de choque. Para uma determinada transição de certo íon TR as amplitudes das seções de choque de absorção/emissão são geralmente maiores em meios cristalinos que em meios amorfos [44]. Contudo, atenção deve ser dada não somente ao fato da matriz hospedeira ser um cristal, um vidro, uma cerâmica, etc, é preciso também considerar outras características como: a composição química da matriz hospedeira, o índice de refração, a energia máxima de fônon, dentre outros. Todos estes fatores podem influenciar fortemente as características espectroscópicas do íon TR usado como dopante.

Geralmente a transição eletrônica mais importante é por dipolo elétrico. Contudo, para os estados da camada $4f$, tal transição é proibida, a menos que haja uma mistura dos estados $4f^n$ com aqueles de paridade diferente, por exemplo, os dos estados $4f^{n-1}5d$. A proibição acontece porque a paridade é a mesma para as funções de onda dos estados inicial e final. A quebra de paridade irá acontecer se o íon terra-rara estiver num sítio cristalográfico não centro-simétrico. O que faz com que ocorra uma mistura pelos termos ímpares do campo cristalino. Quando isto acontece, os estados $4f$ já não possuem uma paridade definida, possibilitando que a transição ocorra. Neste caso, a transição recebe o nome de transição por *dipolo elétrico forçado* [45].

Quando se estuda os níveis de energia dos íons TRs só é tratado como relevante as interações entre os elétrons da camada $4f$. Isto pode ser feito porque todas as outras

camadas eletrônicas possuem simetria esférica, o que faz com que seus efeitos sobre os elementos da camada $4f$ sejam os mesmos, e assim suas contribuições para as posições relativas dos níveis de energia $4f$ são desprezíveis. Matematicamente podemos expressar o Hamiltoniano do sistema associado aos níveis de energia da camada $4f$ da seguinte forma:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i \quad (2.1)$$

Em que $N = 1, 2, \dots, 14$ é o número de elétrons da camada $4f$, $Z^* e$ é a carga blindada (efetiva) do núcleo, pois as camadas eletrônicas fechadas são desprezadas, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , S_i é o spin do elétron i , L_i é o momento angular do elétron e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.2)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial no qual o elétron está se movendo.

Na equação (2.1) o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons na camada $4f$ e o segundo termo sua interação Coulombiana com o núcleo. Vale ressaltar que foi utilizada uma carga efetiva ($Z^* e$) para o núcleo porque as interações com as camadas fechadas modificam somente a magnitude do segundo termo do Hamiltoniano, mas não a sua simetria. Devido a simetria esférica nos dois primeiros termos do Hamiltoniano, nenhuma degenerescência dentro da configuração dos elétrons da camada $4f$ é removida. Sendo assim, os dois últimos termos na equação (2.1) serão os que irão determinar a estrutura dos níveis de energia dos elétrons da camada $4f$. Estes dois últimos termos estão associados à interação Coulombiana mútua dos elétrons (H_C) e sua interação spin-órbita (H_{SO}).

A partir dos comentários anteriores, dois casos limites podem ser estudados na teoria atômica para as intensidades relativas das interações dos hamiltonianos H_C e H_{SO} . O primeiro caso é chamado de *acoplamento Russel-Saunders* e ocorre quando $H_C \gg H_{SO}$. Neste caso a interação spin-órbita é somente uma perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia. O outro caso é chamado *esquema de acoplamento j – j*, com

$H_C \ll H_{SO}$. Para os íons terras-raras temos um caso intermediário, que é $H_C \sim H_{SO}$, chamado de *acoplamento intermediário* [39].

Como foi estudado aqui, vários fatores influenciam nas propriedades espectroscópicas dos íons TRs. Na próxima subseção (2.3) passaremos a estudar estas propriedades de um modo particular, para os íons TRs de nosso interesse nesta seção 2, o Yb^{3+} e o Tm^{3+} .

2.3 Sistemas dopados com Yb^{3+}

Podemos dizer que o Yb^{3+} é o sensibilizador (doador) para outro íon TR mais estudado em nossos dias [46]. O motivo é que ele transfere energia de um modo muito eficiente para vários tipos de íons TRs. Outra grande vantagem é que ele apresenta um diagrama de níveis bastante simplificado, o mais simples dos TRs com apenas dois estados eletrônicos (com suas degenerescências) associados à camada 4f, possuindo uma separação de aproximadamente 10000 cm^{-1} , conforme esquematizado na Figura 2.3.

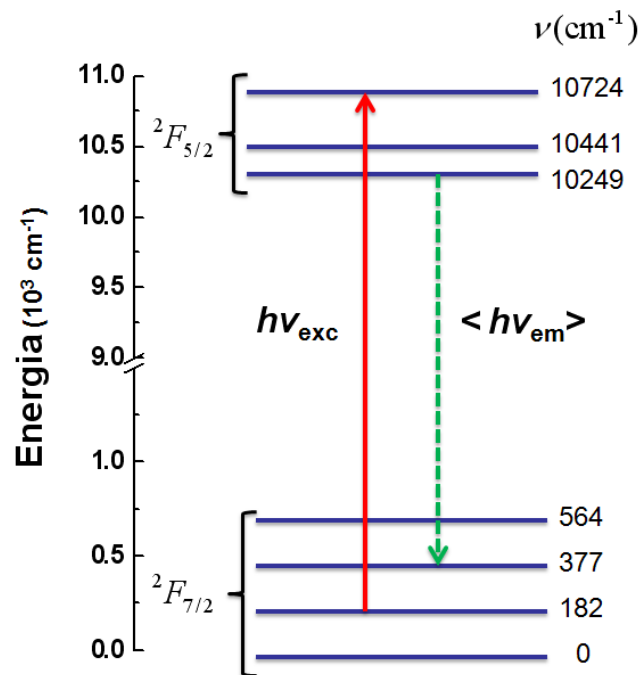


Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} num vidro fosfato QX/Yb [47]. A seta para cima representa a excitação, e para baixo e pontilhada indica a emissão.

Na Figura 2.3 a quantidade $h\nu_{exc}$ é a energia de excitação do fóton do feixe de bombeio, e $\langle h\nu_{em} \rangle$ é a energia média do fóton de emissão. Na figura vemos que existe um desdobramento eletrônico nos níveis de energia. Isto permite que o Yb^{3+} possa ser usado como um sistema laser de quase três níveis. A primeira ação laser utilizando este íon foi obtida em 1965, em uma matriz vítrea, com ação laser em 1,06 μm [48].

Devido à simples configuração eletrônica que o íon Yb^{3+} possui ele não sofre absorção de estado excitado, e os processos de relaxação cruzada são praticamente inexistentes. Logo, é esperado que apresente uma eficiência quântica de fluorescência em torno de 100%, mesmo em altas concentrações de dopantes. Além disto, o defeito quântico pequeno, que reduz a carga térmica ($\lambda_{exc}(\text{pico}) \approx 975 \text{ nm}$ e $\langle \lambda_{em} \rangle \approx 1020 \text{ nm}$), juntamente com seu espectro de absorção largo (900 a 1030 nm) têm gerado uma procura para utilizá-lo como lasers de alta potência [49], lasers sintonizáveis [50], refrigeração óptica [47], lasers de pulsos ultra-curtos [51], etc.

Como falamos antes é esperado que este íon apresente uma alta eficiência quântica. No entanto, na prática vários agentes indesejáveis reduzem esta eficiência para valores abaixo de 100% [52, 53]. Não somente isto, mas também eles podem reduzir a alta eficiência de transferência de energia (TE) deste íon para outros íons TRs. Um desses agentes indesejáveis que podemos citar é a presença de impurezas.

2.4 **Sistemas dopados com Tm^{3+}**

O íon de túlio é usualmente encontrado em sua forma eletrônica trivalente (Tm^{3+}), apresentando um grande número de níveis de energia nesta configuração. Ele desperta grande interesse para a fabricação de lasers de estado sólido por apresentar a transição ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (1,8 μm). Esta transição é importante pelo fato de apresentar uma banda de emissão larga com possibilidade de sintonia para operar entre 1,65 e 2,05 μm . Além desta transição, outras duas importantes emissões ocorrem neste íon, que são as transições ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, que gera luz no azul (480 nm), e a ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$, que gera luz em 800 nm. Outra emissão relativamente fraca ocorre em 650 nm devido a transição ${}^3\text{F}_{2,3} \rightarrow {}^3\text{H}_6$ e/ou ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$.

2.5 Sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$

Hoje em dia uma boa parte da pesquisa na área de óptica é para desenvolver fontes de luz no azul compactas para diversas aplicações, desde a sua utilização para se obter uma maior capacidade de armazenamento de dados, até a construção de impressoras com alta resolução, ou em diagnósticos médicos, dentre outras. [54].

É bem conhecido que a conversão ascendente de energia (CAE) em materiais dopados com Tm^{3+} é uma ótima forma para obter emissão no azul (480 nm). Entretanto, a melhoria deste mecanismo exige a procura por novos materiais hospedeiros para este terra-rara e uma melhor combinação de íons doadores e aceitadores.

Um dos doadores mais conhecidos é o Yb^{3+} , como já comentamos antes, que possui uma eficiente TE para diversos terras-raras, inclusive para o Tm^{3+} . É obtida uma eficiência de quase três ordens de magnitude, para emissão no azul, quando utilizado o Yb^{3+} como doador para o Tm^{3+} , do que quando este é utilizado sozinho numa matriz [46]. Para aumentar ainda mais a eficiência da emissão no azul, o efeito da temperatura quando excitado de forma anti-stokes em sistemas co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ tem sido explorado (trataremos disto na seção 3) [11], como também têm sido desenvolvido o estudo em materiais triplamente dopados. Por exemplo, um aumento de 20 vezes na emissão no azul do Tm^{3+} foi mostrado num cristal YLF triplamente dopado ($\text{Yb}^{3+}/\text{Nd}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$) em comparação para o mesmo cristal co-dopado com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ [55].

Após nossa breve descrição espectroscópica dos íons Yb^{3+} e Tm^{3+} , passaremos a tratar sobre as transições radiativas e não radiativas que podem ocorrer em sistemas ópticos.

2.6 Transições radiativas

De acordo com Einstein, a taxa de emissão espontânea, também chamada de taxa radiativa W_r , entre um estado inicial (i) e um estado final (f) para uma interação do tipo dipolo elétrico é dada por [56-58]:

$$W_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{8\pi^2\nu^2 e^2}{m_e c^3} \left[n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \right] F(if). \quad (2.3)$$

No qual ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, m_e e e correspondem a massa e a carga do elétron, respectivamente, c é a velocidade da luz no vácuo, ν é a frequência da transição, n é o índice de refração e $F(if)$ é a força de oscilador que é dada por:

$$F(if) = \frac{1}{g_i} \sum_{i,j} \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3he^2} |\langle f|D|i\rangle|^2. \quad (2.4)$$

Onde g_i é a degenerescência do nível i , h é a constante de Planck e D é o operador dipolo elétrico. Em geral, uma importante característica que se procura no estudo de um determinado estado emissor de luz é o tempo de vida radiativo τ_r , que é dado por:

$$\tau_r = \frac{1}{W_r} \quad (2.5)$$

O tempo de vida varia bastante a depender do tipo de transição, por exemplo, transições do tipo dipolo elétrico estão associadas a tempos de vida do estado excitado da ordem de 10^{-18} s. Já nossos casos de materiais dopados com terras-raras, estes tempos variam entre 10^{-6} e 10^{-3} s [59, 60]. Podemos citar ainda aqui nossa amostra LSCAS com 2 peso% de Yb^{3+} e 0,5 peso% de Tm^{3+} , que será apresentada posteriormente, a qual possui um tempo de vida radiativo do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} igual a 726 μs . Entretanto, nem toda transição para um estado de menor energia terá a emissão de fótons. Neste caso, teremos um decaimento de forma não radiativa, que é o tópico da próxima subseção.

2.7 *Transições não radiativas*

Em geral transição não radiativa estará sempre presente quando se estuda as relaxações entre os níveis de energias atômicos. Embora em certos casos a probabilidade dela ocorrer seja tão pequena que pode ser desprezada. Nesta e na próxima seção veremos que em certos casos ela pode desempenhar um papel importantíssimo.

Os processos não radiativos são dominados principalmente por decaimentos multifonônicos e transferências de energia (TE). No caso de sistemas co-dopados com Yb/Tm eles ocorrem durante a TE do itérbio para o túlio, por exemplo. Os processos não radiativos fazem com que as transições sejam mais rápidas, o que resulta em redução dos tempos de vida dos níveis de energia. Deste modo, as relaxações dos estados excitados irão, em geral, envolver uma combinação de probabilidades associadas às transições radiativas e não radiativas.

Os processos de transições que envolvem multifônons consistem em transições eletrônicas que fazem com que a matriz hospedeira receba ou ceda fônons [61, 62]. A literatura cita vários métodos para se encontrar a taxa de transição por multifônons [63-65]. Contudo, uma relação empírica bastante usada que retrata de forma aproximada a taxa de transição não radiativa (W_{nr}), para qualquer íon terra-rara, é dada por:

$$W_{nr}(\Delta E) = W_{nr}(0)e^{-\alpha\Delta E}. \quad (2.6)$$

No qual $W_{nr}(0)$ e α são parâmetros que dependem da natureza da matriz hospedeira. ΔE é a diferença de energia entre os níveis em que a transição poderá ocorrer, que é maior que a energia de um único fônion, para qualquer matriz hospedeira. A probabilidade de TE (P_{AD}) para este caso é da seguinte forma:

$$P_{AD}(\Delta E) = P_{AD}^{dd}(0)e^{-\beta\Delta E}. \quad (2.7)$$

No qual, $P_{AD}^{dd}(0)$ é a probabilidade de TE para o caso ressonante. E o coeficiente β é dado por:

$$\beta = \alpha - \frac{\ln(1+S_1/S_2)}{h\nu}. \quad (2.8)$$

Onde S_1 e S_2 são parâmetros de acoplamento elétron-fônion (Huang-Rhys). Neste tipo de processo, como as curvas de emissão e absorção não estão superpostas em energia, há a necessidade da emissão ou absorção de fônions para completar a diferença que existe entre os níveis de energia do íon doador e do aceitador.

Em 1973 Takashi Kushida [66] empregou o método de operador tensorial, e com isto desenvolveu um método alternativo para estimar a TE. Em seu modelo Kushida leva em conta as características individuais de níveis envolvidos no processo de TE. Isto

faz com que a precisão nas estimativas fiquem bem melhores. Isto fica mais claro na Tabela 2.3 onde temos comparações do modelo desenvolvido por Kushida em relação a outros modelos.

Processos estudados	Modelo de Kushida	Modelo de Miyakawa e Dexter [67]	Outros modelos
Taxa de transferência de excitação ressonante para íons terras-raras. (<i>energy-matched pair</i>)	$P^{(qq)}(7a_0) \sim 10^8 s^{-1}$ $\sum_R P(R) \sim 10^8 - 10^9 s^{-1}$	$P^{(qq)}(7a_0) \sim 10^{12} s^{-1}$ -	- $\sum_R P(R) = 7 \times 10^{19} s^{-1}$ Gandrud e Moos [68]
Taxa de transferência de excitação cooperativa para um íon de Tb^{3+} devido a outros dois íons de Tb^{3+} próximos a ele.	$P^{(coop)} \sim 2,4 s^{-1}$	$P^{(coop)} \sim 6,6 \times 10^8 s^{-1}$	-
Taxa da intensidade de excitação para produzir a mesma potência de fluorescência visível em $YF_3:Yb-Tb$ e $YF_3:Yb-Er$.	$\sim 10^2$	$\sim 10^5$	$1,3 \times 10^2$ Ostermayer e Van Uitert [69]

Tabela 2.3: Tabela mostrando a comparação entre vários modelos para as taxas de TE no caso não ressonante.

Uma vez que estudamos os processos de TE, passaremos a descrever os diversos processos utilizados para realizar a caracterização óptica de matrizes hospedeiras.

2.8 Técnicas experimentais de caracterização óptica

Descreveremos nesta subseção várias técnicas experimentais de caracterização óptica, como medidas de tempo de vida dos níveis, de absorção óptica e de luminescência, e comentaremos também sobre os possíveis processos que podem causar supressão da luminescência devido à interação entre íons de mesma espécie.

2.8.1 Medidas de tempo de vida

Como já dito anteriormente, o tempo de vida dos níveis de energia dos íons terras-raras variam bastante, desde dezenas de microssegundos [59] a dezenas de milissegundos [60]. Podemos encontrar uma expressão para o tempo de vida (τ_i) de um certo estado i , com uma certa população $n_i(t)$, que depende do tempo, e que está sujeito a uma excitação $E(t)$ da seguinte forma:

$$\frac{dn_i(t)}{dt} = -\frac{n_i(t)}{\tau_i} + E(t). \quad (2.9)$$

No tempo de vida τ_i descrito acima, estão incluídas todas as contribuições de emissão radiativa, não radiativa e processos de TE (quando existirem). Podemos escrever explicitamente que:

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{1}{\tau_r} + W_{nr}. \quad (2.10)$$

No qual τ_r é o tempo de vida radiativo e W_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo devido às perdas por multifônons, por TE, etc.

Se considerarmos que após um certo tempo, longo o suficiente para o sistema alcançar o estado estacionário, bloquearmos a excitação ($E = 0$), poderemos encontrar uma expressão para a população $n_i(t)$ a partir da equação (2.9):

$$n_i(t) = n_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (2.11)$$

Onde $n_i(0)$ é população do nível i no instante inicial (imediatamente após o bloqueio da excitação). Lembrando agora que a intensidade de luminescência ($I_i(t)$) será proporcional a população daquele nível, podemos escrever que:

$$I_i(t) = I_i(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right). \quad (2.12)$$

Com isto, a partir do ajuste da equação (2.12) com resultados experimentais da intensidade de luminescência, é possível estimar o tempo de vida τ_i . Contudo, é preciso ressaltar aqui que nem sempre temos um comportamento exponencial simples como o descrito na equação (2.12). Por exemplo, quando os processos de transferência e migração de energia estão fortemente presentes, a expressão que relaciona a intensidade de luminescência com o tempo fica um tanto complexa [70].

Outra forma também comumente utilizada para determinar o tempo de vida médio é por meio da relação:

$$\tau_m = \int I(t)tdt/I(t = 0). \quad (2.13)$$

No qual $I(t)$ é a intensidade de luminescência. Em nossos resultados foram utilizadas as equações (2.12) e (2.13) para determinar o tempo de vida dos níveis estudados, com uma pequena mudança na equação (2.13), na qual usamos simplesmente $\tau_m = \int I(t)dt/I(t = 0)$, que corresponde ao tempo em que a luminescência diminuiu em 63% de seu valor inicial (em $t = 0$) para o caso em que $I(t) = I_0e^{-t/\tau_0}$. Utilizamos mais de uma forma para calcular o tempo de vida com o objetivo de minimizar erros em sua determinação.

2.8.2 Medidas de absorção óptica

A medida de absorção também é uma ferramenta extremamente útil para caracterizar opticamente um determinado material. A absorção está tanto relacionada com a matriz hospedeira quanto aos íons que foram incorporados nela. Assim, por meio destas medidas podemos identificar os agentes que foram incorporados a ela, em nosso caso, os íons TRs.

A partir de medidas de absorção é possível determinar a absorbância (ou densidade óptica), que representa a diminuição na quantidade de fótons que atravessam um material. Porém, antes de falarmos mais dela, vamos determinar a diminuição da intensidade (I) de um feixe de bombeio ao atravessar um meio de espessura L por meio da relação:

$$dI/dL = -\alpha_a L. \quad (2.14)$$

Na qual α_a é o coeficiente de absorção do material estudado e é dado em cm^{-1} . A equação (2.14) é conhecida como lei de Beer-Lambert. Integrando agora a equação (2.14) poderemos escrever que:

$$I(L) = I(0)\exp(-\alpha_a L). \quad (2.15)$$

Uma vez que encontramos a dependência da diminuição da intensidade em função do comprimento da amostra, voltaremos a falar da absorbância (A), que é definida como:

$$A = \log(I_0/I). \quad (2.16)$$

Usando a equação (2.15) na (2.16) podemos obter uma relação entre a absorbância e o coeficiente de absorção, que é:

$$A = \log(e^{\alpha_a L}) = \alpha_a L(0,434). \quad (2.17)$$

Ou ainda que,

$$\alpha_a = \left(\frac{2,303}{L}\right) A. \quad (2.18)$$

Esta relação é muito útil na interpretação de diversos resultados que envolvem medidas de absorção. A seguir, falaremos como determinar a seção de choque de uma determinada transição atômica.

2.8.2.1 Determinação da seção de choque

Outra importante quantidade associada ao estudo da absorção óptica é a seção de choque de absorção (σ_A) e emissão (σ_E) de uma determinada transição. Um dos métodos mais usados para determiná-los é o de McCumber [71, 72], que foi uma generalização das equações desenvolvidas por Einstein. McCumber supôs a ausência de campo radiativo externo que atuasse no sistema em consideração. Ele encontrou que a partir do conhecimento da seção de choque de absorção (σ_A) é possível obter a seção de choque de emissão pela relação:

$$\sigma_E = \sigma_A \frac{n_f}{n_e} \exp\left(\frac{E_0 - \hbar\omega}{kT}\right). \quad (2.19)$$

Onde, n_f e n_e são as populações de equilíbrio térmico do estado fundamental (f) e excitado (e), respectivamente, para uma certa temperatura T . E_0 é a energia efetiva necessária para excitar um íon de um estado fundamental para um estado excitado (um detalhamento desta energia é encontrada na referência [71]), $\hbar\omega$ é a energia de absorção, e k é a constante de Boltzmann.

O método de McCumber foi utilizado por Kushida [66] em íons TRs e demonstrado em sólidos cristalinos por Payne [73]. A expressão (2.19) é válida para sistemas de íons no qual o fator de Huang-Rhys é menor que 1 (um), como é o caso dos íons TRs nos estados trivalentes quando imersos em sólidos.

As quantidades n_f e n_e podem ser obtidas por meio da distribuição de Boltzmann aplicada aos níveis Stark destes níveis, fornecendo:

$$n_f = \sum_i g_i^f \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right), \quad (2.20)$$

e,

$$n_e = \sum_i g_i^e \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right). \quad (2.21)$$

Onde g_i^f e g_i^e são as degenerescências dos subníveis para os níveis fundamental (n_f) e excitado (n_e), respectivamente. Portanto, para aplicar o método de McCumber devemos conhecer as energias dos subníveis eletrônicos e suas respectivas degenerescências.

2.8.3 Medidas de luminescências

Quando um elétron é levado a um estado de maior energia, basicamente dois processos podem ocorrer [74]:

- 1) O elétron pode decair para um estado de menor energia emitindo radiação. Se a intensidade do sinal for suficientemente forte, ou seja, se este é um processo com probabilidade considerável de ocorrer, então o material será dito luminescente.
- 2) O elétron pode decair para um estado de menor energia emitindo fônons (calor) para a rede. O calor é emitido por meio de vibrações na rede.

Os materiais luminescentes podem ser dos mais diversos, tanto orgânicos como inorgânicos. As aplicações deles também são diversas: em televisores, em camadas de lâmpadas fluorescentes, etc.

Neste estudo de luminescência dois conceitos aparecem comumente: a “fluorescência” e a “fosforescência”. Podemos diferenciá-los analisando o tempo entre a absorção da energia e a emissão do fóton, sendo que quando o intervalo de tempo é curto, o processo é chamado fluorescência e quando o tempo é longo, o processo é denominado de fosforescência, fazendo com que o material emita luz por longo tempo, mesmo quando a fonte de excitação já foi desligada.

2.8.4 Possíveis reduções (*quenching*) da fluorescência devido à concentração

Já falamos que as influências do campo cristalino afetam muito pouco as transições opticamente ativas dentro da camada $4f^n$, isto faz com que eles apresentem linhas no espectro eletromagnético que são únicas e bem definidas, tanto quando eles estão colocados em meios amorfos como cristalinos [41]. Contudo, alguns processos levam a supressão da luminescência, reduzindo a eficiência quântica de fluorescência (η) [75, 76].

Os valores dos tempos de vida dos níveis de energia são fortemente afetados pelas interações entre os pares de íons, o que afeta η . Em geral, quando se aumenta a concentração dos íons luminescentes da mesma espécie, um decréscimo no tempo de vida é observado. Este efeito é conhecido como *quenching* devido à concentração (*concentration quenching*), que daqui para frente vamos nos referir a ele como *quenching* de concentração. Este mecanismo pode ocorrer por relaxação cruzada (RC) e/ou por migração de energia (ME) entre íons próximos. De um modo geral, a ME não reduz o tempo de vida mas favorece a RC e a transferência para impurezas que o reduz.

Uma relação empírica que descreve o tempo de vida (τ), em vidros e cristais, quando há processos não radiativos presentes é dada por [77]:

$$\tau(Q) = \frac{\tau_0}{1 + (Q/Q_0)^p} \tag{2.22}$$

Onde Q é a concentração de íons dopantes na matriz, Q_0 e p são parâmetros de ajuste. Q_0 é a concentração na qual o tempo de vida τ é metade daquele na ausência de processos TE não radiativos ($\tau(Q_0) = \tau_0/2$). Já o parâmetro p que em geral tem valores entre 1 e 2 ($1 \leq p \leq 2$), está em princípio relacionado à quantidade de íons que estão interagindo [77]. Como um exemplo, se considerarmos o processo de RC entre dois íons de Tm^{3+} , então teremos $p = 2$. Em alguns casos, como nos vidros ultrafosfatos e silicatos, a dependência de τ com a concentração Q é uma relação praticamente linear: $\tau(Q) = \tau_0(1 - Q/Q_0)$ [78].

Nesta subseção discutimos algumas importantes técnicas utilizadas na caracterização óptica. Agora iremos descrever mais detalhadamente os processos de TE, já que este é um tópico importante em nossa seção 2, que trata da TE eficiente que existe entre os íons de itérbio e túlio.

2.9 Transferência de energia entre íons

Nesta seção 2 temos o interesse de estudar quais os tipos de excitação e emissão que podem ocorrer em um sistema TR co-dopado. Em geral, a excitação do íon pode ocorrer via excitação laser, ou por meio da TE não radiativa entre íons, conforme esquematizado na Figura 2.4. Nesta figura as setas para cima/baixo representam excitação/emissão. Já a seta ondulada e pontilhada, apontando para baixo, está associada a processos não radiativos como os por multifônons.

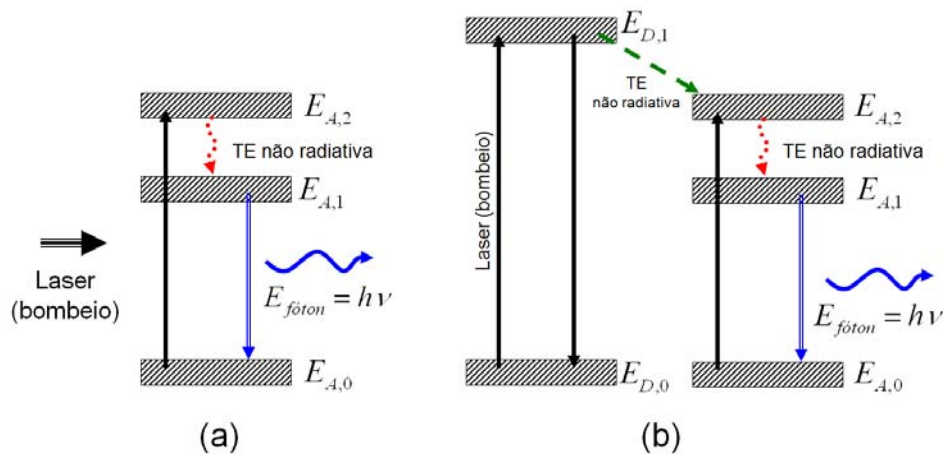


Figura 2.4: Esquema de excitação e emissão eletrônica. Em (a) é mostrada uma fonte de bombeio (laser) excitando o átomo até um nível excitado, seguido por um decaimento não radiativo e a posterior emissão de um fóton. Em (b) vê-se um íon doador sendo excitado e transferindo sua energia para um íon aceitador.

Vamos detalhar um pouco o processo que é visto na Figura 2.4. Suponha inicialmente que existe um íon em um estado fundamental com energia $E_{A,0}$ (o primeiro índice se refere ao fato de ser um íon aceitador (A), e o segundo índice (0) de estar em um estado fundamental). Considere agora que este íon é excitado por meio de um bombeio, um laser, por exemplo, levando assim elétrons para o estado com energia $E_{A,2}$. Ele pode decair de forma não radiativa para um nível com energia menor $E_{A,1}$. E deste nível ele pode voltar para o nível fundamental ($E_{A,0}$) emitindo um fóton (transição radiativa). Um esquema disto é descrito na figura 2.4a.

Outra possibilidade é excitar o íon por TE, ao invés de excitá-lo diretamente com um laser. Neste caso, o esquema seria o seguinte: Inicialmente um íon doador (D) em um estado fundamental $E_{D,0}$ é excitado por uma fonte até um estado excitado $E_{D,1}$. Após isto, ele transfere sua energia, sem emitir fótons, para um íon aceitador (A) levando-o do estado fundamental $E_{A,0}$ para um estado excitado $E_{A,2}$. E a partir daí o processo que ocorre é similar ao que descrevemos antes, quando o íon havia sido excitado diretamente pelo laser. Este processo envolvendo TE entre doador e aceitador pode ser descrito da seguinte forma: $E_{D,1}, E_{A,0} \rightarrow E_{D,0}, E_{A,2}$, representando que o estado inicial do sistema (íon aceitador + íon doador) é o íon doador no estado $E_{D,1}$ e o íon aceitador no estado $E_{A,0}$, e que o estado final do sistema é o íon doador no estado fundamental $E_{D,0}$, e o íon aceitador no estado excitado $E_{A,2}$ (figura 2.4b).

Na figura 2.4 a diferença entre os níveis de energia do doador ($\Delta E_D = E_{D,1} - E_{D,0}$) e do aceitador ($\Delta E_A = E_{A,2} - E_{A,0}$) é diferente, no caso temos que $\Delta E_D > \Delta E_A$. Quando isto ocorre chamamos o processo de TE *Stokes*. Se $\Delta E_D < \Delta E_A$ dizemos que ele é *anti-Stokes*, e se $\Delta E_A = \Delta E_D$ tem-se o processo *ressonante*.

Vários tipos de interações influenciam as trocas de energia, como por exemplo:

a) **Íon-íon**: Neste tipo de interação a energia é trocada entre dois íons, da mesma espécie ou não. Aqui se incluem a migração de energia, a TE direta, a RC, a conversão ascendente (CAE) Auger, dentre outros. Estaremos tratando destes processos nas subseções seguintes.

b) **Íon-impureza:** Impurezas como radicais OH^- e metais podem receber a energia do íon, o que acaba reduzindo a eficiência da TE íon-íon.

c) **Íon-matriz:** Neste tipo de processo é a matriz hospedeira quem recebe a energia do íon. Enquadram-se neste caso as TEs envolvendo fônons, levando a decaimentos por multifônons, absorções assistida por fônons, dentre outros processos.

Quando o sistema é do tipo íon aceitador + íon doador é desejado que este processo tenha a maior eficiência possível, e neste caso, um controle sobre os demais tipos de interações é de grande importância. Por exemplo, se $\Delta E_D < \Delta E_A$ (processo *anti-Stokes*) é possível aumentar a eficiência do processo de TE a partir da participação de fônons, falaremos deste caso na seção 3.

2.10 Transferência de energia ressonante

Para o caso em que $\Delta E_D = \Delta E_A$, Förster [79] propôs um modelo de interação dipolo-dipolo, que foi estendido por Dexter [80] para o caso multipolar. No modelo, têm-se os íons aceitadores e doadores (da mesma espécie ou não) numa matriz isolante. Nesta proposta, o íon doador é excitado (por um laser, por exemplo) e transfere sua energia para o aceitador. É suposto ainda que as concentrações são baixas, possibilitando o uso individual das funções de onda de cada íon. Além disto, é considerado que não há formação de aglomerados de íons (*clusters*). Em resumo, as interações ocorrem apenas entre íons isolados na matriz hospedeira. Em seu modelo, Dexter também investigou a eficiência do processo de TE em função da temperatura e da concentração dos íons doadores e aceitadores.

Na Figura 2.5 mostramos um esquema para um sistema íon doador + aceitador, para este caso, o Hamiltoniano do sistema (H_{DA}) está associado a interações eletrostáticas e é descrito por [81]:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right). \quad (2.23)$$

Na qual e e ϵ são a carga elétrica e a permissividade elétrica do meio, respectivamente. As quantidades \vec{R} , \vec{r}_A e \vec{r}_D são as distâncias representadas na Figura 2.5.

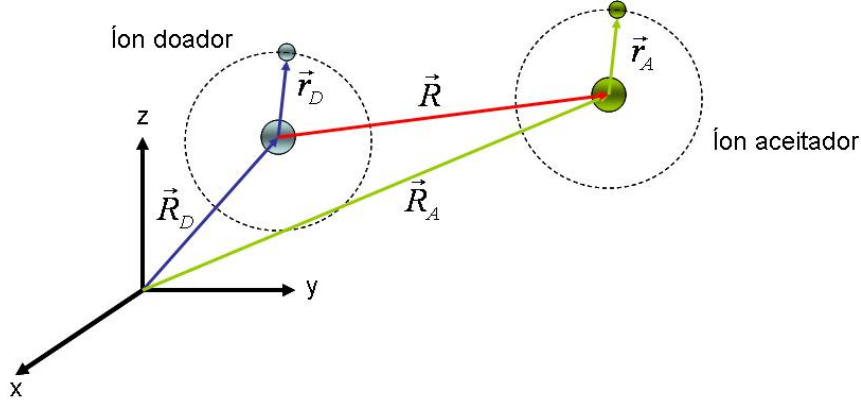


Figura 2.5: Esquema de um sistema íon doador + aceitador. As bolas pequenas representam os elétrons, e as grandes os seus respectivos íons.

Dexter estudou tanto a TE por dipolo-dipolo (dd), como por dipolo-quadrupolo (dq) elétrico, contudo, esta última apresenta uma eficiência muito menor que por dipolo-dipolo, a qual apresenta uma probabilidade de TE (P_{DA}^{dd}) de um doador (D) para um aceitador (A) dada por:

$$P_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar^4 c^4 Q_A}{4\pi n^4 \tau_d R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE. \quad (2.24)$$

Quando o processo de TE ocorre entre íons iguais, como quando há ME, por exemplo, o subscrito é representado por DD (doador-doador). Na equação (2.24) τ_d é o tempo de vida do doador na ausência do aceitador, R é a separação entre o íon doador e aceitador, $\hbar = h/2\pi$ e h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo, n é o índice de refração do meio hospedeiro, Q_A é a seção de choque efetiva de absorção do íon aceitador, e a integral indica a dependência que existe com a sobreposição dos espectros normalizados de emissão do doador $f_D(\Delta E)$, e de absorção do aceitador $f_A(\Delta E)$. Na equação (2.24) vemos que a probabilidade de TE dipolo-dipolo é proporcional a R^{-6} , já no caso de interações do tipo dipolo-quadrupolo elas são proporcionais a R^{-8} .

Já discutimos antes que a matriz hospedeira desempenha um papel fundamental nas propriedades ópticas, um exemplo disto é a equação (2.24) em que vemos haver dependência com o índice de refração da matriz. Assim, uma escolha criteriosa da

matriz hospedeira deve ser feita. As amostras que foram escolhidas em nosso trabalho serão apresentadas nas subseções seguintes.

2.11 Matrizes vítreas

Antes de apresentar as matrizes hospedeiras que usamos, iremos fazer uma discussão geral sobre amostras vítreas, já que nossas amostras se enquadram nesta categoria.

O termo *vidro* vem do latim *vitrum* e refere-se a um dos materiais mais presentes em nosso dia-a-dia, e dos mais antigos conhecidos pela humanidade. Alguns dados relatam que ele já era conhecido a 4000 a.C. Conta-se que navegadores fenícios o descobriram acidentalmente quando fizeram uma fogueira na praia e devido ao calor, à areia da praia, o salitre e o calcário das conchas reagiram, formando o vidro [82].

Do ponto de vista científico, uma definição usualmente utilizada diz que o vidro é um sólido amorfo³, não cristalino, que exhibe o fenômeno de transição vítrea. Esta transição determina uma temperatura (T_g), na qual, o material líquido passa diretamente para um estado sólido (vítreo) mantendo a aleatoriedade da rede. Várias definições encontram-se na literatura, como a de Zarzycki [83] que diz que o vidro é “um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização”.

Matrizes vítreas têm sido largamente utilizadas como uma alternativa ao uso de cristais para dopagem de íons terras-raras. Isto se dá ao fato de que o processo de fabricação dos cristais é muito mais difícil, sendo relativamente fácil obter grandes amostras vítreas. Isto faz com que os vidros possam ser fabricados com ótimas qualidades ópticas para construção de fibras ópticas, guias de ondas, dentre outros. Outras duas características interessantes dos vidros são o fato de que possuem larga região espectral com baixa atenuação óptica e que são isotrópicos⁴.

Vários tipos de estruturas vítreas podem ser obtidas a partir de formas diversificadas de moléculas simples, como exemplo podemos citar a sílica vítrea (SiO_2). Contudo, hoje em dia existe uma grande variedade de tipos de vidros: germanatos (GeO_2) [84], fosfatos [85], fluoretos [86], óxidos [87], teluritos (TeO_2) [88] e os calcogenetos (GaLaS) [89].

³ Um material amorfo é aquele que não apresenta um ordenamento espacial a grandes distâncias atômicas.

⁴ São materiais que apresentam as mesmas propriedades físicas em qualquer direção considerada.

Das diversas características dos materiais citados acima podemos destacar que os germanatos apresentam boa durabilidade química e baixa energia de fônon, o que faz com que sejam bons candidatos para dispositivos ópticos. Já os vidros fosfatos possuem alto índice de refração, alta energia de fônon e alguns são higroscópicos⁵, fazendo com que eles não sejam bons candidatos para dispositivos ópticos. No caso dos vidros fluoretos, eles apresentam energia de fônon relativamente baixa ($\sim 550 \text{ cm}^{-1}$), o que faz com que sejam bons materiais para aplicações tecnológicas. Além dele, os vidros calcogenetos ($\sim 425 \text{ cm}^{-1}$) e os teluritos ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) também apresentam energia de fônon baixa, com outras qualidades ópticas: larga janela óptica, que se estende do ultravioleta até o infravermelho, e alto índice de refração 2,4 (calcogenetos) e 2,0 (teluritos).

Dentre as qualidades ópticas procuradas para um dispositivo fotônico, podemos citar: devem apresentar atenuação mínima na região de comprimento de onda que se deseja aplicá-lo; ter um tempo de resposta rápido; possuir a capacidade de incorporar altas concentrações de íons TRs; etc.

Em nosso trabalho usamos vidros teluritos (TeO_2) e silicatos (o vidro LSCAS que será apresentado posteriormente) co-dopados com Yb^{3+} e Tm^{3+} , e estudamos as suas propriedades espectroscópicas.

Fazendo um breve histórico sobre vidros dopados com íons TRs, em 1961 foi desenvolvido o primeiro laser usando um vidro como matriz hospedeira e isto foi obtido por Elias Snitzer [48]. Neste caso ele usou uma fibra óptica dopada com Nd^{3+} e obteve emissão laser em $1,06 \mu\text{m}$.

Além do Nd^{3+} , vários outros elementos terras-raras são utilizados como dopantes em matrizes vítreas como, por exemplo, o Er^{3+} , Yb^{3+} e Pr^{3+} são também amplamente utilizados [90-92]

Outra grande vantagem dos vidros é que alguns são bons para a construção de lasers de alta potência. Já é conhecido que é possível construir lasers com potência da ordem de 16 GW, utilizando placas de vidro fosfato dopadas com Nd^{3+} [93].

Segundo A. K. Varshneya [94], em geral, 99% dos vidros existentes no mercado são óxidos à base de sílica. A maioria dos copos, garrafas e janelas são fabricados a

⁵ Materiais higroscópicos são aqueles que possuem a propriedade de serem bons absorvedores de água. O oposto da higroscopia, é a eflorescência, que é a propriedade que certos materiais têm de liberarem umidade no ambiente.

partir destes vidros, pois eles apresentam alta durabilidade química, alta resistência elétrica e boa transparência na região do visível.

Hoje em dia a procura por vidros a base de óxidos de alumínio de cálcio com baixa concentração de sílica tem crescido [95]. Várias propriedades fazem do vidro a base de aluminato de cálcio, um ótimo candidato para a utilização na fabricação de lasers. Isto ocorre devido ao fato de apresentarem energia de fônon da ordem de 800 cm^{-1} , que é menor se comparado com valores típicos de vidros silicatos, da ordem de 1000 cm^{-1} . Eles também apresentam uma alta transparência no infravermelho, numa região até $6 \mu\text{m}$ em alguns casos. Se comparados com os vidros BK7, o pyrex e a sílica fundida, por exemplo, apresentam uma maior condutividade térmica e uma maior resistência mecânica.

2.12 Amostras e aparato experimental utilizado

Discutiremos nesta subseção um pouco sobre as matrizes utilizadas como hospedeiras para os íons TRs que utilizamos, Yb^{3+} e Tm^{3+} . Bem como apresentaremos o aparato experimental utilizado em nossas medidas.

2.12.1 Amostra LSCAS

Uma primeira amostra utilizada em nosso estudo foi a LSCAS (*Low Silica Calcium Aluminosilicate*) preparada a vácuo, que possui um índice de refração igual a 1,65. A composição das amostras utilizadas neste estudo foram $(41,5-x-y)$ de Al_2O_3 , 47,4 de CaO , 7,0 de SiO_2 , e 4,1 de MgO , com $y = 2,0$ de Yb_2O_3 e varias concentrações de Tm_2O_3 , conforme Tabela 2.4.

Nome da amostra	y (em peso % de Yb_2O_3)	x (em peso % de Tm_2O_3)
LSCAS-1	Fixo em 2,0	0,5
LSCAS-2		1,0
LSCAS-3		1,5
LSCAS-4		2,0
LSCAS-5		2,5

Tabela 2.4: Descrição das quantidades de Tm_2O_3 em peso % utilizadas nas amostras de LSCAS com 2,0 peso % de Yb_2O_3 .

Como resultado do preparo das amostras em ambiente a vácuo foram obtidas matrizes vítreas livres de radicais OH^- , o que reduz as perdas por multifônons, os quais reduzem as taxas radiativas. Além disto, a transmitância no infravermelho (IR) é da ordem de 90% até a região de $5,0 \mu\text{m}$ do espectro eletromagnético.

2.12.2 Amostra telurito (TL)

O outro conjunto de amostras estudado foi um vidro telurito (TL), com a composição de $60\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ com as concentrações de túlio fixas e variando as de itérbio, conforme descritas na Tabela 2.5. O material apresenta ótimas qualidades ópticas, exibe baixa atenuação óptica na região de 400 nm a $5,0 \mu\text{m}$, e devido ao seu índice de refração grande ($> 2,0$), é esperado que apresente altas taxas de decaimento radiativo. O material também apresenta uma alta solubilidade, o que permite a incorporação de altas concentrações de TRs. Possui também uma alta estabilidade térmica, embora apresente cristalização.

Nome da amostra	y (em peso % de Yb_2O_3)	x (em peso % de Tm_2O_3)
TL-1	0,1	Fixo em 0,1
TL-2	0,5	
TL-3	3,0	

Tabela 2.5: Descrição das quantidades de Yb_2O_3 em peso %, nas amostras de TL com 0,1 peso % de Tm_2O_3 .

2.12.3 Medidas experimentais

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na região de 400 nm a 900 nm usando um laser CW Ti:Safira sintonizado em 976 nm . Uma fotomultiplicadora, um monocromador e um amplificador Lockin SR530 foram utilizados para a detecção da luminescência, conforme mostrado na Figura 2.6. O tempo de vida foi medido usando o mesmo sistema descrito anteriormente com um osciloscópio digital Tektronix TDS220.

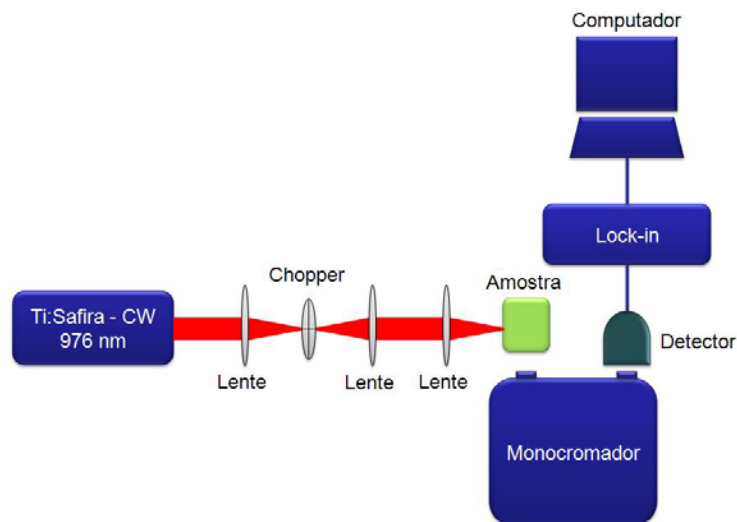


Figura 2.6: Esquema do aparato experimental utilizado nas medidas de fluorescência.

2.13 Resultados e discussão para a amostra LSCAS

Na Figura 2.7 apresentamos o espectro de transmissão do vidro LSCAS, na qual observamos uma alta transmitância desde o ultravioleta até $\sim 5,0 \mu\text{m}$. Notamos também que a banda de absorção óptica da hidroxila OH^- , que ocorre em torno de $2,8 \mu\text{m}$, não está presente devido às amostras terem sido feitas com ambiente controlado (vácuo), como já havíamos comentado anteriormente.

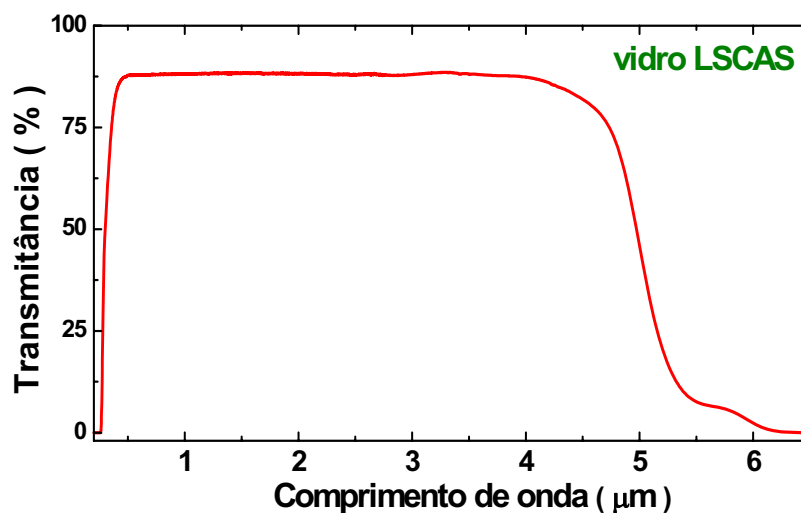


Figura 2.7: Espectro de transmissão do vidro LSCAS não dopado [96].

Na Figura 2.8 mostramos o espectro de absorvância da amostra LSCAS-5. Além das bandas características do Tm^{3+} também observamos a banda de absorção entre 900 e 1000 nm que é associada à transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} . O bem conhecido e simplificado diagrama de nível de energia para o sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ excitado em 976 nm é ilustrado na Figura 2.9, para emissão no intervalo 400-900 nm. As setas cheias e para cima indicam excitação e as setas cheias para baixo indicam emissão. As linhas onduladas apontando para baixo se referem a transições não radiativas, como já discutidos em outras subseções, e as setas para cima e para baixo pontilhadas (em vermelho) estão associadas aos processos de RC.

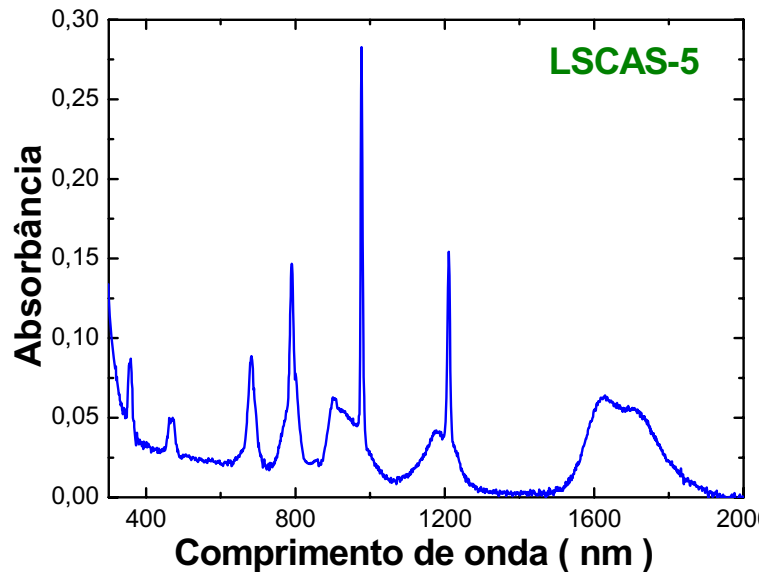


Figura 2.8: (a) Espectro de absorvância óptica do vidro LSCAS co-dopado com 2,0 peso% de Yb_2O_3 e 2,5 peso% de Tm_2O_3 .

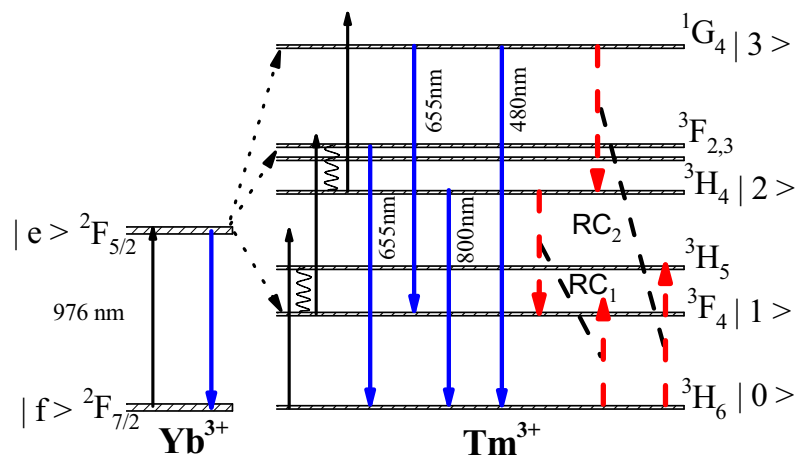


Figura 2.9: Diagrama simplificado dos níveis de energia do Yb^{3+} e Tm^{3+} . As setas cheias e para cima indicam excitação, as setas cheias para baixo indicam emissão. As linhas onduladas para baixo se referem a transições não radiativas, e as setas para cima e para baixo pontilhadas estão associadas aos processos de RC.

Na Figura 2.10 vemos um típico espectro de luminescência para as amostras LSCAS-1, 3 e 5. Nota-se que para baixa concentração (0,5 peso %) de túlio o pico da emissão em 480 nm é maior do que aquele em 800 nm. Com o aumento na concentração de Tm^{3+} observa-se aumento no pico em 800 nm em relação ao em 480 nm. Isto é devido ao fato de que quando a concentração de túlio cresce, processos de RC se tornam relevantes, e acabam afetando mais a emissão em 480 nm do que em 800 nm.

As emissões mais intensas devido a CAE emitidas a partir do Tm^{3+} são em 480, 650 e 800 nm. Essas bandas são decorrentes das seguintes transições:

- (1) ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (480 nm), com absorções de três fótons.
- (2) ${}^3F_{2,3} \rightarrow {}^3H_6$ e/ou ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ (650 nm), com absorções de dois e/ou três fótons.
- (3) ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (800 nm), com absorções de dois fótons.

Neste processo as absorções dos fótons são provenientes do Yb^{3+} , que interage via TE com o Tm^{3+} .

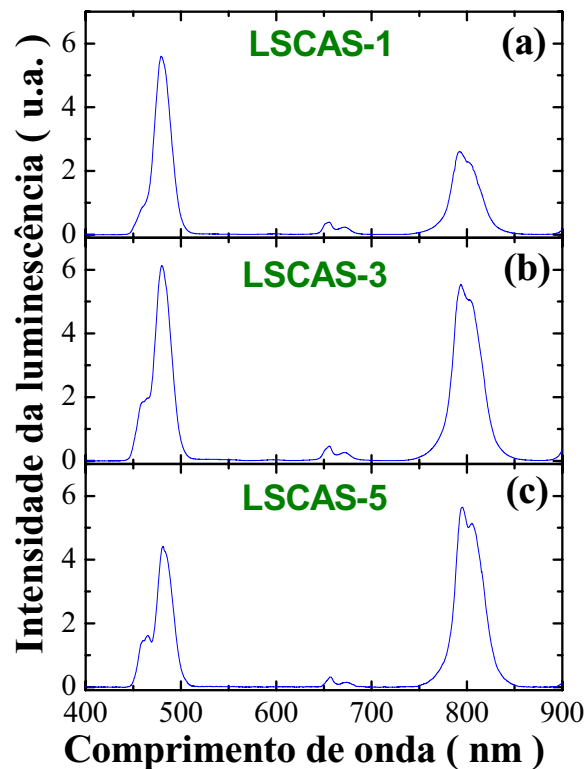


Figura 2.10: Espectro de luminescência para uma alta potência de excitação (240 mW) para as amostras LSCAS dopadas com 2,0 peso% de Yb_2O_3 e co-dopada com (a) 0,5, (b) 1,5, e (c) 2,5 peso% de Tm_2O_3 , excitadas ressonantemente (976 nm).

Para entender melhor o espectro mostrado na Figura 2.10 vamos descrever um pouco do processo de CAE neste sistema. Inicialmente, um fóton do laser de bombeio em 976 nm é absorvido por um íon de Yb^{3+} , promovendo-o para o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. O íon de Yb^{3+} relaxa para seu estado fundamental transferindo sua energia de forma não ressonante para um íon de Tm^{3+} próximo a ele, o que faz com que este íon vá para o estado excitado $^3\text{H}_5$. Esta transição requer que a matriz hospedeira (LSCAS) absorva $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ de energia excedente. O íon de túlio no estado $^3\text{H}_5$ relaxa não radiativamente para o meta-estado $^3\text{F}_4$.

Do nível $^3\text{F}_4$ um segundo processo de TE não ressonante ocorre do mesmo íon de itérbio, ou de outro que também esteja próximo ao íon de túlio, e o promove para o nível $^3\text{F}_{2,3}$, transferindo $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ de energia para a matriz hospedeira. O nível $^3\text{F}_{2,3}$ também relaxa por processos não radiativos, levando o íon de Tm^{3+} para o nível meta estável $^3\text{H}_4$. A assinatura desta CAE é a banda de fluorescência em 800 nm devido à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, conforme visto na Figura 2.10.

Finalmente ocorre uma terceira TE do itérbio para o túlio, excitando o íon de Tm^{3+} do nível $^3\text{H}_4$ para o nível $^1\text{G}_4$, e após isto, o íon de túlio decai radiativamente para o estado fundamental $^3\text{H}_6$ gerando uma intensa emissão no azul (480 nm). Esta emissão pode ser vista facilmente na amostra, mesmo com as luzes do laboratório ligadas quando a potência de excitação é de alguns mW.

A maior contribuição para a banda de emissão em 660 nm é atribuída à transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$. É também importante mencionar a presença da emissão em 455 nm, associado à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (não mostrada na Figura 2.9), que ocorre provavelmente devido ao favorecimento da TE entre os íons de túlio que irá popular o nível $^1\text{D}_4$, como na amostra com 2,5 peso % de Tm^{3+} , por exemplo. Esta emissão é também discutida na referência [97].

Dois possíveis processos de RC podem ocorrer entre os íons de Tm^{3+} . Um deles diminui a população do nível $^3\text{H}_4$ e aumenta a do $^3\text{F}_4$ (RC_1); o outro diminui a população do nível $^1\text{G}_4$ e aumenta a do nível $^3\text{H}_4$ (RC_2), ambos mostrados na Figura 2.9. Esses processos fazem com que a emissão em 480 nm se torne menos eficiente que a emissão em 800 nm à medida que aumentamos a concentração de túlio.

Para CAE não saturada, a intensidade de emissão é proporcional a $I_{exc}^{n_f}$, no qual I_{exc} é a intensidade de excitação e n_f é o número de fótons absorvidos por fótons emitidos. De fato, em baixas intensidades de excitação foi obtido que $n_f = 2,7, 2,0$ e $2,1$

para as emissões em 480, 650 e 800 nm, respectivamente, conforme pode ser visto na Figura 2.11.

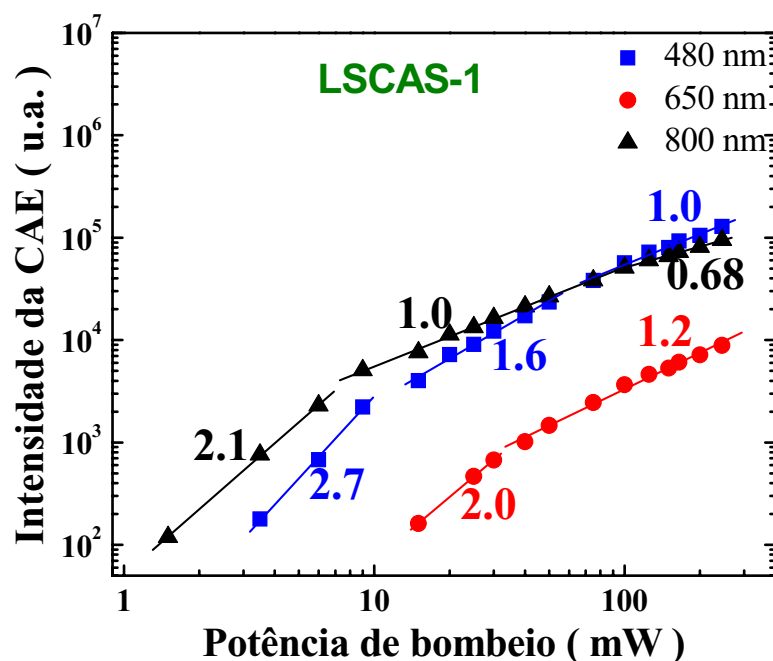


Figura 2.11: Gráfico log-log⁶ das emissões em 480, 650 e 800 nm como função da potência de bombeio para a amostra LSCAS dopada com 2,0 peso% de Yb^{3+} e 0,5 peso% de Tm^{3+} [98], excitada ressonantemente (976 nm).

Na Figura 2.11 podemos destacar claramente dois regimes de saturação. A primeira redução com $n_f(480 \text{ nm}) \approx 2$, $n_f(650 \text{ nm}) \approx 1$ e $n_f(800 \text{ nm}) \approx 1$, é atribuída à saturação da absorção do Yb^{3+} devido ao bombeio [99]. Já a segunda redução $n_f(480 \text{ nm}) \approx 1$ e $n_f(800 \text{ nm}) < 1$, tem sido atribuída a grande diminuição na população do estado fundamental do íons de túlio devido aos eficientes processos de CAE e TE. De fato, um aumento na transmitância em 976 nm e uma redução no tempo de vida do nível do Tm^{3+} que emite em 800 nm com o aumento da intensidade de bombeio foram observados por Jacinto *et al.* [98], conforme visto na Figura 2.12.

O efeito de saturação indica uma alta eficiência na dinâmica de população dos níveis emissores, e conseqüentemente, é obtida uma CAE do infravermelho para o visível forte. Ressaltamos ainda que a dependência com a potência mostradas na Figura 2.11, e as medidas de fluorescência apresentadas na Figura 2.10, corroboram com o

⁶ Para ser mais preciso, este gráfico é a intensidade de CAE versus a potência de bombeio em escala logarítmica, que denotaremos sempre simplesmente por gráfico “log-log”.

processo de CAE descrito aqui e proposto por diferentes autores em amostras co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [100-102].

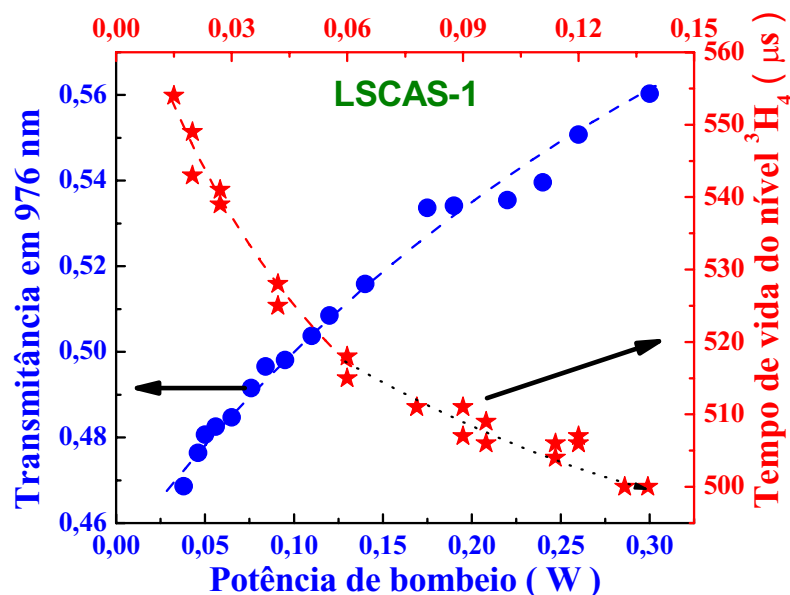


Figura 2.12: Transmitância ($T=P_{\text{saída}}/P_{\text{incidente}}$) em 976 nm e tempo de vida do nível $^3\text{H}_4$ (800 nm) como função da potência de excitação em 976 nm, para a amostra LSCAS dopada com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} [98]. As linhas são apenas guias para os olhos.

Uma vez que foi analisada a transmitância do Yb^{3+} em função da potência de bombeio, outra análise importante a se fazer é analisar a variação do tempo de vida deste íon em função da concentração de Tm^{3+} . Para isto, utilizamos um “tempo de vida médio”, obtido a partir daqueles calculados pelo decaimento exponencial (ver equação (2.12) e Figura 2.13) e linear (ver Figura 2.14), e pela equação (2.13) ($\tau_m = \int I(t)dt / I(0)$), o resultado final é visto na Figura 2.15 e sumarizado na Tabela 2.6.

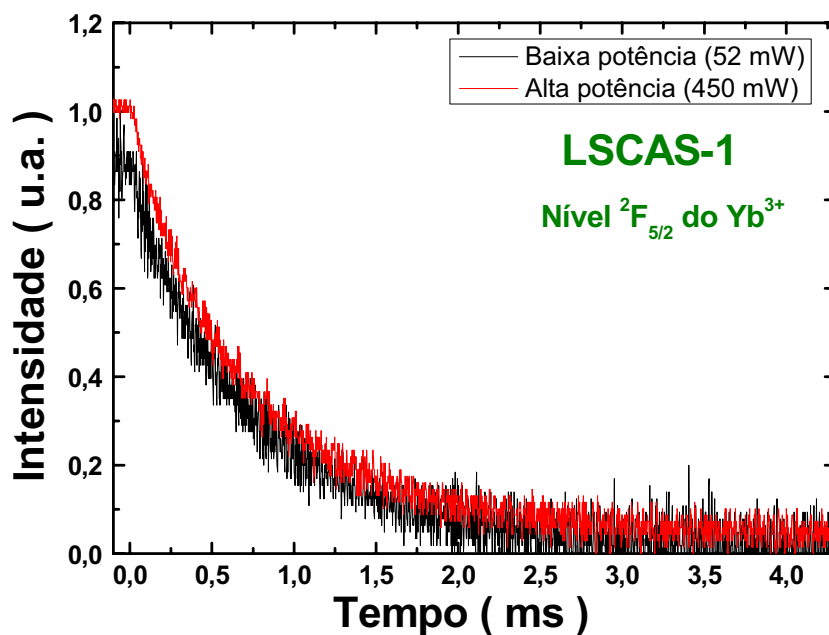


Figura 2.13: Decaimento da luminescência do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} na amostra com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} , para baixa (52 mW) e alta (450 mW) potência, excitada ressonantemente (976 nm).

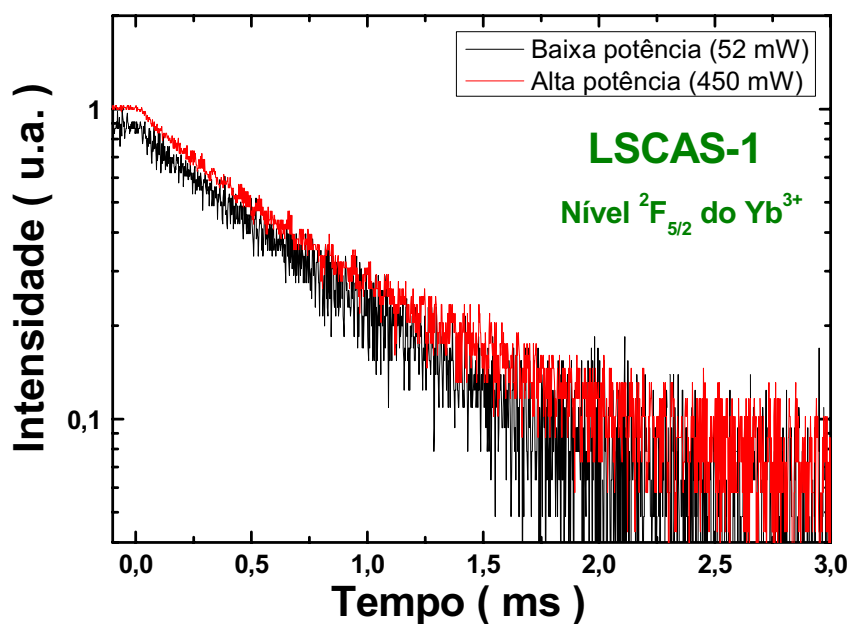


Figura 2.14: Decaimento linearizado da luminescência do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} na amostra com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} , para baixa (52 mW) e alta (450 mW) potência, excitada ressonantemente (976 nm).

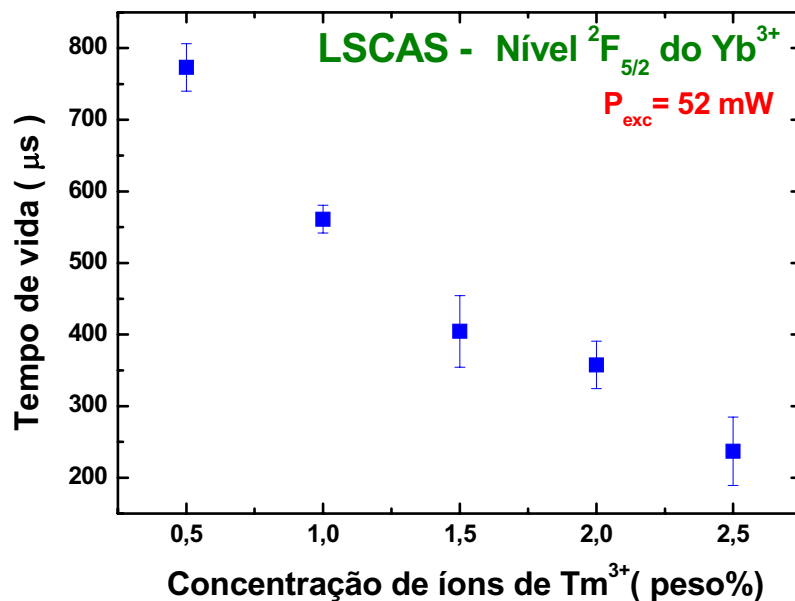


Figura 2.15: Tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} em função da concentração em peso % de túlio, para baixa potência de excitação (52 mW), sob excitação ressonante (976 nm).

Conforme visto na Figura 2.15, o tempo de vida do nível ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} tem uma forte redução à medida que a concentração de Tm^{3+} aumenta. Isto é esperado uma vez que quanto mais íons de túlio estiverem presentes no material, mais serão favorecidos os processos de TE, que reduzem o tempo de vida do Yb^{3+} .

Além das medidas de tempo de vida do nível 3H_4 (800 nm), também medimos o tempo de vida do nível 1G_4 (480 nm) do Tm^{3+} em função da potência de excitação. No entanto, nenhuma variação foi observada no intervalo de potência usado (até 400 mW) para a amostra com 1,0 peso% de Tm^{3+} .

Foi realizado também medidas do tempo de vida do nível 1G_4 do Tm^{3+} em função da concentração, conforme mostrado na Figura 2.16. Pode-se ver que ao invés de três amostras (usualmente adotado nesta tese 0,5, 1,5 e 2,5 peso % de Tm^{3+}), incluímos mais duas concentrações (1,0 e 2,0 peso % de Tm^{3+}), fizemos isto para podermos usar a equação (2.22) e determinar τ_0 e Q . Usando $p = 2$ foram encontrados $\tau_0 \approx 251,70 \mu\text{s}$ e $Q \approx 5,78 \times 10^{20}$ íons/cm³.

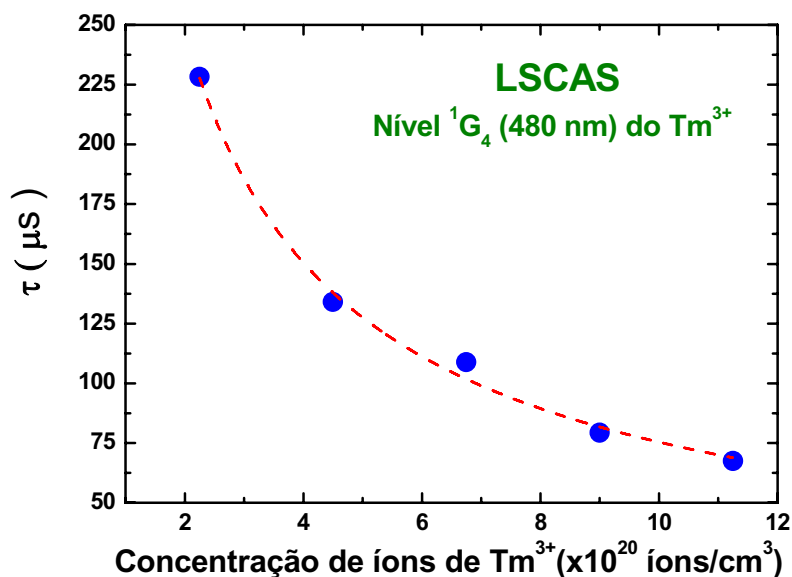


Figura 2.16: Tempo de vida do nível 1G_4 (480 nm) do Tm^{3+} em função da concentração de íons de túlio na amostra LSCAS, sob excitação ressonante (976 nm). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Os resultados da Figura 2.16 estão presentes na Tabela 2.6, onde é mostrada também a relação em peso% com a concentração de íons/cm³. Pode-se notar dos resultados uma forte diminuição no tempo de vida do nível 1G_4 à medida que a concentração de Tm^{3+} aumenta, isto decorre do fato de que processos de RC afetam este nível, como discutiremos mais adiante quando formos usar equações de taxas para estudar a dinâmica dos níveis de energia do túlio.

Tm_2O_3 (peso %)	N_{Tm} ($\times 10^{20}$ íons/cm ³)	τ_3 (480 nm) (μs)
0,5	0,572	228,24
1,0	1,152	134,01
1,5	1,739	108,80
2,0	2,333	79,34
2,5	2,934	67,53

Tabela 2.6: Tempo de vida do nível 1G_4 (480 nm) do túlio para várias concentrações.

O interesse desta seção foi o estudo do *switching* das emissões em 480 e 800 nm com a intensidade de excitação. Inicialmente fizemos um estudo dos picos destas emissões em função da intensidade de bombeio, como visto na Figura 2.17. Esta figura

apresenta o espectro das emissões dos íons de Tm^{3+} na região de 400-900 nm em função da intensidade. Para efeito de comparação os picos de emissão foram normalizados com relação à emissão em 800 nm. Como resultado dos eficientes processos de CAE e TE uma forte dependência com a intensidade de excitação é observada. Como pode ser visto, uma notável inversão no pico de emissão em 480 e 800 nm é observado quando a excitação cresce de 1,6-65,8 kW/cm^2 (de 3-125 mW).

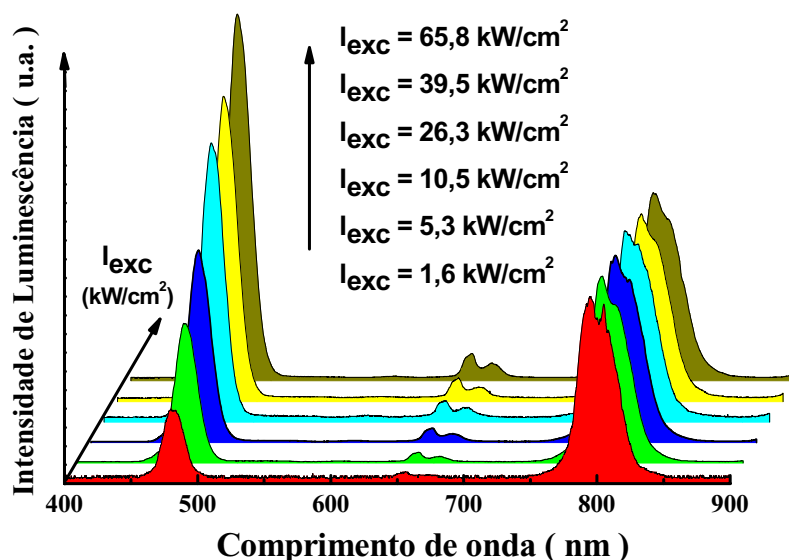


Figura 2.17: Espectros de emissão devido a CAE medido para excitações em 976 nm, e diferentes intensidades de bombeio na amostra LSCAS-1.

Um *switching* de cor do Yb^{3+} e Nd^{3+} foi recentemente obtido em um cristal Nd_3BWO_9 [37], mas o mecanismo de CAE utilizado para explicar o efeito é diferente daquele apresentada aqui. Na referência [37] o controle com a potência de bombeio da luminescência foi obtido explorando a TE direta e reversa do Yb^{3+} para o Nd^{3+} e sua dependência com a acumulação térmica induzida pelo feixe de bombeio. Já no nosso caso, o mecanismo envolvido é basicamente TE entre o íon de itérbio e túlio.

Uma melhor visualização do *switching* de cor é obtida se analisarmos a razão ($r = I_2(800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$) entre as áreas das emissões em 800 e 480 nm, isto é mostrado na Figura 2.18 além do inverso dela ($1/r$).

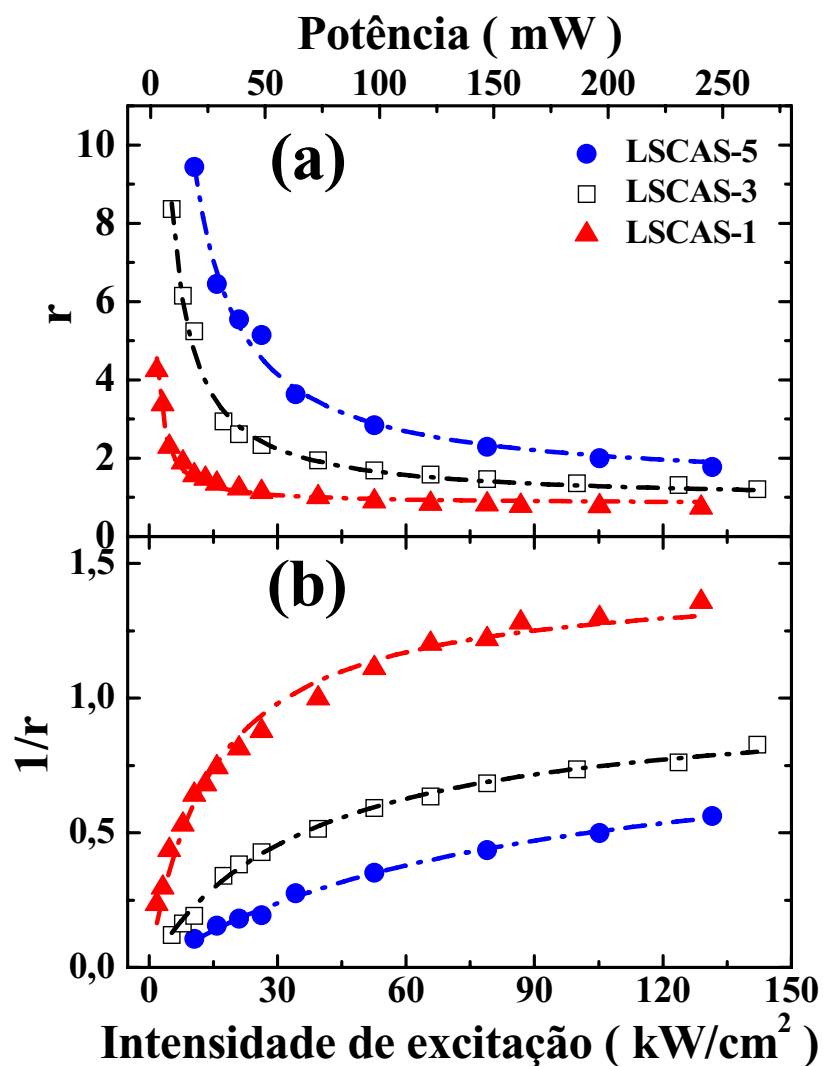


Figura 2.18: Dependência da razão de emissão da CAE (a) ($r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$) e (b) $1/r$ em função da intensidade e potência de excitação para diversas concentrações de túlio e 2 peso% de Yb^{3+} na amostra LSCAS, sob excitação ressonante (976 nm). Nessas medidas, a potência de excitação de 1mW corresponde a $0,526 \text{ kW}/\text{cm}^2$. As linhas pontilhadas são ajustes teóricos realizados com a equação (2.39) que será mostrada na subseção 2.14.

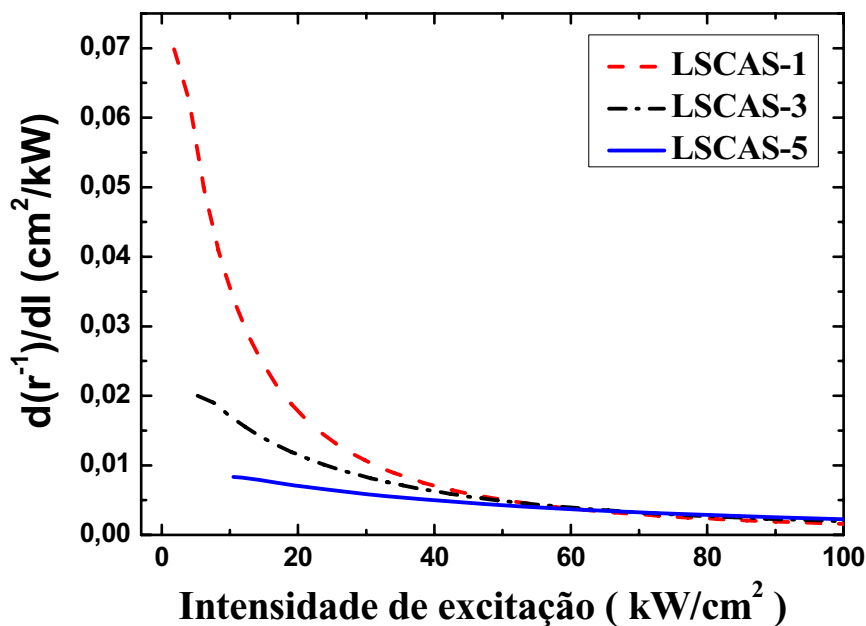


Figura 2.19: $(d(r^{-1})/dI)$ em função da intensidade de excitação para a amostra LSCAS com 2 peso% de Yb^{3+} e diferentes concentrações de Tm^{3+} , sob excitação ressonante (976 nm).

Uma melhor análise é obtida também por meio da derivada de $1/r$ em função da intensidade de excitação ($d(r^{-1})/dI$), como mostrado na Figura 2.19, onde vemos que a amostra que apresenta uma maior variação na razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ é aquela com menor concentração de túlio (0,5 peso%). Isto ocorre devido ao surgimento de TE (relaxação cruzada) reduzindo as emissões em 480 e 800 nm.

A partir destes resultados, vemos que este sistema poderia ser usado como um detector de potência, e a amostra com menor concentração de Tm^{3+} seria a mais indicada (que apresenta maior sensibilidade). Com o objetivo de entender melhor nossos resultados, fazemos a seguinte análise: Para baixas potências de excitação (< 60 mW), uma variação de 1 mW produz um $\Delta r \approx 0,04$, indicando que para um sistema de detecção com 4 dígitos ou mais, é possível medir variações de dezenas de microwatts; e para altas potências (> 60 mW), a mesma variação de potência (1 mW) fornece um $\Delta r \approx 0,005$, indicando que para a mesma precisão do sistema de detecção (quatro dígitos ou mais), é possível detectar somente dezenas de miliwatts.

Em adição a este estudo, é interessante explorar a sensibilidade do sistema para outras concentrações de Yb^{3+} e Tm^{3+} . Como um exemplo, é conhecido que em um material cerâmico a emissão do azul do Tm^{3+} é fortemente dependente da razão Yb/Tm. Na referência [19] pode-se ver que com um crescimento da razão Yb/Tm, a intensidade

de emissão no azul cresce, atingindo um máximo quando $Yb/Tm = 15$, após isto ela decresce gradualmente. A explicação dada é que com o aumento da razão Yb/Tm há provavelmente a formação de aglomerados de Yb^{3+} , que provavelmente induzem um decréscimo na eficiência da TE devido a um aumento na TE reversa.

Como foi visto nos resultados r é fortemente dependente da concentração de íons de Yb^{3+} e Tm^{3+} , e da eficiência de emissão dos níveis do Tm^{3+} . Como regra para o *switching* de cor ocorrer temos o seguinte:

- a) As concentrações de Yb^{3+} e Tm^{3+} não devem ser suficientemente grandes, pois efeitos de saturação (independentes da concentração) com a potência de excitação devem estar presentes;
- b) O íon doador deve transferir energia de forma eficiente para o aceitador.

Com o objetivo de obter um melhor entendimento e visualização deste controle da luminescência com a potência de excitação, utilizamos equações de taxa para o sistema Yb^{3+}/Tm^{3+} , baseado na Figura 2.9, como mostraremos a seguir.

2.14 Equações de taxa para o sistema Yb^{3+}/Tm^{3+} para a amostra LSCAS

Baseado no diagrama de níveis de energia da Figura 2.9, o conjunto de equações de taxa necessário para descrever os nossos resultados são os seguintes:

❖ *Para os níveis do Yb^{3+} :*

$$\frac{dn_e}{dt} = n_f \Phi \sigma_d - \frac{n_e}{\tau_d} \quad (2.25)$$

❖ *Para os níveis do Tm^{3+} :*

$$\frac{dn_1}{dt} = n_e C_{d1} n_0 - n_e C_{d2} n_1 - \frac{n_1}{\tau_0^{(1)}} + 2\gamma_1 n_2 n_0, \quad (2.26)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_e C_{d2} n_1 - n_e C_{d3} n_2 - \frac{n_2}{\tau_0^{(2)}} - \gamma_1 n_2 n_0 + \gamma_2 n_3 n_0, \quad (2.27)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_e C_{d3} n_2 - \frac{n_3}{\tau_0^{(3)}} - \gamma_2 n_3 n_0, \quad (2.28)$$

Além disto, conhecemos também que:

$$n_f + n_e = N_{Yb}, \quad (2.29)$$

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = N_{Tm}. \quad (2.30)$$

Nestas equações Φ é o fluxo de bombeio, σ_d é a seção de choque do doador, $n_e C_{di}$ é a taxa de TE do doador (Yb^{3+}) para o aceitador (Tm^{3+}), $\tau_0^{(i)}$ e $\gamma_i n_0$ são o tempo de vida na ausência de RC e a taxa de RC do nível i , respectivamente; n_i é a população do nível i , e N_{Yb} (N_{Tm}) é a concentração do íon doador (aceitador).

Vamos agora determinar a razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ entre as emissões em 800 e 480 nm, para isto, vamos usar o conjunto de equações (2.25)-(2.30), com algumas considerações. A primeira é que estudaremos somente no regime estacionário ($dn_i/dt = 0$). A partir disto, a equação (2.25) nos fornece que:

$$n_e = (\tau_d \Phi \sigma_d) n_f \quad (2.31)$$

Usando agora o fato de que $n_f = N_{Yb} - n_e$ (equação (2.29)), obtemos que

$$n_e = \frac{(\tau_d \Phi \sigma_d) N_{Yb}}{1 + \tau_d \Phi \sigma_d} \quad (2.32)$$

Notemos agora que pela equação (2.28) podemos escrever:

$$\frac{n_2}{n_3} = \frac{(1/\tau_0^{(3)} + \gamma_2 n_0)}{n_e C_{d3}} = \frac{1}{n_e C_{d3} \tau^{(3)}}. \quad (2.33)$$

Onde $(1/\tau_0^{(3)} + \gamma_2 n_0) = 1/\tau^{(3)}$ é o tempo de vida total do nível emitindo em 480 nm.

Colocando a equação (2.32) em (2.33), teremos

$$\frac{n_2}{n_3} = \frac{(1 + \tau_d \Phi \sigma_d)}{(\tau_d \Phi \sigma_d) N_{Yb} C_{d3} \tau^{(3)}}. \quad (2.34)$$

Usemos agora que

$$\Phi = \frac{I_{exc}}{h\nu_{exc}}, \quad (2.35)$$

na qual $I_{exc} = 2P_{exc}/\pi\omega_c^2$ (kW/cm²) é a intensidade de excitação, com P_{exc} sendo a potência de excitação e ω_c a cintura do feixe, incidente na amostra. Assim, podemos escrever que

$$\Phi\sigma_d\tau_d = \frac{I_{exc}}{h\nu_{exc}/\sigma_d\tau_d} = \frac{I_{exc}}{I_S}. \quad (2.36)$$

Em que $I_S = h\nu_{exc}/\sigma_d\tau_d$ é a intensidade de saturação do Yb³⁺ na energia de excitação. Assim, a equação (2.34) pode ser escrita como

$$\frac{n_2}{n_3} = \frac{(1 + I_{exc}/I_S)}{(I_{exc}/I_S)N_{Yb}C_{d3}\tau^{(3)}} \quad (2.37)$$

A última relação que precisamos lembrar agora é que a intensidade da CAE é obtida por meio da relação

$$I_i = h\nu_{io}A_{io}n_i, \quad (2.38)$$

Onde $h\nu_{io}$ é a energia da transição do estado $i \rightarrow o$, e A_{io} é a taxa radiativa da transição. A partir disto, é possível obter uma equação associada à razão r das áreas integradas referente às emissões em 800 nm e 480 nm ($r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$):

$$r = \frac{I_2}{I_3} = \frac{1+I_{exc}/I_S}{aI_{exc}/I_S}, \quad (2.39)$$

onde $a = N_{Yb}C_{d3}\tau^{(3)}(\nu_{30}A_{30}/\nu_{20}A_{20})$. O único fator desconhecido na equação (2.39) é o parâmetro C_{d3} , que pode ser obtido ajustando a curva teórica aos dados experimentais. Na Tabela 2.7 mostramos os parâmetros usados no ajuste bem como suas descrições.

Parâmetro	Valor	Descrição
N_{Yb} (íons/cm ³)	$2,25 \times 10^{20}$	Concentração de íons de Yb ³⁺ .
C_{d3} (cm ³ /s)	<i>Determinado pelo ajuste</i>	É o parâmetro de TE doador-aceitador para a transição ${}^2F_{5/2}, {}^3H_4 \rightarrow {}^2F_{7/2}, {}^1G_4$ (chamado de terceiro passo de TE).
τ_d (μ s)	726	Tempo de vida experimental do doador.
σ_d (cm ²)	$1,6 \times 10^{-20}$	Seção de choque de absorção do estado fundamental do doador no comprimento de onda de excitação
$A_{20} = \beta_{20}A_2$ (s ⁻¹)	746	β_{i0} é a razão de ramificação da transição $i \rightarrow 0$.
$A_{30} = \beta_{30}A_3$ (s ⁻¹)	693	β_{i0} é a razão de ramificação da transição $i \rightarrow 0$.

Tabela 2.7: Parâmetros usados na equação (2.39) bem como os valores usados no ajuste com os dados experimentais.

Usando os dados da Tabela 2.3 ficamos que o único parâmetro desconhecido na equação (2.37) é o parâmetro C_{d3} , que como falamos pode ser obtido a partir do ajuste com os dados experimentais da Figura 2.18. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.8.

Tm ₂ O ₃ (peso %)	τ_d (μ s)	τ_3 (μ s)	I_s (kW/cm ²)	C_{d3} ($\times 10^{-18}$ cm ³ /s) Usando a equação (2.39)
0,5	726	228,24	15,986	$19,1 \pm 0,3$
1,5	421	108,80	27,568	$25,0 \pm 0,3$
2,5	267	67,53	43,468	$30,9 \pm 0,9$

Tabela 2.8: C_{d3} obtido a partir do ajuste com a equação (2.39) e os dados experimentais.

Para efeito de comparação, tomamos o valor $C_{d3} = (19,1 \pm 0,3) \times 10^{-18}$ cm³/s para a amostra com 0,5 peso% de Tm³⁺. Mas, nós não encontramos na literatura nenhum valor para ele. No entanto, podemos confrontá-lo com $C_{d1} \approx 5 \times 10^{-18}$ cm³/s (primeiro passo de TE) e $C_{d2} \approx 10^{-16}$ cm³/s (segundo passo de TE) do cristal YLF [103] (amostras com alta concentração de Yb³⁺: 0,5% Tm e 5% de Yb). O valor de C_{d2} é relativamente grande porque o segundo passo de TE é praticamente ressonante, enquanto que o primeiro e o terceiro passo de TE não o são. Outra importante

observação é o pequeno erro que foi obtido no valor de C_{d3} a partir do ajuste da equação (2.37) com os dados experimentais, e o ótimo ajuste visto na Figura 2.18.

Uma vez que apresentamos os resultados na amostra LSCAS, vamos discutir um pouco do comportamento da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ numa outra matriz, um vidro telurito.

2.15 Resultados e discussão para a amostra TL

Inicialmente fizemos medidas da razão de intensidade $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ para duas diferentes concentrações de Yb/Tm, mostrada na Figura 2.20. Em ambas amostras usamos 0,1 peso % de Tm^{3+} e duas concentrações diferentes de itérbio, que foram 0,5 (TL-2) e 3,0 (TL-3) peso % de Yb^{3+} . Não colocamos nesta subseção nenhum gráfico de espectro para estas amostras porque ele é similar aquele apresentado na Figura 2.10a, por exemplo.

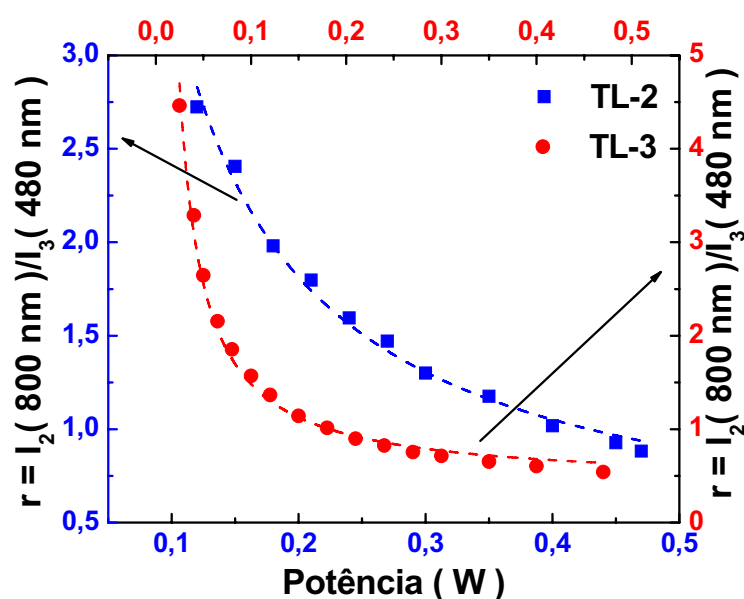


Figura 2.20: Dependência da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras TL-2 e TL-3, sob excitação ressonante (976 nm). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Percebe-se que na Figura 2.20, não incluímos os resultados para a amostra TL-1 citada na Tabela 2.5 porque o resultado obtido apresentou muitas flutuações,

provavelmente devido a baixa concentração (0,1 peso % de Yb^{3+}) de dopantes nesta amostra.

Na Figura 2.20 nota-se um comportamento similar aquele visto na Figura 2.18, e que a amostra TL-3 apresenta uma maior variação com a potência que a TL-2, como pode ser visto melhor também na Figura 2.21. Isto decorre do fato que como ela possui mais íons de itérbio, temos um processo de CAE mais eficiente, uma vez que em torno dos íons de túlio existirão mais íons que podem transferir energia.

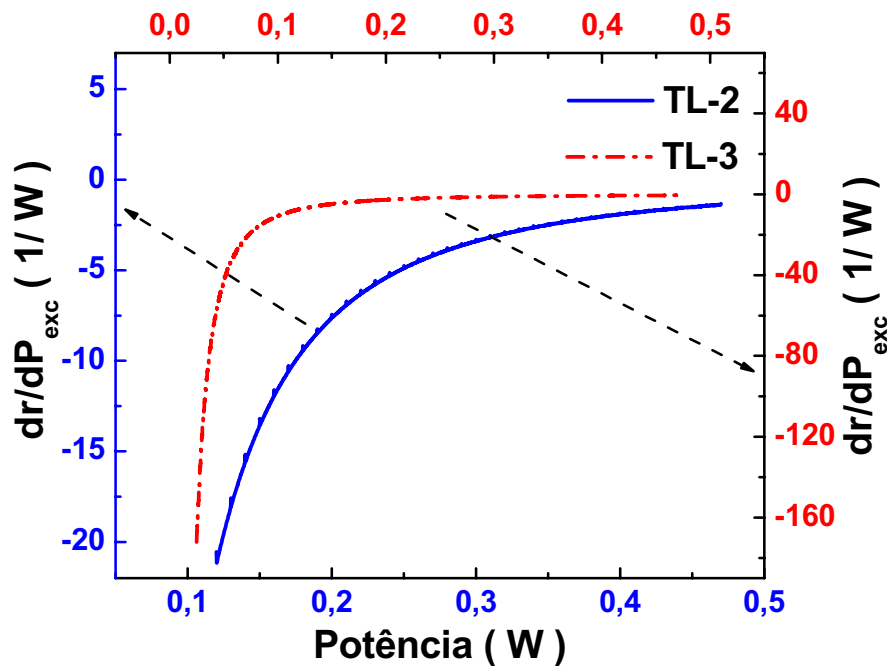


Figura 2.21: Derivada da razão $r = I_2(800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras TL-2 e TL-3, sob excitação ressonante (976 nm).

A partir da Figura 2.20 podemos notar que em potências da ordem de 120 mW, para a amostra TL-2, uma variação de 1 mW na potência resulta em $\Delta r \approx 0,02$, indicando que se esta amostra fosse usada como um sensor de potência, em um sistema com quatro dígitos de precisão (como mencionado na subseção 2.13), seria possível detectar apenas variações na potência da ordem de miliwatts. Não analisamos em altas potências a variação para Δr devido a uma baixa sensibilidade.

Para a amostra TL-3, fazendo as mesmas considerações ditas anteriormente, encontramos para baixas potências ($< 60\text{ mW}$) um $\Delta r/\Delta P_{exc} \approx 0,03/\text{mW}$, o que nos mostra que seria possível detectar variações da ordem de dezenas de microwatts, assim como no caso da amostra LSCAS-1. E para altas potências ($> 60\text{ mW}$), encontramos um

$\Delta r / \Delta P_{exc} \approx 0,005/\text{mW}$, exatamente aquele encontrado na amostra LSCAS-1, valendo portanto as mesmas conclusões já feitas anteriormente.

Vale ressaltar ainda aqui a diferença que existe nas potências iniciais de bombeio na Figura 2.21, em torno de 120 e 26 mW para a amostra TL-2 e TL-3, respectivamente. Isto decorre do fato que a amostra TL-3 possui uma concentração de itérbio aproximadamente 6 vezes maior que a TL-2, o que faz com que seja necessário uma potência relativamente menor para gerar uma intensidade de luminescência com uma boa relação sinal/ruído.

Não foi possível obter o parâmetro C_{d3} para estas amostras utilizando a equação (2.39), porque não tínhamos o tempo de vida ($\tau^{(3)}$) para estas amostras em função da concentração dos íons de túlio.

Uma análise interessante é tentar comparar o comportamento da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ para as amostras LSCAS e TL, é o que faremos a seguir.

2.16 Comparação entre a amostra LSCAS e TL

Uma comparação entre as amostras de LSCAS e TL em relação à variação da razão das intensidades $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, pode ser visto na Figura 2.22. Para fazer a comparação tomamos as amostras que apresentam concentrações mais parecidas que são a LSCAS-1 e a TL-3. Na Figura 2.22 se vê que na mesma região de potência de excitação (0 a 250 mW), a variação é muito mais acentuada na amostra LSCAS-1 que na TL-3. Isto ocorre provavelmente devido a maior quantidade de íons de túlio na amostra LSCAS-1 (quase 5 vezes mais) que na TL-3, o que favorece um crescimento mais rápido da luminescência em 480 nm, fazendo com que a razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ atinja rapidamente um comportamento assintótico a medida que a potência aumenta; já que a concentração de Yb^{3+} é praticamente a mesma nestas amostras, pois em TL-3 ela é apenas 1,5 vezes maior que em LSCAS-1.

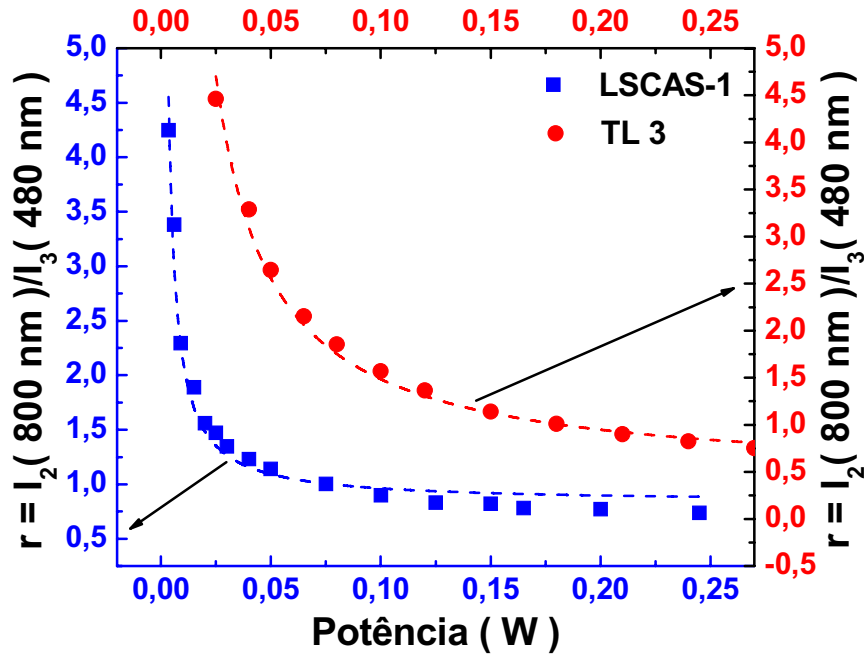


Figura 2.22: Dependência da razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação, para as amostras LSCAS-1 (2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+}) e TL-3 (3,0 peso % de Yb^{3+} e 0,1 peso % de Tm^{3+}), sob excitação ressonante (976 nm). As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

Passaremos a seguir a analisar teoricamente de forma mais detalhada este mecanismo de variação na razão entre as emissões em 800 e 480 nm. Discutiremos que este comportamento é uma característica geral de quando se analisa a razão entre as emissões de dois níveis, originadas de quantidades de fótons⁷ de bombeio diferentes.

2.17 Análise teórica da razão r de emissão

Como já adiantamos o comportamento da equação (2.39) é geral, e sempre observado quando se estuda a razão da emissão entre dois níveis emissores, em que a participação de fótons de bombeio na CAE é diferente. Em nosso caso particular do íon de Yb^{3+} transferindo energia para o íon de Tm^{3+} , temos a participação de dois e três fótons para gerar a emissão em 800 e 480 nm, respectivamente, conforme já mostrado na Figura 2.11 (em baixas potências de excitação), o que gera o comportamento para a razão r visto na Figura 2.18, por exemplo.

⁷ Queremos nos referir aqui à razão entre a quantidade de fótons absorvidos e emitidos para certa emissão óptica.

Mas antes de analisarmos o comportamento da razão r mais profundamente, é interessante observar o crescimento da intensidade da luminescência para as três emissões de interesse desta subseção (em 480, 800 e 1800 nm), os resultados das simulações numéricas obtidos a partir das equações (2.25)-(2.30) é visto na Figura 2.23, para os valores descritos na Tabela 2.9 e para $n_0 \approx N_{Tm}$ (já que não consideramos potências excessivamente altas).

Parâmetros	Valor usado no cálculo numérico (Baseado nos valores para a amostra LSCAS-1)
Φ	Variado de 0 a $125 \times \Phi_0$ (Figura 2.23) Variado de 0 a $15 \times \Phi_0$ (Figura 2.24) $\Phi_0 = 5,8 \times 10^{20} / \text{cm}^2 \text{s}$
σ_d	$1,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
τ_d	$726 \mu\text{s}$
τ_1	$360 \mu\text{s}$
τ_2	$72 \mu\text{s}$
τ_3	$180 \mu\text{s}$
C_{d1}	$34,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 / \text{s}$
C_{d2}	$68,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 / \text{s}$
C_{d3}	$24,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 / \text{s}$
γ_1	$26,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 / \text{s}$
γ_2	$17,0 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 / \text{s}$
N_{yb}	$2,25 \times 10^{20} \text{ íons} / \text{cm}^3$
N_{Tm}	$0,57 \times 10^{20} \text{ íons} / \text{cm}^3$

Tabela 2.9: Valores usados nas simulações numéricas para obter os gráficos da Figura 2.23 e da Figura 2.24.

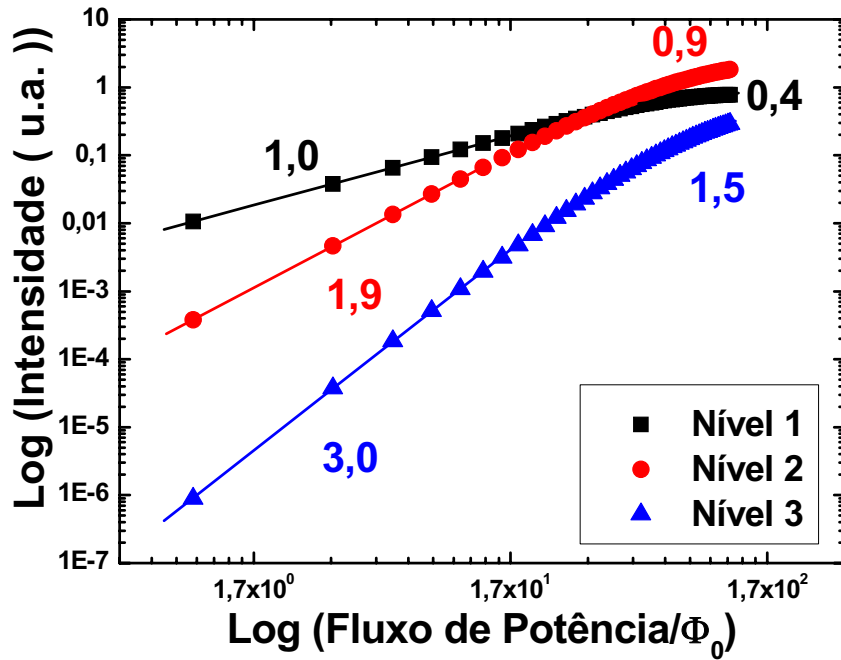


Figura 2.23: Gráfico do logaritmo da intensidade versus o logaritmo do fluxo de potência para o nível 1, 2 e 3 do Tm^{3+} baseado na Figura 2.9, correspondendo as emissões em 1800, 800 e 480 nm, respectivamente. Resultado numérico obtido a partir das equações (2.25)-(2.30).

Da análise da Figura 2.23 vemos um comportamento similar aquele obtido experimentalmente na Figura 2.11. Contudo, aqui incluímos a emissão em 1800 nm que não foi discutida muito até aqui, e que não estava presente no resultado experimental. Ela é referente a emissão do nível 3F_4 do Tm^{3+} no diagrama da Figura 2.9.

Na Figura 2.23 nota-se também que não incluímos a emissão em 650 nm, uma vez que temos interesse em discutir aqui somente as emissões em 480, 800 e 1800 nm, já que a emissão em 650 nm possui a participação de 2 (dois) fótons como ocorre em 800 nm. Na Figura 2.23 vemos que para baixas potências temos a participação de 3 (três), 2 (dois) e 1 (um) fóton(s), para as emissões em 480, 800 e 1800 nm, respectivamente.

Com base no que adiantamos anteriormente, se analisarmos as razões entre estes níveis (1, 2 e 3), é esperado que quanto maior a diferença entre a quantidade de fótons participante no processo de emissão do nível, mais “sensível” com a potência será a variação da razão de emissão entre um certo nível i e outro nível j ($r = I_i/I_j$). Uma comprovação disto é visto na Figura 2.24. Nela foram estudadas as razões: $r1 = I_1(1800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$, $r2 = I_1(1800\text{ nm})/I_2(800\text{ nm})$ e $r3 = I_2(800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$,

por meio de simulações numéricas usando as equações (2.25)-(2.30) com os valores descritos na Tabela 2.9 e para $n_0 \approx N_{Tm}$.

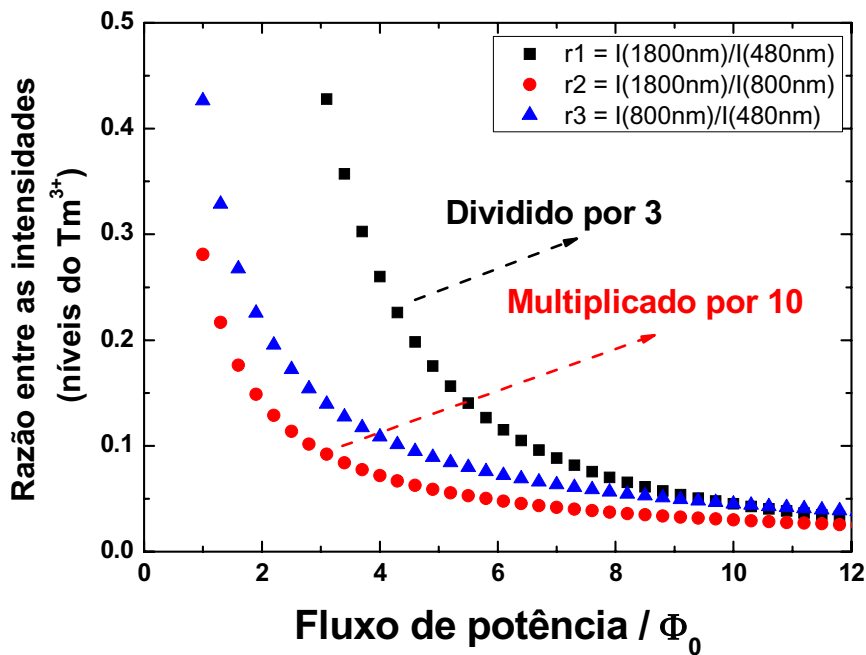


Figura 2.24: Razão das intensidades dos níveis 1, 2 e 3 do Tm^{3+} baseado na Figura 2.9, correspondendo as emissões em 1800, 800 e 480 nm respectivamente, versus o fluxo de potência. Resultado numérico obtido a partir das equações (2.25)-(2.30).

No gráfico da Figura 2.24 reforçamos que nossa suposição inicial é comprovada, ou seja, que a razão entre as emissões em 1800 e 480 nm ($r3$) varia bem mais rapidamente com a potência do que as outras duas. Além disto, um outro fato interessante a ser notado é que as outras duas razões ($r1$ e $r2$) apresentam uma variação similar uma vez que a diferença do número de fótons participantes no processo de emissão é a mesma, 1 (um) fóton.

O resultado aqui apresentado é extremamente interessante, pois nos mostra que se quisermos construir um sensor de potência, usando as idéias apresentadas até aqui, devemos escolher a emissão entre dois níveis que apresentem a maior diferença possível de números de fótons participantes no processo, além de serem níveis com boas emissões é claro, para podermos ter uma boa relação sinal/ruído.

Uma discussão do comportamento observado na Figura 2.11 e Figura 2.23 foi feita por M. Pollnau e colaboradores [104] para o caso em que não há sensibilizador, e generalizado para o caso com sensibilizador por J. F. Suyver [105]. Entretanto, nestes trabalhos não foram considerados TEs entre íons aceitadores. Além disto, também não havia se dado atenção ao que acontecia com as razões de emissões, com potencial

aplicação para sensores de potência. Um caso mais geral, incluindo estes comentários feitos antes, é o que estamos fazendo aqui.

Uma das provas da limitação do modelo do trabalho de J. F. Suyver [105] é que para a emissão em 800 nm deveríamos esperar que em altas potências a inclinação no gráfico da Figura 2.11 fosse para 1 (um) e não para 0,68. Faremos a seguir uma discussão do porquê é encontrado um comportamento como aquele da Figura 2.11 e Figura 2.23, incluindo a explicação para a emissão em 800 nm.

2.17.1 Discussão da relação entre a intensidade de emissão de um nível emissor com o número de fótons participantes no processo

Vamos inicialmente assumir que a excitação laser será exclusivamente absorvida pelo íon doador, em nosso caso o Yb^{3+} , e que uma fração da energia absorvida é transferida para o íon aceitador (Tm^{3+}). Denotaremos por P a potência absorvida e σ_d a seção de choque de absorção do íon doador. Assim, no estado estacionário a população do estado excitado n_e deste íon será dada por:

$$n_e = a\sigma_d P. \quad (2.40)$$

Na qual a é uma constante de proporcionalidade⁸. Notemos que é assumido σ_d independente da potência de excitação, o que é válido no regime em que a potência do laser não seja alta o suficiente para causar aquecimento na amostra nem danos.

O próximo passo agora é tomarmos a equação (2.26), por exemplo, e resolvê-la para o estado estacionário, obtendo que:

$$2\gamma_1 n_0 n_2 + n_e C_{d1} n_0 = \left(n_e C_{d2} + \frac{1}{\tau_1} \right) n_1 \quad (2.41)$$

Poderíamos analisar a emissão em qualquer nível, mas escolhemos aqui a emissão do nível 1 e 2 (em 1800 e 800 nm, respectivamente). A partir da equação (2.41) passaremos agora a analisar alguns casos particulares, para com isto entender a dependência da emissão em 800 nm com a potência.

⁸ Para mais informações sobre a constante a pode-se analisar as equações (2.31) e (2.35).

CASO 1: *Baixa potência e baixa concentração de íons aceitadores*

No regime de baixa potência podemos supor que a taxa de decaimento radiativo do nível 1 ($1/\tau_1$) é o principal mecanismo que retira população desse nível se comparado com a taxa $n_e C_{d2}$, em outras palavras, queremos dizer que $1/\tau_1 \gg n_e C_{d2}$. O outro limite adotado aqui é o de baixa concentração de íons aceitadores (Tm^{3+}). Neste caso, podemos supor que $\gamma_1 \approx 0$, o significa dizer que o principal mecanismo que irá popular o nível 1 é o primeiro passo de TE, ou seja, $n_e C_{d1} \gg 2\gamma_1 n_2$. Com estas considerações a equação (2.41) se reduz a:

$$n_1 = n_e (\tau_1 C_{d1} n_0) \quad (2.42)$$

Ou ainda, que:

$$n_1 \propto n_e. \quad (2.43)$$

Por fim, usando a equação (2.40) teremos:

$$n_1 \propto P^1$$

(Regime de baixa potência de excitação e baixa concentração de Tm^{3+})

(2.44)

Que é o comportamento analisado na Figura 2.23, ou seja, que a inclinação no gráfico log-log da intensidade de emissão do nível 1 (emissão em 1800 nm) versus a potência de excitação, é igual a 1 (um) em baixas potências.

CASO 2: *Alta potência e baixa concentração de íons aceitadores*

A diferença agora é que além da suposição de que $n_e C_{d1} \gg 2\gamma_1 n_2$ (baixa concentração de íons aceitadores), a diminuição na população do nível 1 será mais pelo segundo passo de TE que por decaimento radiativo para o nível fundamental, isto é: $n_e C_{d2} \gg 1/\tau_1$, ficando agora que

$$C_{d1} n_0 = C_{d2} n_1 \quad (2.45)$$

Ou que,

$$n_1 \propto P^0$$

(Regime de alta potência de excitação e baixa concentração de Tm^{3+})

(2.46)

Que indica que no limite de altas potências a inclinação do gráfico log-log vai para zero. O que esta em acordo com o que observamos em nossas simulações, que a inclinação foi de 1 (baixa potência) para 0,4 (em alta potência). Lembramos aqui que nossas simulações foram mais gerais do que o caso descrito aqui, nelas foram incluídas as relaxações cruzadas entre os íons de Tm^{3+} , o que explica a leve discrepância entre o comportamento observado com aquele descrito na equação (2.46).

Outra observação é que nas simulações, quando tomada uma potência maior que aquela mostrada na Figura 2.23, a inclinação observada foi menor que 0,4, a saber, quando o fluxo de potência foi tomado $\sim 150\Phi_0$ (ver a Tabela 2.9 para informações sobre Φ_0) foi observado uma inclinação praticamente zero no gráfico log-log. Contudo, tentamos nos deter para não usar potências extremamente altas, onde nosso modelo não se aplica.

CASO 3: *Alta potência e alta concentração de íons aceitadores*

Um terceiro e último caso que iremos abordar é quando temos altas concentrações de íons aceitadores, onde além de $n_e C_{d2} \gg 1/\tau_1$, supomos que $2\gamma_1 n_2 \gg n_e C_{d1}$, ou seja, que o principal mecanismo de popular o nível 1 é a RC que o primeiro passo de TE. Neste regime, teremos que a equação (2.41) se reduz a:

$$2\gamma_1 n_0 n_2 = n_e C_{d2} n_1 \quad (2.47)$$

Ou que,

$$n_1 \propto \frac{n_2}{n_e} \propto P^{2/m-1} \quad (Regime de alta potência de excitação e alta concentração de Tm^{3+}) \quad (2.48)$$

Na qual supusemos que o nível n_2 tem uma dependência da forma $P^{2/m}$, e que $m > 1$, já que $m = 1$ só ocorre em baixas potências, como já discutimos antes⁹. Assim, vemos que o comportamento será completamente diferente daquele observado na equação (2.45), quando a RC não estava presente. Poderíamos pensar que neste regime $m = 2$, o

⁹ O parâmetro m foi escolhido para podermos escrever uma razão da forma $2/m$, e ele está relacionado ao número de fótons envolvidos no processo, se $m = 1$, por exemplo, temos dois fótons participando no processo, pois $2/1 = 2$.

que faria a equação (2.48) se reduzir a equação (2.45), mas isto não é esperado, uma vez que $m = 2$ é para o caso em que não há a presença de relaxações cruzadas, o que muda a dinâmica da população dos níveis.

Nossa explicação dada acima é reforçada se estendermos o raciocínio para estudar o comportamento da inclinação log-log dos outros níveis. Pode-se mostrar que quando a RC está presente não existe um comportamento simples com a potência, mas sim, que são obtidas equações acopladas, como aquela vista na equação (2.48), onde n_1 dependia de n_2 . Assim, o comentário feito aqui justifica também o comportamento da emissão em 800 nm para altas potências vista na Figura 2.11.

Ressaltamos que análises para outros sistemas co-dopados, ou triplamente dopados podem ser feitas similarmente como a que fizemos aqui, tornando assim esta discussão de grande importância.

2.18 Conclusões

Em conclusão, nós estudamos a alta eficiência de emissão no azul em amostras vítreas co-dopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Foi visto que na amostra LSCAS a emissão em 480 nm é menos eficiente à medida que há um aumento da concentração de Tm^{3+} , e também que há uma redução no tempo de vida deste nível, ambos efeitos associados a RC que afeta a população do nível emissor.

O nosso principal resultado obtido, que é bastante interessante, foi que tanto na amostra vítrea LSCAS como na TL as emissões dos íons de Tm^{3+} em 480 e 800 nm são fortemente dependentes da intensidade de bombeio, resultando numa mudança (inversão) da magnitude do pico de emissão entre as emissões de 800 para 480 nm com o aumento da intensidade de bombeio. A origem desta inversão foi atribuída à alta eficiência da absorção linear do Yb^{3+} na energia de excitação, e a grande eficiência na TE do Yb^{3+} para o Tm^{3+} , resultando em saturação da absorção linear do Yb^{3+} e do primeiro estado excitado do Tm^{3+} , respectivamente.

Para entender melhor o processo descrito anteriormente foram utilizadas equações de taxa, o que permitiu determinar o parâmetro associado ao terceiro passo de TE para a amostra LSCAS com 0,5, 1,5 e 2,5 peso % de Tm^{3+} . O resultado foi obtido fazendo um

ajuste com os dados experimentais, e apresentou pequenos erros e uma boa concordância quando comparado com dados da literatura.

A partir da forte dependência que existe entre as emissões em 480 e 800 nm com a potência de bombeio, foi encontrado que na amostra LSCAS com 0,5 peso % de Tm^{3+} , para baixas potências de excitação (< 60 mW), uma variação de 1 mW produz um $\Delta r \approx 0,04$, indicando que para um sistema de detecção com 4 dígitos ou mais, é possível medir variações de dezenas de microwatts; e para altas potências (> 60 mW), a mesma variação de potência (1 mW) fornece um $\Delta r \approx 0,005$, indicando que para a mesma precisão do sistema de detecção (quatro dígitos ou mais), é possível detectar somente décimos de miliwatts. Foi notado ainda que esta amostra apresentou uma maior variação de r com a potência, sendo portanto a melhor concentração a ser usada como um dispositivo de detecção de potência, se comparada com as outras amostras LSCAS utilizadas. A razão disto provavelmente é o fato da diminuição da eficiência da emissão no azul por causa da RC.

Quando comparado o resultado da amostra LSCAS-1 com a TL-3, foi visto que numa mesma região de potência de excitação, a variação é muito mais acentuada na amostra LSCAS-1 que na TL-3, provavelmente devido à maior quantidade de íons de túlio na amostra LSCAS-1 (quase 5 vezes mais) que na TL-3, o que favorece um crescimento mais rápido da luminescência em 480 nm, devido à TE dos íons de itérbio para os de túlio.

Também foi discutido porque é vista uma inversão na emissão entre os picos de 800 e 480 nm à medida que a potência é aumentada, e foi mostrado que isto é um comportamento geral, observado sempre que é analisada a razão entre dois níveis emissores que possuem diferentes quantidades de fótons do bombeio participando no processo de excitação do nível emissor do aceitador. Além disto, foi estudado o porquê quando se analisa em escala logarítmica a intensidade de luminescência devido à conversão ascendente de energia em função da potência, há reduções na inclinação da curva de emissão, associadas a regimes com altas potências de bombeio, e foi notado que isto é devido ao expoente da potência para um determinado nível emissor. Mostrou-se também que quando a RC está presente, o comportamento em altas potências é diferente daquele em sua ausência.

O resultado anteriormente descrito é extremamente interessante, pois nos mostra que se quisermos construir um sensor de potência, usando as idéias apresentadas nesta seção 2, devemos escolher a emissão entre dois níveis que apresentem a maior diferença

possível de números de fótons participantes no processo, e consideráveis emissões para gerar uma boa relação sinal/ruído.

Por fim, ressaltamos que a inversão relativa das magnitudes dos picos que apresentamos aqui, podem ter diversas aplicações. Além de sensores de potência eles podem, por exemplo, serem utilizados no desenvolvimento de redes para processamento óptico e na comunicação óptica.

3 SWITCHING DE COR COM A INTENSIDADE DE EXCITAÇÃO E TEMPERATURA NOS VIDROS LSCAS E TL CO-DOPADOS COM $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ SOB EXCITAÇÃO ANTI-STOKES EM 1064 NM

Nesta seção 3 será mostrado que é possível fazer o controle da emissão em 480 e 800 nm do íon de túlio, em sistemas vítreos co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ quando sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm . Na seção 2 (anterior) mostramos o caso ressonante (excitação em 976 nm). A principal diferença é que sob excitação anti-Stokes os fônons desempenham um papel importante nos processos de excitação e de TE do Yb^{3+} para o Tm^{3+} .

3.1 *Transferência de energia não ressonante*

Miyakawa juntamente com Dexter [67], em 1970, estendeu o modelo de TE descrito na seção 2 (anterior), para o caso em que a TE entre os íons dopantes de uma matriz hospedeira não ocorre de forma ressonante. Este tipo é denominado muitas vezes de processo assistido por fônons. De modo geral, existem dois tipos de processos assistidos por fônons para favorecer a absorção da energia de uma fonte de excitação pelo íon receptor, ou para ajudar no processo de TE. Esses processos estão esquematizados na Figura 3.1.

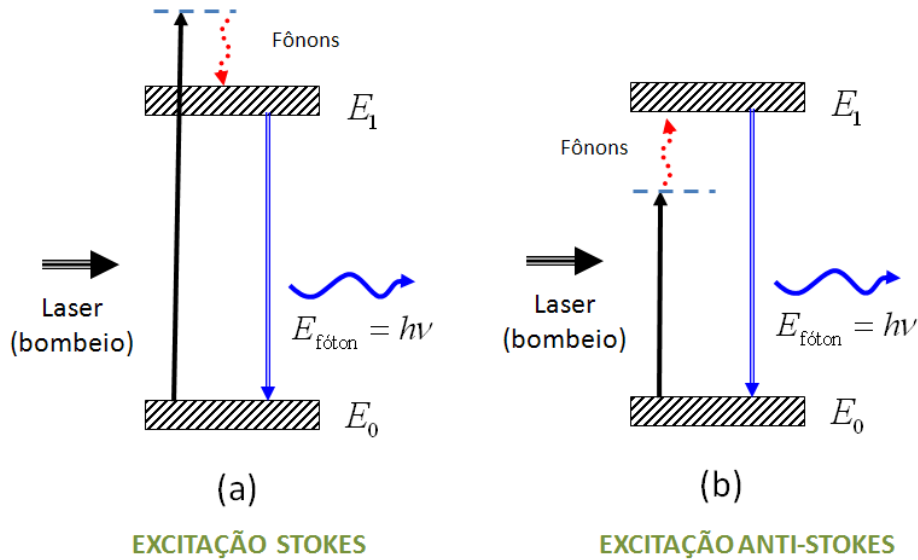


Figura 3.1: Esquema de excitação tipo (a) Stokes, onde fônons são absorvidos pela rede (criação de fônons) e (b) anti-Stokes, na qual fônons são absorvidos da rede (aniquilação de fônons).

O primeiro processo assistido por fônons, que pode ocorrer durante a excitação, é quando a energia da fonte de bombeio é maior que a diferença de energia entre os níveis em que está ocorrendo a excitação. Neste caso, diz-se que fônons são absorvidos pela rede (há a criação de fônons), processo este conhecido como excitação Stokes, mostrado na Figura 3.1a. Já o outro caso é quando a energia da fonte de excitação é menor que a diferença de energia entre os níveis em que está ocorrendo a excitação (Figura 3.1b). Quando isto ocorre diz-se que fônons estão sendo absorvidos da rede (com aniquilação de fônons), e chama-se a este processo de anti-Stokes.

Embora o modelo de Miyakawa e Dexter tenha sido de grande valia, várias barreiras existem no uso desse modelo para calcular as probabilidades de TE em sólidos dopados.

Tarelho e colaboradores [106] obtiveram um método para calcular a integral de sobreposição no caso de TEs não-ressonantes, a partir da utilização das formas de linha de zero fônon para emissão do doador transladada em energia de uma quantidade $N_f \hbar \omega_f$, onde N_f corresponde ao número de fônons necessários para que ocorra alguma superposição espectral, e $\hbar \omega_f$ é a energia máxima de fônons da matriz. As expressões obtidas para o caso Stokes e Anti-Stokes são as seguintes:

$$W_{DA}^{dd-(\text{Stokes})} = \frac{3c}{8\pi^2 n^2} \frac{g_{\text{inf}}}{g_{\text{sup}}} \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{\text{em}}(\lambda_{N_f}^+) \sigma_A^{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \times \left(\sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^+ P_k^- P_k^+ \right), \quad (3.1)$$

e,

$$W_{DA}^{dd-(\text{Anti-Stokes})} = \frac{3c}{8\pi^2 n^2} \frac{g_{\text{inf}}}{g_{\text{sup}}} \sum_{N_f=0}^{\infty} \int \sigma_D^{\text{em}}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \times \left(\sum_{k=0}^{N_f} P_{(N_f-k)}^- P_k^+ P_k^- \right), \quad (3.2)$$

respectivamente. Na qual g_{inf} e g_{sup} são as degenerescências dos estados do doador, a partir dos níveis inferior (inf) e superior (sup) envolvidos no processo, respectivamente. $\int \sigma_D^{\text{em}}(\lambda_{N_f}^-) \sigma_A^{\text{abs}}(\lambda) d\lambda$ é a integral de superposição obtida transladando a curva de emissão do doador por N_f fônons. $N_f - k$ é o número de fônons criados pelo doador e k o número de fônons aniquilados pelo aceitador. As expressões (3.1) e (3.2) se referem a uma interação do tipo dipolo elétrico (dd), que ocorre entre um doador (D) e um aceitador (A), conforme os índices vistos em W . $P_{(N_f-k)}^+$ e $P_{N_f}^-$ são os fatores de criação e aniquilação dados por:

$$P_{(N_f-k)}^+ \cong \exp[-(2\bar{n} + 1)S_0] \frac{S_0^{(N_f-k)}}{N_f - k} (\bar{n} + 1)^{N_f-k}, \quad (3.3)$$

e,

$$P_{N_f}^- \cong \exp[-2\bar{n}S_0] \frac{S_0^k}{k!} \bar{n}^k. \quad (3.4)$$

Nas quais $S_0 = \Delta E / 2\hbar\omega_f$ é o fator de Huang-Rhys, com ΔE correspondendo à separação entre as energias de emissão do doador e de absorção do aceitador, e $\bar{n} = [\exp(\hbar\omega_f/kT) - 1]^{-1}$ é o número de ocupação médio de fônons.

3.1.1 Transferência de energia não radiativa com muitos passos (multistep process)

Se os processos de migração de energia (ME) entre íons doadores são desprezíveis se comparados à TE doador-aceitador, então o modelo que apresentamos de Förster-Dexter pode ser usado. No entanto, em alguns materiais, principalmente naqueles com altas concentrações de íons doadores, os processos de ME desempenham um papel muito importante, e a energia de excitação é transferida de um doador para outros várias vezes até que seja transferida para um íon aceitador. Nestes casos, o tratamento físico é bem mais complexo, necessitando de diferentes abordagens para cada condição específica [77], como discutiremos aqui.

O primeiro método que iremos apresentar considera a ME como um processo de difusão. Este foi desenvolvido por Yokota e Tanimoto (Y-T) [70, 107] e é limitado pela suposição de interação doador-aceitador dominante ($C_{DA} \gg C_{DD}$), ou seja, a interação doador-aceitador é forte e a difusão (migração) de energia é fraca. A expressão que eles obtiveram foi a seguinte [77]:

$$W_{\text{mig}}^{Y-T} = 0,676 \times \left(\frac{8\pi^2}{3}\right)^4 \sqrt{2C_{DA}(C_{DD})^3} N_D N_A, \quad (3.5)$$

na qual N_D e N_A são as concentrações de doadores e aceitadores, respectivamente; C_{DA} e C_{DD} são dados por:

$$C_{DX} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{\text{em}}(\lambda) \sigma_X^{\text{abs}}(\lambda) d\lambda. \quad (3.6)$$

onde σ_D^{em} e $\sigma_X^{\text{abs}}(\lambda)$ são respectivamente as seções de choque de emissão do doador ($X = D$), e de absorção do aceitador ($X = A$), a depender do interesse.

Outra abordagem para descrever o processo de ME é por meio do *modelo de hopping*, no qual é suposto que a energia de excitação passa de um doador para outro até ocorrer interação com um aceitador, mas que a TE doador-doador é dominante ($C_{DD} \gg C_{DA}$) [108], ou seja, situação contrária a discutida anteriormente. Este modelo foi desenvolvido por Burstein [109], que obteve a seguinte expressão para a taxa de TE [77]:

$$W_{\text{mig}}^B = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{5/2} \sqrt{C_{DA} C_{DD}} N_D N_A. \quad (3.7)$$

O terceiro caso que poderia ser discutido é quando as TEs doador-doador são da mesma ordem das TEs doador-aceitador ($C_{DD} \sim C_{DA}$), o que torna o problema bem mais complexo, e não será tratado aqui, já que o nosso objetivo é apenas apresentar uma visão geral dos tipos de TEs que podem ocorrer. A seguir, vamos discutir um pouco de como distinguir se o processo de ME é ou não relevante em uma TE.

3.1.2 Análise da transferência de energia via decaimento da luminescência

O grande problema no estudo de TE é a capacidade de poder distinguir se ela é do tipo estática (modelo de Förster-Dexter) ou dinâmica (modelo de Yokota-Tanimoto ou Burstein). Um mecanismo que tem sido muito utilizado para isto é a análise do decaimento temporal da fluorescência, realizado por meio da seguinte equação [110]:

$$I_F(t) = I_F(0) \exp\left[-(W_{\text{rad}} + W_{\text{mf}})t - W_{\text{mig}}^X t - \delta^{F-D} \sqrt{t}\right], \quad (3.8)$$

na qual, W_{rad} e W_{mf} são as taxas de decaimentos radiativo (rad) e por multifônons (mf), respectivamente, que são propriedades intrínsecas de qualquer sistema, ou seja, independe da concentração de íons; W_{mig}^X é a taxa de TE na presença de ME, descrita pela equação (3.5) (com $X = Y-T$) ou (3.7) (com $X = B$); e o fator $\exp(-\delta^{F-D} \sqrt{t})$ é a função de decaimento proveniente do modelo de Förster-Dexter, em que δ^{F-D} é expresso por [110]:

$$\delta^{F-D} = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{DA}} N_A. \quad (3.9)$$

Analisando as equações citadas aqui, notamos que o decaimento da luminescência é fortemente dependente dos parâmetros microscópicos de TE, C_{DD} e C_{DA} , sendo, em geral, o decaimento não-exponencial no tempo muito curto. Nestes casos de decaimento não-exponencial, a determinação do tempo de vida de um

determinado estado torna-se bem complicado, inclusive sua definição. Além disto, dificultando ainda mais esta análise, Stokowski [76] observou que em vários vidros fosfatos e silicatos, mesmo na ausência de RC ou ME, o decaimento da fluorescência pode ser não-exponencial. Isto ocorre devido ao alargamento não homogêneo gerado pela interação do íon com a matriz vítrea, causado pela variação de campo local, o que leva a vários decaimentos. Para mais informações sobre este tópico pode-se ver a referência [111].

3.2 *Excitação anti-Stokes*

No campo de espectroscopia óptica muita atenção tem sido dada a processos não lineares tal como conversão não-linear de frequências - geração de segundo harmônico, conversão ascendente de energia (CAE), absorção, refração, etc [12, 20, 37, 70, 92, 98, 112-114] - processos que em geral dependem da intensidade de bombeio e/ou da temperatura. Esses estudos anteriores têm focado sobre a compreensão da física básica envolvida nesses processos e sobre as várias aplicações potenciais que podem surgir. Por exemplo, CAE e seus efeitos têm sido estudados para aplicações fotônicas incluindo armazenamento óptico de dados, lasers, sensores, marcadores fluorescentes, displays ópticos, chaveadores ópticos, etc [92, 98, 115].

Na maioria dos sistemas mono-dopados o processo de CAE do infravermelho para o visível tem mostrado ser ineficiente, particularmente para excitação na região de 1,0 a 1,1 μm , região espectral onde existem disponíveis comercialmente muitos lasers de alta potencia. O desenvolvimento de materiais sensibilizados por Yb^{3+} têm levado a aumentos substanciais na eficiência de CAE [11, 116]. Para materiais hospedeiros co-dopados e sensibilizados com Yb^{3+} sob excitação anti-Stokes com a transição ${}^2\text{F}_{7/2} - {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} , o processo de excitação dos níveis do íon aceitador é realizado com assistência de fônons na absorção do sensibilizador, seguido por processos sucessivos de TE. Portanto, o bombeamento efetivo dos estados excitados luminescentes do íon aceitador é fortemente dependente da população de fônons no material hospedeiro [10-12, 116].

Na seção 2 (anterior) mostramos como controlar as emissões do Tm em 480 nm e 800 nm por meio da intensidade de bombeio, quando sob excitação ressonante em

976 nm, isso nos vidros LSCAS (aluminossilicato) e TL (telurito). Tal observação foi explicada em termos das eficiências altas de excitação do Yb^{3+} , de TE $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$ e das emissões do Tm^{3+} por CAE, levando a saturações da absorção do Yb^{3+} e dos níveis emissores do Tm^{3+} . De fato, Pollnau *et al.* [104] e Suyver *et al.* [105], como comentado na seção 2 (anterior), mostraram que o comportamento de saturação das emissões por CAE com a intensidade de excitação é basicamente uma lei para qualquer material luminescente, embora o nível de potência requerido depende e muito da matriz e do íon usado. Por outro lado, *switching* de cor com a intensidade de bombeio, temperatura ou outros parâmetros, tem sido pouco explorado. Por exemplo, *switching* de cor por CAE em um sistema triplamente dopado [1] e um deslocamento do *gap* fotônico ou *switching* de cor para maiores comprimentos de onda com o aumento da potência laser ou da intensidade do campo magnético foi recentemente apresentado [7, 117]. A partir desses resultados, principalmente daqueles da referência [98], e do conhecimento da dependência com a temperatura (T) de sistemas com Yb^{3+} como sensibilizador quando sob excitação anti-Stokes [12], nós mostramos um *switching* de cor controlado pela intensidade de excitação e/ou temperatura nos sistemas vítreos LSCAS e TL co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ excitados em 1064 nm e aquecidos na faixa de temperatura de 23 °C a 304 °C.

Na Figura 3.2 apresentamos um esquema do sistema $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-Stokes. As setas cheias e para cima (em preto) indicam excitação; as setas cheias e para baixo (em azul) indicam emissão; as linhas onduladas (em verde) se referem a transições não radiativas, e as setas para cima e para baixo pontilhadas (em vermelho) estão associadas aos processos de RC. Na Figura 3.3 vemos um típico espectro de luminescência deste sistema quando excitado com 2,56 W em temperatura ambiente (23 °C).

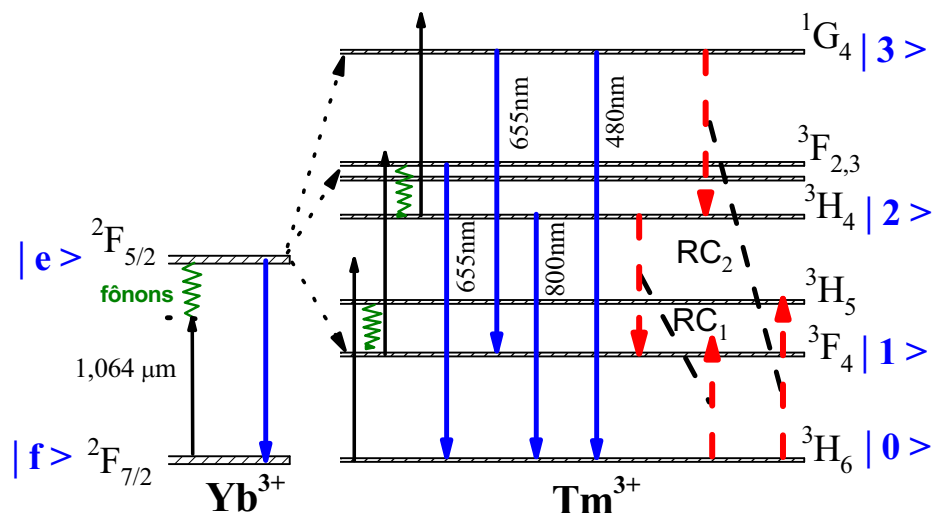


Figura 3.2: Diagrama simplificado de níveis de energia do $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-Stokes em $1,064 \mu\text{m}$.

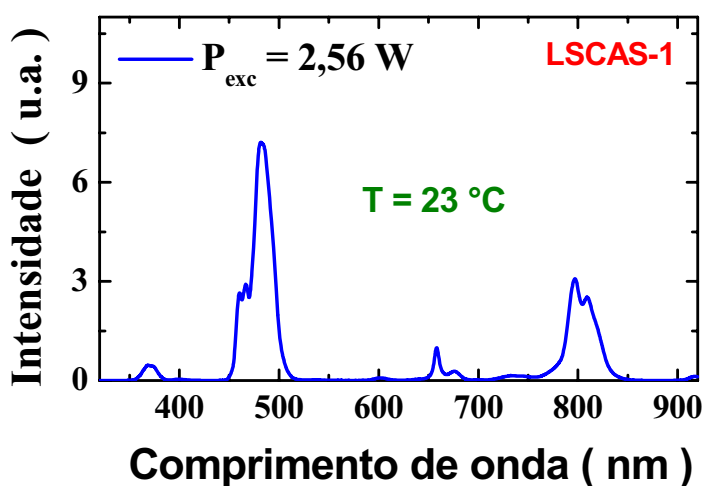


Figura 3.3: Espectro de luminescência para a amostra LSCAS-1 sob excitação anti-Stokes em $1,064 \mu\text{m}$ e potência de excitação de $2,56 \text{ W}$, em temperatura ambiente ($T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para entender melhor o espectro mostrado na Figura 3.3 vamos descrever um pouco do processo de CAE neste sistema. Inicialmente, um fóton do laser de bombeio em $1,064 \mu\text{m}$ é absorvido por um íon de Yb^{3+} , por meio de uma excitação anti-Stokes com participação de fônons da rede, promovendo-o para o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$. O íon de Yb^{3+} relaxa para seu estado fundamental transferindo energia de forma não ressonante para o íon de Tm^{3+} , o que faz com que este íon vá para o estado excitado $^3\text{H}_5$. Esta transição requer que a matriz hospedeira (LSCAS) absorva $\sim 1110 \text{ cm}^{-1}$ de energia excedente. O íon de túlio no nível $^3\text{H}_5$ relaxa não radiativamente para o estado meta-

estável 3F_4 . Deste nível, um segundo processo de TE não ressonante do $Yb \rightarrow Tm$ ocorre levando o Tm para o nível $^3F_{2,3}$, e o restante do processo é similar aquele já descrito na seção 2¹⁰.

Na Figura 3.3 pode-se ver que para altas potências (2,56 W) há a presença da emissão em ~ 360 nm, a qual é atribuída à transição $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, e em 455 nm associado à transição $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, não mostrados na Figura 3.2 por simplificação. Contudo, como estas emissões não são de interesse em nosso estudo, não iremos nos deter nelas. Para a emissão em 480 nm, mesmo excitando de modo anti-Stokes, vale ressaltar que ela é intensa o suficiente para ser vista com as luzes do laboratório ligadas, como já havíamos comentado na seção 2 para excitação ressonante em 976 nm. Antes de continuarmos a apresentar e discutir os resultados descreveremos brevemente como as medidas foram realizadas.

3.3 Experimento e amostras utilizadas

As amostras utilizadas foram aquelas já citadas na seção 2 (LSCAS e TL¹¹). As medidas de fotoluminescência foram realizadas no intervalo entre 300 e 950 nm, usando como fonte de excitação um laser de Nd:YAG contínuo (CW) operando em 1,064 μ m. Uma lente objetiva 5x foi usada para focalizar o laser na amostra. A amostra foi aquecida de 23 °C até 304 °C colocando-a em um forno feito com fios resistivos. Um multímetro Minipa (modelo ET-2930) com um termopar em contato com a amostra foi usado para monitorar a temperatura, com uma precisão de $\pm 0,1^\circ$ C. A detecção do sinal e o sistema de processamento consistiram de um monocromador Sciencetech 9057 com resolução de 0,1 nm equipado com uma foto-multiplicadora S-20 conectado a um lock-in e a um computador, conforme esquema mostrado na seção anterior¹².

¹⁰ Para mais informações veja a subseção 2.14 (Resultados e discussões para a amostra LSCAS).

¹¹ Para mais informações veja as partes 2.13.1 (amostra LSCAS) e 2.13.2 (amostra TL) da seção 2.

¹² Para mais informações veja a parte 2.13.3 (Medidas experimentais) da seção 2.

3.4 Resultados e discussão para a amostra LSCAS

A Figura 3.4a mostra dois espectros de luminescência em temperatura ambiente (23 °C) para uma potência de excitação baixa (0,11 W) e uma alta (2,56 W). Como pode ser visto, o espectro mostra quatro bandas distintas centradas em ~ 360, ~ 480, ~ 655 e ~ 800 nm. Nota-se ainda que ocorre uma inversão dos picos centrados em 480 e 800 nm à medida que a potência aumenta, como obtido na seção 2 com excitação ressonante. Para baixas potências de excitação o maior pico de emissão é aquele centrado em 800 nm, enquanto em altas potências é o centrado em 480 nm que domina.

O mecanismo responsável pela inversão entre a magnitude dos picos em 480 e 800 nm é aquele já discutido na seção 2, ou seja, no regime de baixas potências de excitação (P_{exc}) a emissão em 480 nm possui uma dependência com P_{exc} da forma P_{exc}^3 , e em 800 nm ela é proporcional a P_{exc}^2 . Isso faz com que a taxa de crescimento das emissões em função da potência seja maior em 480 nm, levando a partir de certo momento, que o pico desta emissão fique maior que aquele em 800 nm, já que em baixas potências a população do nível 1G_4 , responsável pela emissão em 480 nm, é muito pequena e aquela em 800 nm é a dominante no processo. Em altas potências temos dependências proporcionais a P_{exc}^2 e P_{exc} , para as emissões em 480 e 800 nm, respectivamente, e novamente o crescimento da intensidade com o aumento da potência é maior para a emissão em 480 nm que em 800 nm.

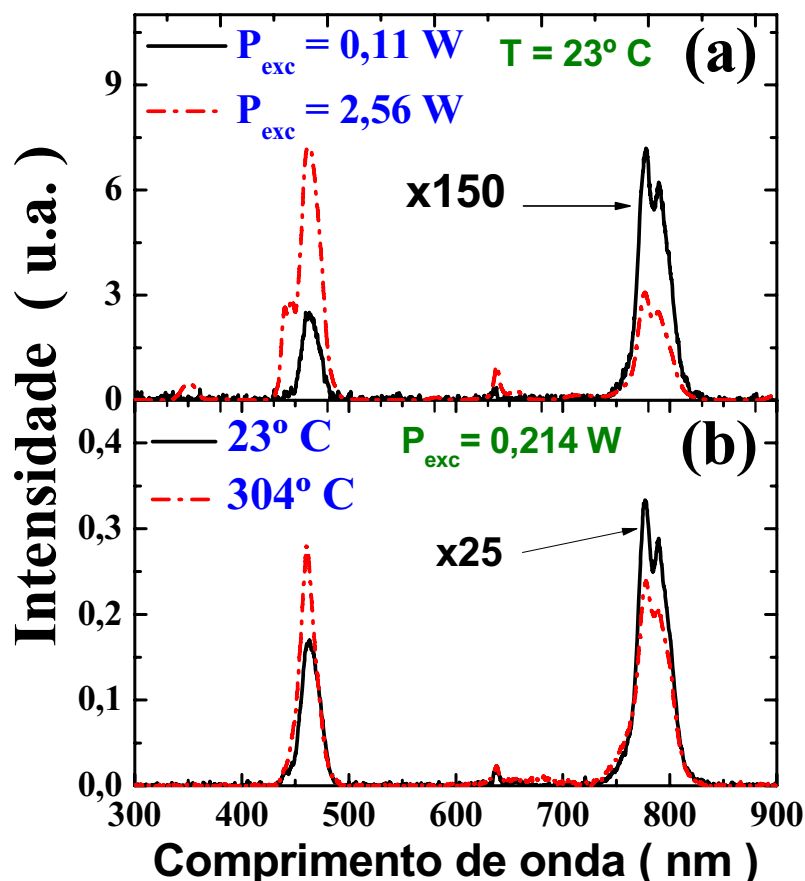


Figura 3.4: Espectro de luminescência para a amostra LSCAS-1 sob excitação anti-Stokes em $1,064 \mu\text{m}$ para (a) baixa ($0,11 \text{ W}$) e alta ($2,56 \text{ W}$) potências de excitação e em temperatura ambiente ($T = 23^\circ \text{C}$), e (b) para baixa (23°C) e alta (304°C) temperaturas para uma potência de excitação fixa de $0,214 \text{ W}$.

Na Figura 3.4b mostramos espectros de luminescências para a amostra nas temperaturas de 23°C (ambiente) e 304°C , para uma potência de excitação fixa de $0,214 \text{ W}$. Como pode ser observado, existe uma forte dependência com a temperatura (T), contudo, esta dependência é menor que aquela observada com a potência. No entanto, a inversão dos picos permanece presente.

Quando a potência de excitação foi variada de $0,043$ para $2,57 \text{ W}$ (27 para 1634 kW/cm^2) mantendo fixa a temperatura em 23°C , foi observado um crescimento de 100 e 33 vezes para as emissões em 480 e 800 nm , respectivamente. Já quando a temperatura foi variada de 23°C para 304°C , e a potência fixada em $0,214 \text{ W}$, o crescimento foi de 36 e 20 vezes para essas mesmas emissões. Portanto, podemos dizer que o sistema LSCAS co-dopado com Yb/Tm é eficiente, mesmo quando a excitação não é ressonante, para um controle da magnitude dos picos das emissões em 480 e 800 nm tanto variando a potência como a temperatura.

É interessante analisarmos a razão entre as intensidades das emissões em 480 e 800 nm ($r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$) assim como foi feito no caso com excitação ressonante, faremos isto a seguir.

3.4.1 *Switching* de cor com a potência/intensidade de excitação em 1064 nm

Com objetivos práticos do *switching* de cor com a potência de excitação, estudamos o comportamento da razão das intensidades em 800 e 480 nm ($r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$) com P_{exc} . Na Figura 3.5 apresentamos r versus P_{exc} para a amostra LSCAS-1. Os resultados mostram que r depende fortemente da intensidade. O entendimento deste comportamento já discutimos na seção 2 para excitação ressonante: A saturação da absorção do nível do Yb^{3+} e a eficiente transferência de energia do íon de Yb^{3+} para o íon de Tm^{3+} leva a uma saturação dos níveis emissores do Tm^{3+} . Tal afirmação é reforçada pela redução observada na inclinação das intensidades por CAE em função de P_{exc} (já mostrado na seção 2, na figura 2.11).

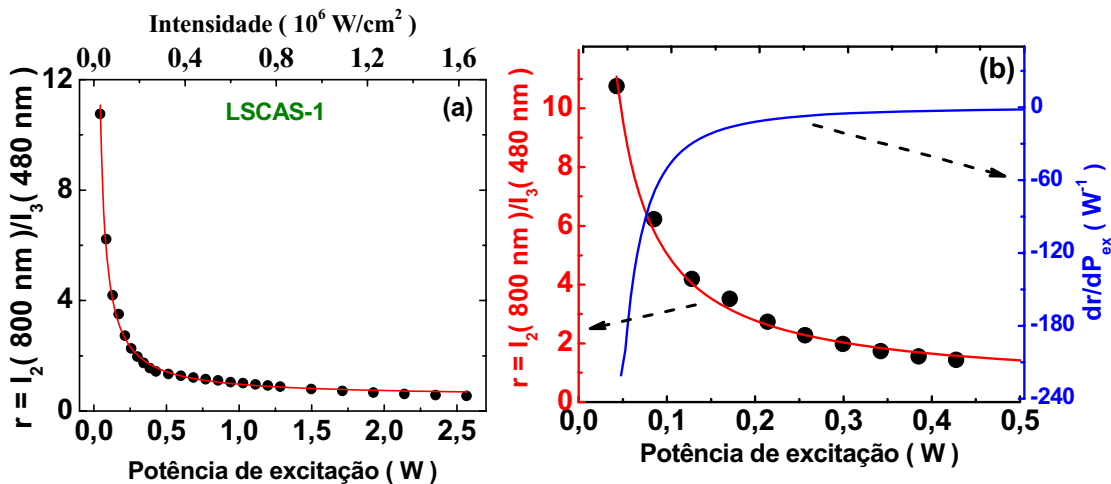


Figura 3.5: (a) Razão das áreas integradas das emissões em 800 e 480 nm $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da potência de excitação/intensidade para a amostra LSCAS-1 em temperatura ambiente (23° C) e sob excitação em $1,064 \mu\text{m}$; a linha sólida é o ajuste teórico usando a equação (3.10). (b) Ampliação da região mais sensível de r e da derivada dr/dP_{exc} versus a potência de excitação.

Embora o *switching* de cor mostrado na Figura 3.5 seja altamente eficiente, deve-se notar a necessidade de níveis bem maiores de potência de excitação, em comparação

com a excitação ressonante, para se obter uma boa relação sinal/ruído e uma inversão dos picos das emissões em 480 e 800 nm. Isto acontece porque a absorção no processo anti-Stokes não é tão eficiente em comparação com a excitação ressonante. Aqui usamos potências de excitação de até 2,1 W enquanto no caso ressonante aproximadamente 0,21 W (dez vezes menor) já era suficiente para obter a inversão.

Usando equações de taxa encontramos na seção anterior¹³ que:

$$r = \frac{1 + aP_{exc}}{abP_{exc}}, \quad (3.10)$$

na qual $a = 2/\pi\omega_c^2 I_S$, com $I_S = hv_{exc}/\sigma_d\tau_d$ sendo a intensidade de saturação do Yb^{3+} na energia de excitação (hv_{exc}), P_{exc} é a potência de excitação e $b = N_{\text{Yb}}C_{d3}\tau_3(v_{30}A_{30}/v_{20}A_{20})$. Os parâmetros usados foram aqueles já citados na seção 2 para a amostra LSCAS, contudo, nota-se aqui que a equação usada é ligeiramente diferente daquela usada na seção anterior (equação 2.39), pois deixamos aqui r como uma função explícita da potência e com dois parâmetros de ajuste (a e b).

O ajuste na Figura 3.5 foi realizado usando a equação (3.10) do qual foram obtidos $a = (1,14 \pm 0,09)W^{-1}$ e $b = (1,9 \pm 0,1)$. Usando $\omega_c \approx 10 \mu\text{m}$ e o valor obtido para o parâmetro a , encontramos $I_S = 558 \text{ kW/cm}^2$, que é o parâmetro de saturação em $1,064 \mu\text{m}$, e a partir deste calculamos a seção de choque de absorção linear neste comprimento de onda de excitação, $\sigma_d(1,064 \mu\text{m}) = 4,61 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$. Além disto, podemos usar o valor encontrado para o parâmetro b para obter $C_{d3} = (15,1 \pm 0,8) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$, o qual está em ótimo acordo com o valor obtido com excitação ressonante $C_{d3} = (19,1 \pm 0,3) \times 10^{-18} \text{ cm}^3/\text{s}$ (subseção 2.14).

Na Figura 3.5b mostramos a região ampliada onde a razão r apresenta sua maior variação, bem como sua derivada (dr/dP_{exc}) em função de P_{exc} . Para baixas potências, uma variação de 1 mW em P_{exc} produz uma variação em Δr entre 0,2 e 0,06. Em outras palavras, para um sistema de detecção com quatro dígitos ou mais, é possível detectar variações de microwatts em P_{exc} para uma fonte de excitação em $1,064 \mu\text{m}$.

Na figura 3.6 temos os resultados de r versus P_{exc} para as amostras LSCAS-3 e LSCAS-5. Para essas amostras não foi possível obter o parâmetro C_{d3} devido ao fato de não conhecermos o tempo de vida τ_3 para estas amostras. Não conseguimos medi-lo pela

¹³ Ver a subseção 2.14.

limitação do tempo de resposta temporal dos fotodetectores disponíveis. Mas mesmo assim é interessante analisar a dependência de r com a potência como mostrado na Figura 3.6.

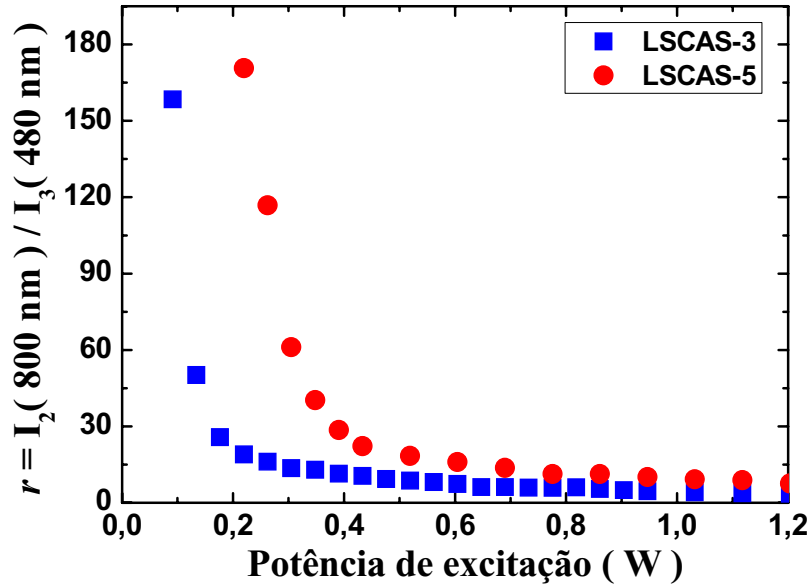


Figura 3.6: Razão das áreas integradas das emissões em 800 e 480 nm, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, em função da potência de excitação, para as amostras LSCAS-3 e LSCAS-5, para uma potência de excitação de 0,214 W. Dados em temperatura ambiente (23° C) e $\lambda_{\text{exc}} = 1,064 \mu\text{m}$.

Na Figura 3.6 notamos que a amostra LSCAS-5 necessita bem mais potência de excitação que a LSCAS-3 para alcançar um comportamento assintótico. Considerando $P_{\text{exc}} = 1,03 \text{ W}$ obtemos $r = 9,2$ e $r = 4,0$, para a amostra LSCAS-5 e LSCAS-3, respectivamente. Vemos que a amostra LSCAS-3 já está próxima de um valor assintótico para $P_{\text{exc}} \sim 0,3 \text{ W}$, enquanto a amostra LSCAS-5 só o alcança com $P_{\text{exc}} \sim 0,6 \text{ W}$. Isto acontece porque a concentração de Tm^{3+} é bem maior na amostra LSCAS-5, e portanto, ocorre uma depopulação mais forte dos níveis excitados devido aos processos de RC.

Com base no que foi discutido, se a intenção for usar este sistema como um sensor de potência, a sensibilidade deve ser escolhida de acordo com a região de potência de interesse e as concentrações de íons na amostra, principalmente de Tm^{3+} .

3.4.2 Switching de cor com a temperatura da amostra

Como já comentado, em materiais dopados com Yb^{3+} sob excitação anti-Stokes, as emissões por CAE dependem fortemente da temperatura. Com isto em mente, investigamos a razão $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ com a temperatura da amostra, mantendo fixa a potência de excitação. Na Figura 3.7 apresentamos o resultado de r em função de T para a amostra LSCAS-1. Similarmente ao que foi observado com a potência, é visto uma forte variação em r à medida que a temperatura aumenta.

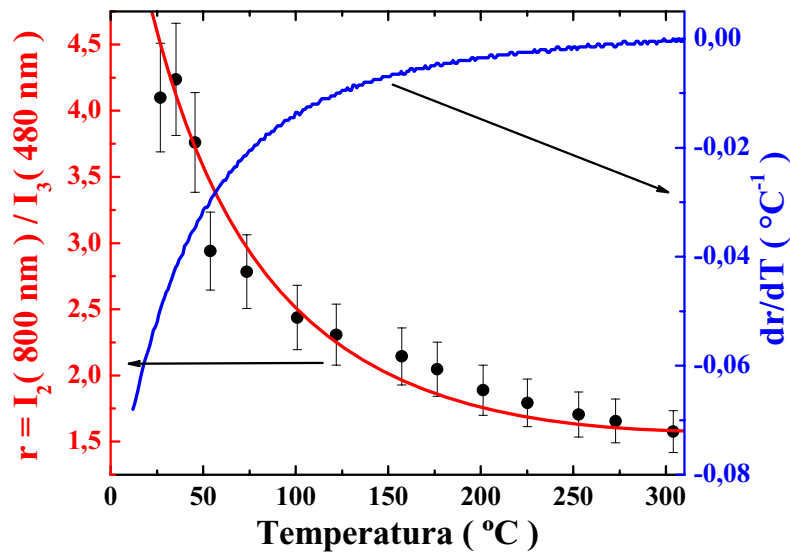


Figura 3.7: Lado esquerdo: Razão das áreas integradas das emissões por CAE em 800 e 480 nm, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ versus a temperatura (T) da amostra, para uma potência de excitação fixada em 0,214 W e bombeio em 1,064 μm . A linha vermelha é o ajuste teórico obtido a partir da equação (3.11). Lado direito: Derivada (dr/dT) da razão r em relação a temperatura em função da temperatura, obtido a partir da curva do ajuste teórico. A amostra usada aqui foi a LSCAS-1.

É possível obter uma equação teórica para explicar o comportamento visto na Figura 3.7. Isto foi feito considerando nas equações de taxa os principais parâmetros dependentes da temperatura. São eles: a seção de choque de absorção do Yb^{3+} e a(s) taxa(s) de decaimento por multifônons. A equação de $r(T)$ é obtida diretamente da equação $r(P_{exc})$, sendo dada por:

$$r = \frac{1 + c\sigma_a(T)}{bc\sigma_d(T)}, \quad (3.11)$$

onde $c = 2P_{exc}\tau_d/\pi\omega_c^2 h\nu_{exc}$. A quantidade $\sigma_d(T) = \sigma_{d0}F(T)$ é a seção de choque de absorção efetiva do doador-Yb³⁺ dependente da temperatura [12], sendo $\sigma_{d0} = 1,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a seção de choque do Yb³⁺ quando excitado na ressonância (em 976 nm), e

$$F(T) = \left[\exp\left(\frac{E_{ph}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-p}, \quad (3.12)$$

considera a população de fônons no meio hospedeiro. O expoente p está associado ao número de fônons ópticos que participam do processo de excitação do íon doador, E_{ph} é a energia de fônon, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

A excitação do Yb³⁺ de seu nível fundamental $^2F_{7/2}$ para o estado excitado $^2F_{5/2}$, requer a participação de um fônon óptico para compensar a diferença de energia ($\sim 848 \text{ cm}^{-1}$) que existe entre a energia da fonte de bombeio em $1,064 \mu\text{m}$ (9398 cm^{-1}) e a energia associada a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Yb³⁺ (10246 cm^{-1}). Para a amostra LSCAS, nós assumimos $p = 1$, visto que neste material $E_{ph} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$. Deste modo, como a seção de choque efetiva do Yb³⁺ depende do número de fônons da matriz hospedeira, haverá um aumento de sua magnitude com o aquecimento da amostra, e portanto, o processo de excitação para CAE dos estados excitados dos níveis luminescentes do aceitador Tm³⁺, é uma função da temperatura.

Embora o primeiro e o terceiro passos de transferência de energia do Yb³⁺ para o Tm³⁺ sejam não ressonantes, eles ocorrem de forma Stokes, e assim, dependem muito fracamente da temperatura. Esses processos não ressonantes simplesmente irão reduzir a eficiência da CAE. Existe também uma fraca dependência do tempo de vida (τ_3) da emissão em 480 nm com a temperatura por meio da taxa de decaimento por multifônons, que é dada por [10]:

$$\tau_3(W_{mp}^{T_0}, T) = \left\{ \frac{1}{\tau_{30}} + W_{mp}^{T_0} \left[\frac{1 - \exp\left(\frac{1,44E_{ph}}{T_0}\right)}{1 - \exp\left(\frac{1,44E_{ph}}{T}\right)} \right]^{\Delta E_{3a}/\Delta E_{ph}} - 1 \right\}^{-1}. \quad (3.13)$$

No qual $W_{mp}^{T_0}$ é a taxa de decaimento por multifônons na temperatura T_0 , ΔE_{3a} é diferença de energia que existe entre o nível 3 (1G_4) e o nível imediatamente abaixo dele

($^3F_{2,3}$), τ_{30} é tempo de vida do nível 3 envolvendo somente a taxa radiativa e processos de transferência de energia, e E_{ph} é a energia de fônon.

Usando as equações (3.11) a (3.13) para fitar os dados experimentais mostrados na Figura 3.7, encontramos $W_{mp}^{T_0}(300 K) = 1150 s^{-1}$ e $C_{d3} = 14 \times 10^{-18} cm^3/s$. A pequena diferença entre o valor obtido para C_{d3} usando a equação (2.39) para aquele obtido usando a (3.11) pode ser explicado considerando que para altas intensidades de excitação o efeito da temperatura induzida pelo bombeio não foi considerado no ajuste da Figura 3.5. De fato, a temperatura local na amostra deve ser bem maior que a temperatura ambiente, apesar da seção de choque de absorção do Yb^{3+} em 1,064 μm ser duas ordens de grandeza menor que na ressonância (976 nm).

Nota-se na Figura 3.5 que o ajuste teórico não é tão bom para altas potências de excitação, que é um indicativo do aquecimento da amostra pela excitação. Fazendo novamente o ajuste na Figura 3.5 para potência de excitação até 0,65 W (Figura 3.5b), o valor se reduz a $C_{d3} = (14,2 \pm 0,2) \times 10^{-18} cm^3/s$ [$b = 1,8 \pm 0,2$] e $I_S = 515 kW/cm^2$ [$a = (1,24 \pm 0,2) W^{-1}$], muito mais próximo dos valor obtidos anteriormente.

Calculando a derivada de r com relação à T (dr/dT), como mostrado na curva em azul na Figura 3.7, observamos que para baixas temperaturas a variação de 1 °C produz um $\Delta r \approx 0,05$, indicando que para a mesma precisão de antes (quatro dígitos ou mais) é possível detectar variações da ordem de miliCelsius. É importante notar ainda que a razão r pode ser facilmente obtida, tanto em função da potência como da temperatura, registrando o espectro de emissão na região entre 300 e 900 nm em diferentes potências de excitação e/ou temperaturas.

Uma análise interessante a ser feita é verificar se existe algum efeito de “memória” em relação à variação da temperatura, ou seja, verificar se a razão r varia de modo diferente quando a temperatura aumenta ou diminui na execução do experimento, o que caracterizaria um efeito do acúmulo de calor na amostra. Este estudo é mostrado na Figura 3.8, nessa figura o experimento foi alinhado em 25°C e 300 °C respectivamente para as medidas aumentando e diminuindo a temperatura da amostra. O intervalo de tempo entre medidas foi de aproximadamente 3 minutos. Como é visto na figura, não há nenhum efeito de acumulação de calor na amostra na região de temperatura estudada. O que era de se esperar, já que a difusividade térmica da amostra é relativamente alta, fazendo com que o equilíbrio térmico seja alcançado rapidamente.

A pequena diferença apresentada para temperaturas menores está dentro da faixa do erro experimental.

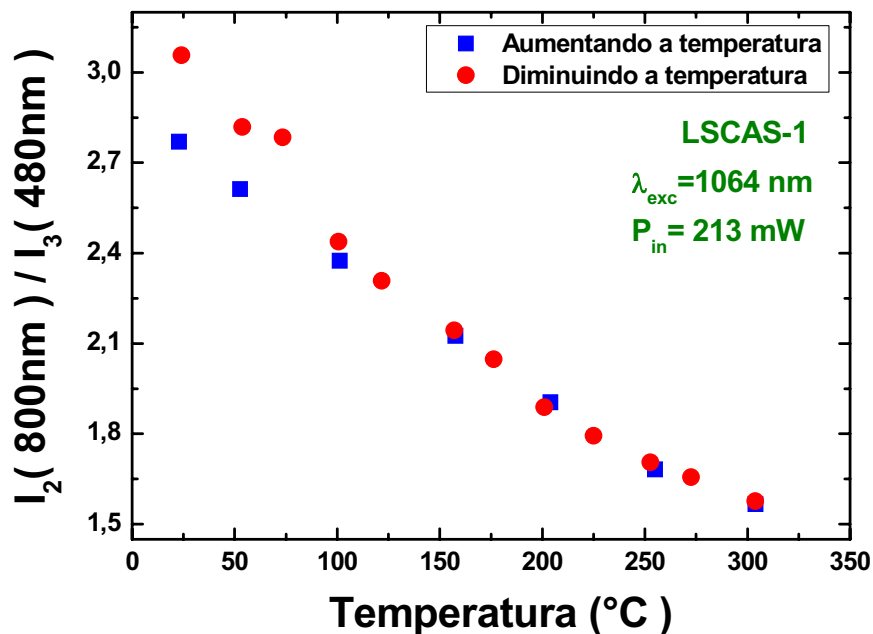


Figura 3.8: Razão das áreas integradas $r = I_2(800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$ em função da temperatura (T) para a amostra LSCAS-1, para uma potência de excitação fixa em 0,213 W e $\lambda_{\text{exc}} = 1,064\text{ }\mu\text{m}$. Resultados aumentando e diminuindo a temperatura são apresentados.

Na Figura 3.9 apresentamos r versus temperatura para as amostras LSCAS-1, LSCAS-3 e LSCAS-5. Para essas amostras, não foi possível analisar mais precisamente essa dependência devido à grande flutuação dos resultados para temperaturas acima de 150 °C. Não sabemos a origem das flutuações nos resultados para altas temperaturas, e mais medidas precisam ser feitas para tentar encontrar a causa.

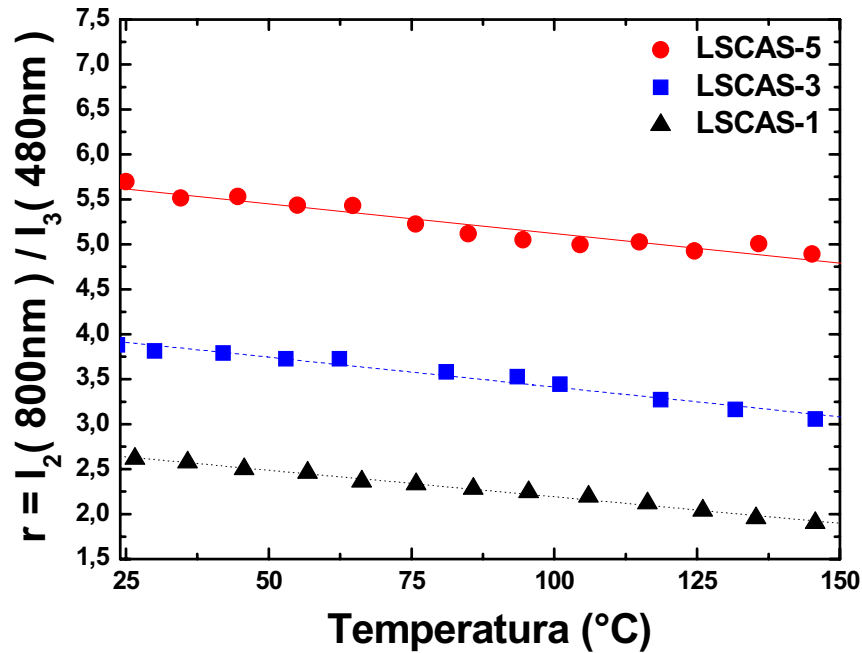


Figura 3.9: Razão das áreas integradas $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$ em função da temperatura (T), para uma potência de excitação fixa em $0,219 \text{ W}$ e bombeio em $1,064 \mu\text{m}$, para as amostras LSCAS-1, LSCAS-3 e LSCAS-5.

Se considerarmos um comportamento linear na Figura 3.9, os ajustes fornecem os coeficientes angulares $-0,00591/^\circ\text{C}$, $-0,00663/^\circ\text{C}$ e $-0,00660/^\circ\text{C}$ respectivamente para as amostras LSCAS-1, LSCAS-3 e LSCAS-5. No entanto, devido às flutuações nos resultados das amostras mais dopadas, não podemos fazer muitas generalizações sobre essas sensibilidades com a temperatura. Deve ser observado ainda nos resultados da Figura 3.9 que, para uma mesma temperatura (25°C , por exemplo), o valor de r aumenta com o crescimento da concentração. Isto ocorre por causa dos processos de RC^{14} que afetam mais a emissão em 480 nm que em 800 nm . Em relação ao valor das inclinações (dr/dT) foi obtido que são praticamente os mesmos (não mostrados aqui), caracterizando que a principal dependência com a temperatura está no processo de excitação do íon doador.

¹⁴ A RC aumenta fortemente com a concentração de íons de Tm^{3+} .

3.5 Resultados e discussão para as amostras de vidros Teluritos (TL)

Inicialmente na Figura 3.10 mostramos, em temperatura ambiente, espectros típicos de luminescência para a amostra TL-3, com baixa (0,043 W) e alta (0,402 W) potência de excitação e sob excitação anti-Stokes em 1064 nm. Podemos perceber que ele é similar aquele apresentado na Figura 3.4 para a amostra LSCAS-1.

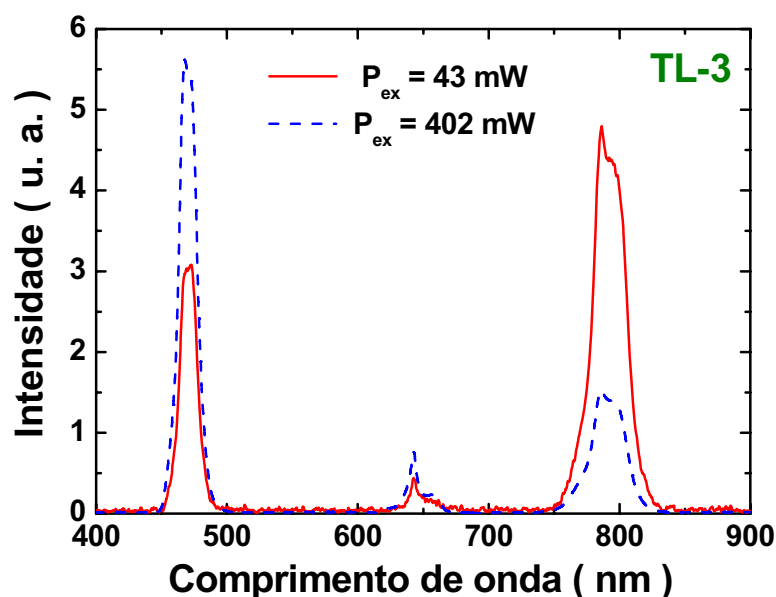


Figura 3.10: Espectros típicos de luminescência para a amostra TL-3 sob excitação anti-Stokes em 1,064 μm , para baixa (0,043 W) e alta (0,402 W) potência de excitação em temperatura ambiente ($T = 23^\circ\text{C}$).

3.5.1 *Switching* de cor com a potência de excitação nos vidros TL

Uma melhor análise dos resultados é obtida se investigarmos a razão $r = I_2(800\text{ nm})/I_3(480\text{ nm})$ ao invés de olharmos somente o espectro de emissão (Figura 3.10), como é visto na Figura 3.11a. A derivada de r com a potência de excitação também foi analisada e é mostrada na Figura 3.11b.

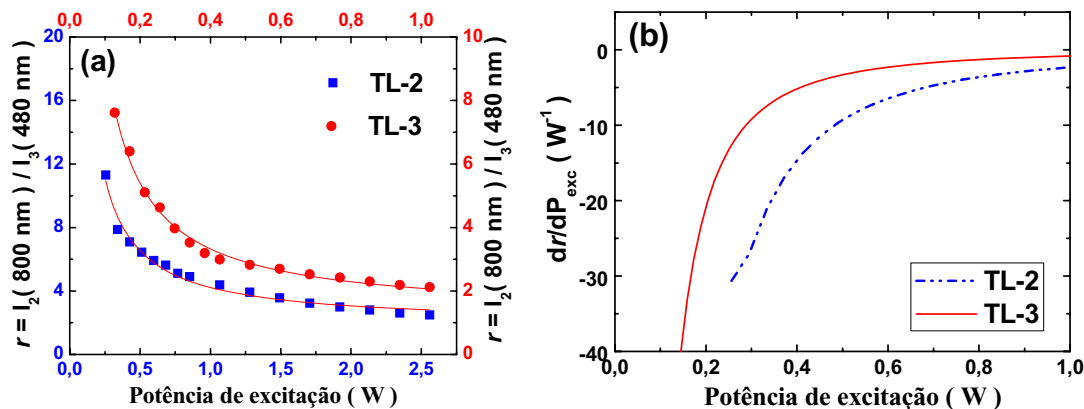


Figura 3.11: (a) Razão das áreas integradas $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras TL-2 e TL-3 em função da potência de excitação. (b) Derivada de r em relação à P_{exc} em função da potência de excitação (dr/dP_{exc}). O comprimento de onda de excitação foi igual a 1064 nm.

Vemos na Figura 3.11 que a amostra TL-2 necessita de mais potência para alcançar o comportamento assintótico que a amostra TL-3. Isto é devido ao fato da concentração de Yb^{3+} ser bem maior (6 vezes mais) na amostra TL-3. Como resultado disto, a amostra TL-3 apresenta uma variação de r com a potência bem maior que a TL-2 (em potências menores que 400 mW), como mostrado na Figura 3.11b.

Os ajustes teóricos usando a equação (3.10) são também mostrados na Figura 3.11 e Tabela 3.1. A análise não foi realizada para a amostra TL-1 devido à baixa concentração de íons de Yb^{3+} , que associada à excitação anti-Stokes, não forneceu bons resultados para a região de potência estudada.

Amostra	a (W^{-1})	b	I_S (KW/cm^2)
TL-2	$0,82 \pm 0,09$	$0,53 \pm 0,04$	777
TL-3	$1,5 \pm 0,1$	$0,80 \pm 0,04$	419

Tabela 3.1: Resultados para as amostras TL-2 e TL-3 obtidos a partir de ajustes teóricos usando a equação (3.10).

Como pode ser observado na Tabela 3.1, o valor do parâmetro a para a amostra TL-2 é menor que aquele da amostra LSCAS-1 ($a = (1,14 \pm 0,09)\text{W}^{-1}$) e praticamente metade do valor encontrado para a amostra TL-3. O que implica que a intensidade de saturação (I_S) da amostra TL-2 é quase duas vezes o valor para a amostra TL-3 ($a = 2/\pi\omega_c^2 I_S$).

Em relação ao parâmetro b não pudemos aprofundar as análises, uma vez que não conhecemos o tempo de vida (τ_3) do nível 1G_4 (que emite em 480 nm) do Tm^{3+} , o

qual juntamente com outros parâmetros nos possibilitaria conhecer os valores de C_{d3} e compará-los com os outros resultados obtidos aqui.

3.5.2 Switching de cor com a temperatura nos vidros TL

Quando fixando a potência de excitação anti-Stokes e variando a temperatura, os resultados nos vidros teluritos mostraram pouca variação na razão das intensidades (em r), principalmente para as amostras TL-1 e TL-2, igualmente como ocorrido com excitação ressonante. No caso de excitação anti-Stokes a variação foi ainda menor. Além disto, os resultados apresentaram muitas flutuações para a amostra TL-2. A única amostra que apresentou um resultado razoável foi a TL-3 e estes serão exibidos na próxima subseção, já os comparando com aqueles obtidos para a amostra LSCAS-1.

3.6 Comparação do switching de cor com a temperatura e intensidade obtidos para as amostras LSCAS e TL

Inicialmente vamos comparar os resultados das amostras LSCAS-1 e TL-3 fixando a temperatura e variando a potência de excitação, os resultados são mostrados na Figura 3.12. Foram escolhidas as amostras LSCAS-1 e TL-3 porque elas apresentam concentrações de Yb^{3+} e Tm^{3+} mais próximas uma da outra.

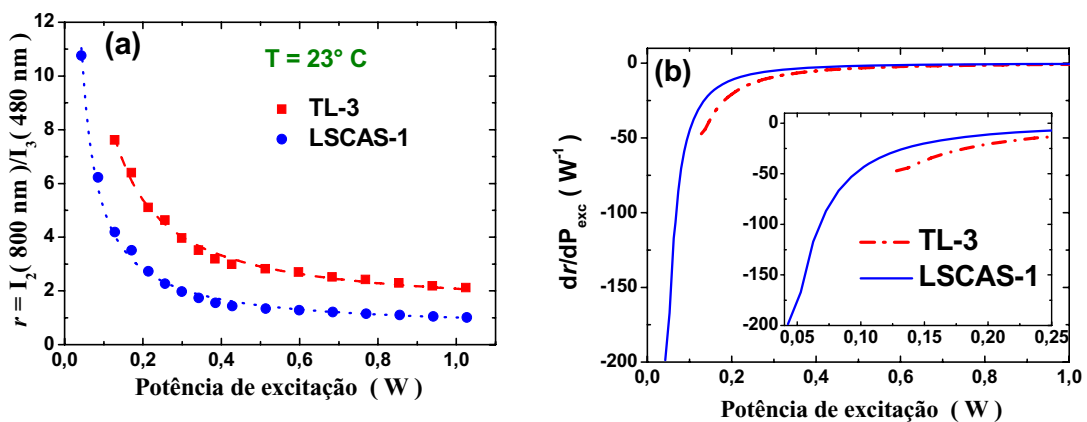


Figura 3.12: a) Razão das áreas integradas, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras LSCAS-1 e TL-3 em função da potência de excitação, em temperatura ambiente ($T = 23^\circ\text{C}$). (b) Derivada (dr/dP_{exc}) de r em função da potência de excitação. Excitação em 1064 nm.

Na Figura 3.12(a), onde apresentamos a razão r versus P_{exc} para as duas amostras, vemos que elas apresentam basicamente o mesmo comportamento. No entanto, observando em detalhes se percebe que a amostra LSCAS-1 é mais sensível, mostrando uma maior variação de r com P_{exc} . Por exemplo, no intervalo de potência de 0,128 a 0,94 mW, r reduziu por 3,47 vezes para a amostra TL-3 enquanto 4,03 vezes para a LSCAS-1. Isso ocorre provavelmente devido à maior concentração de Yb^{3+} e menor concentração de Tm^{3+} presentes na amostra TL-3. A maior concentração de Yb^{3+} deve reduzir a dependência com a potência no efeito de saturação da absorção do bombeio pelo Yb^{3+} , enquanto a concentração de Tm^{3+} muito reduzida deve diminuir a eficiência dos processos de TE e, portanto, populando menos os níveis excitados do Tm^{3+} e assim exigindo mais potência para produzir as saturações dos níveis emitindo em 1800, 800 e 480 nm¹⁵.

Outra análise feita foi fixando a potência de excitação e variando a temperatura. Os resultados são apresentados na Figura 3.13, onde é visto que a amostra LSCAS-1 apresenta maior sensibilidade que a TL-3. Novamente, a explicação mais provável é igual àquela dada para o comportamento com a potência. Também fizemos medidas variando a temperatura nas amostras TL-1 e TL-2 mas, não a incluímos pelos motivos já relatados antes (baixa variação em r e muitas flutuações nos resultados).

Em resumo, as comparações feitas não foram muito justas, pois não tínhamos amostras diferentes com concentrações de Yb^{3+} e Tm^{3+} iguais, no entanto, tudo indica que a amostra LSCAS é um sistema muito/mais eficiente para *switching* de cor e poderá possivelmente ser empregado para aplicações futuras.

¹⁵ As concentrações das amostras LSCAS-1 e TL-3 foram respectivamente 2 peso% de Yb^{3+} e 0,5 peso% de Tm^{3+} , e 3 peso% de Yb^{3+} e 0,1 peso% de Tm^{3+} . Para mais informações veja as partes 2.12.1 e 2.12.2 na seção 2.

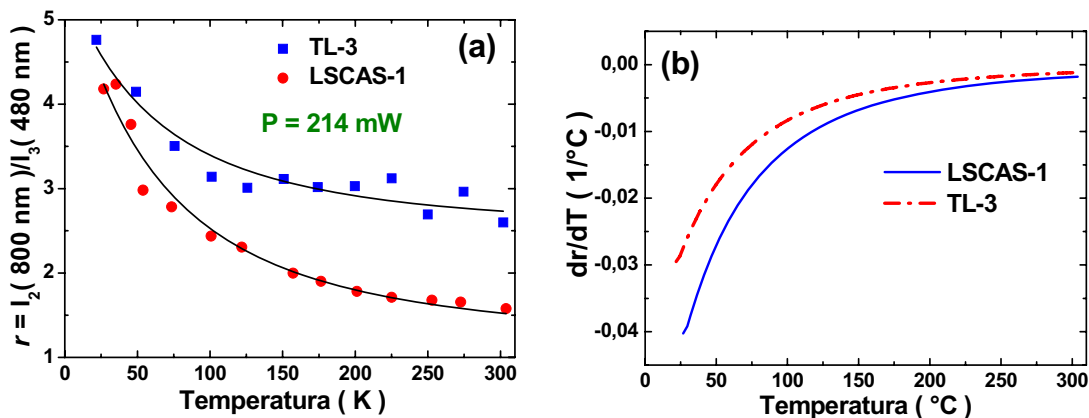


Figura 3.13: (a) Razão das áreas integradas, $r = I_2(800 \text{ nm})/I_3(480 \text{ nm})$, das amostras LSCAS-1 e TL-3 em função da temperatura, para uma potência de excitação de 214 mW fixa. (b) Derivada (dr/dP_{exc}) da razão r em função da potência de excitação. O comprimento de onda de excitação usado foi de 1064 nm.

3.7 Conclusões

Em resumo, investigamos os efeitos da intensidade de bombeio e da temperatura sobre as emissões por CAE e principalmente sobre a sintonização de cor entre as emissões em 800 e 480 nm de sistemas vítreos co-dopados com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ sob excitação anti-Stokes em 1064 nm. Os resultados revelaram uma redução de 20 vezes na razão das emissões em 800 e 480 nm, quando a intensidade de excitação foi elevada de 27 para 700 kW/cm^2 . Já quando a potência foi fixada em 0,214 W e a temperatura variada de 23 °C para 304 °C, a redução observada foi de 4 vezes. O entendimento dessas dependências fortes e do crescimento intenso da emissão em 480 nm quando comparado com a emissão em 800 nm foi atribuído a vários processos eficientes que ocorrem na excitação dos níveis emissores do Tm^{3+} , mesmo sob excitação não-ressonante. Embora outros efeitos estejam presentes, por exemplo, decaimentos por multifônons, a dependência com a temperatura é atribuída principalmente à dependência que a seção de choque de absorção do itérbio possui com a temperatura, por meio da participação de fônons no processo de excitação anti-Stokes. A partir das análises teóricas foi possível obter também informações quantitativas de alguns parâmetros, o que possibilitou um melhor entendimento dos resultados.

As comparações feitas dos resultados obtidos para as diferentes matrizes, embora não muito justas por não termos concentrações de TRs iguais, indicam que o sistema LSCAS é mais eficiente e indicado para dispositivos que possam explorar o *switching*

de cor. Adicionalmente, é importante dizer que os resultados apresentados nesta seção podem ter aplicações potenciais em vários campos tecnológicos, como no desenvolvimento de sensores e redes ópticas, bem como na área de telecomunicações ópticas.

4 GUIAS DE ONDAS FABRICADOS COM LASER DE FEMTOSEGUNDO EM CERÂMICA Nd:YAG E CRISTAL Nd:YVO₄

Nesta seção 4 trataremos de como é possível construir guia de ondas a partir do uso de lasers de femtosegundo em dois materiais (YVO₄ e cYAG) dopados com Nd³⁺. Mostraremos no caso da amostra Nd:YVO₄ que ela pode ser usada no desenvolvimento de laser de auto-Raman integrado, devido a grande emissão Raman que o material YVO₄ possui e que é preservada durante a construção do guia. Cabe mencionar aqui que, do que sabemos, esta é a primeira vez que foi feita escrita com laser de femtosegundo nesse material para fabricar guia de ondas.

Já no caso da amostra Nd:cYAG discutiremos uma configuração de inscrição de filamentos que faz com que algumas propriedades do guia permaneçam quase inalteradas, quando o material é submetido a altas temperaturas, o que é muito relevante para os casos que se deseja usar altas potências lasers se propagando no guia, as quais geram grandes gradientes de temperatura.

Para fazer o estudo descrito acima, apresentaremos uma breve descrição sobre a interação da luz com a matéria, com especial atenção para os fenômenos associados aos pulsos ultracurtos, como o usado em nosso trabalho.

4.1 Considerações teóricas

A tecnologia laser no regime de subpicosegundo surgiu por volta da década de 70 [118]. Nos anos seguintes, os lasers de subpicosegundo e femtosegundo foram aplicados no estudo de uma grande variedade de processos ultrarrápidos em diferentes campos da ciência [119, 120], incluindo espectroscopia resolvida no tempo em sólidos. Mais recentemente, os lasers de femtosegundo começaram a ser aplicados no processamento de materiais. E aqui se incluí a técnica de inscrição de filamentos para a fabricação de guias de ondas, muitas vezes conhecida como técnica DLW (*Direct Laser Writing*), que é abordado nessa seção e na seguinte.

Podemos considerar que já foi bem explorado o tratamento de materiais usando fontes lasers que operam no modo contínuo (CW) ou em pulsos longos. Contudo, o entendimento de como o laser de femtosegundo (e outros ultracurtos) mudam as propriedades de certo meio ao interagir com ele, ainda precisa de mais estudos [121]. Mas, já se sabe que existe uma grande vantagem em se usar laser com pulso ultracurto em relação aos lasers com pulsos longos de nano- e picosegundo, pois ele permite um controle dos efeitos térmicos que ocorrem durante a interação laser-matéria, como discutiremos mais na seção 5.

A seguir, estudaremos um pouco da escala de tempo em que diversos fenômenos físicos ocorrem no material após a interação do laser com ele.

4.1.1 Entendendo como ocorre a interação da luz com a matéria

Obviamente o primeiro estágio neste processo de interação laser-matéria é a deposição de certa quantidade de energia em tal meio. A quantidade total de energia depositada e a distribuição espacial e temporal determinarão a mudança que será causada na estrutura em que ela foi depositada.

O processo primário que ocorre como resultado desta interação laser-matéria é a excitação de elétrons de seu estado de equilíbrio para algum estado excitado, como resultado da absorção de fótons. Um exemplo é quando um material é dopado com algum elemento terra-rara e o elétron é levado para outro nível atômico de mais alta energia. Outro exemplo é o caso de elétrons num semiconductor sem elementos dopantes na matriz. Neste caso, eles podem ser excitados da banda de valência para a banda de condução por meio da absorção de um fóton ou dois fótons, como esquematizado na Figura 4.1. Ainda neste exemplo, outro processo que pode ocorrer neste material semiconductor é quando vários fótons são absorvidos (processo por multifótons), possibilitando a ionização do material, também mostrado na Figura 4.1.

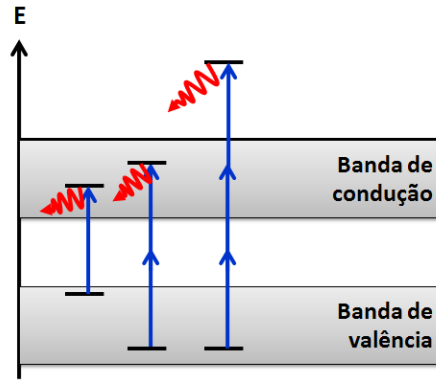


Figura 4.1: Esquema de um laser interagindo com material semicondutor. Após a absorção de um ou dois fótons o elétron é levado da banda de valência para a banda de condução. Outro processo que é mostrado é quando há a absorção de multifótons e o material é ionizado. As setas para cima correspondem aos fótons absorvidos. As setas onduladas e para baixo representam a relaxação do estado excitado.

Quando o pulso laser é curto e fluência relativamente alta é utilizada, os processos por multifótons são altamente prováveis devido ao fato de que a probabilidade de absorções não-lineares cresce fortemente com a intensidade laser. Tal excitação inicial é seguida por uma sequência de processos complexos, que eventualmente determinarão as modificações estruturais ao final da interação da radiação laser com a matéria. Os intervalos de tempo destes processos podem, de forma aproximada, ser esquematizados na Figura 4.2. A seguir comentaremos cada um deles.

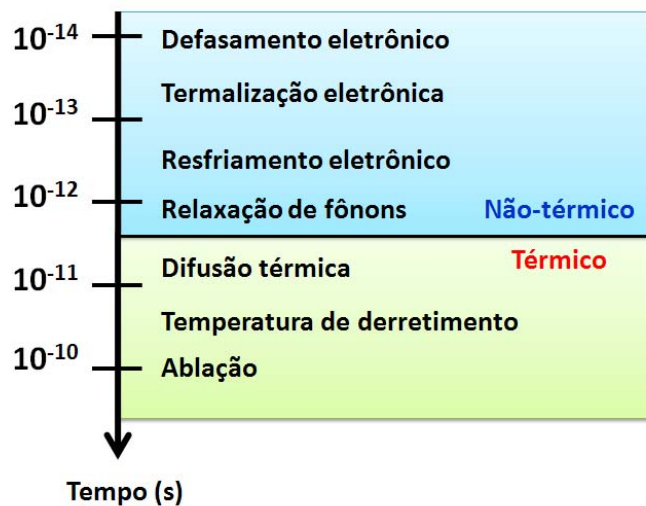


Figura 4.2: Escala temporal de vários processos secundários que ocorrem após a excitação laser [121].

a) Defasamento eletrônico: A excitação eletrônica primária é associada com um estado de polarização do material e ocorre numa escala de tempo extremamente curta.

Processos de defasamento eletrônico destroem a polarização, rigorosamente, numa escala de tempo da ordem de aproximadamente 10^{-14} s [122]. Podemos pensar no defasamento eletrônico como um processo que muda a fase do estado excitado sem afetar a distribuição eletrônica de energia. A noção de defasamento está relacionada à relaxação do tipo spin-spin nos processos de ressonância magnética [123].

b) Termalização eletrônica: A distribuição inicial de estados eletrônicos excitados corresponde a um conjunto de estados acoplados por transições ópticas. A ocupação destes estados é rapidamente alterada pela interação carga-carga, e uma situação de quase-equilíbrio é estabelecida na configuração eletrônica numa escala de tempo de aproximadamente 10^{-13} s. A distribuição de energia das cargas sobre os estados disponíveis é descrita pela distribuição de Fermi-Dirac com uma temperatura característica T_e , a qual é maior do que a temperatura da rede. Os experimentos de Knox et al. [124] em GaAS/GaAlAs representam um típico exemplo de termalização eletrônica.

c) Resfriamento eletrônico: O estado de quase-equilíbrio é afetado pelo resfriamento eletrônico que ocorre numa escala de tempo da ordem de 10^{-13} a 10^{-12} s pela emissão de fônons. Um experimento feito por J. R. Goldmann et al. [125] mostrou que o tempo de relaxação da distribuição térmica de elétrons muito quentes pode ser obtido para o caso de sílica foto-excitada.

d) Relaxação de fônons: O resfriamento eletrônico pela emissão de fônons leva à geração de certos modos de fônons. Esses fônons relaxam predominantemente por interações não-harmônicas com outros modos de fônons. Um exemplo deste tipo de processo é o surgimento de uma população na zona de fônons ópticos durante a relaxação dos portadores de carga foto-excitados em GaAs, e a subsequente relaxação dos fônons ópticos pela emissão de fônons acústicos [126].

e) Difusão térmica: O estágio final do processo de termalização é a redistribuição dos fônons sobre toda a zona de Brillouin de acordo com a distribuição de Bose-Einstein. Neste ponto a temperatura do material, que foi excitado pelo laser, pode ser definida, e a

distribuição de energia é caracterizada pela distribuição de temperatura. Existe certo consenso de que alguns picosegundos após a deposição da energia laser, a distribuição de energia é próxima o bastante daquela relacionada ao equilíbrio térmico, e para muitos efeitos práticos futuras evoluções do sistema podem ser descritas em termos de processos térmicos. Este ponto de vista não exclui a possibilidade de que o estabelecimento rigoroso do equilíbrio térmico, incluindo todos os modos de excitação do material, necessita de um tempo maior que este para alcançar o equilíbrio.

Após o processo de termalização a distribuição espacial da energia pode ser caracterizada por um perfil de temperatura. Para um pulso laser suficientemente curto ele será determinado pelo perfil de intensidade da absorção óptica. Assim, grandes gradientes de temperatura podem ser produzidos em materiais com coeficientes de absorção óptica altos. Nessas condições a difusão térmica começa a ocorrer em escalas de tempo da ordem de 10^{-11} s. Os detalhes de como será a evolução do processo irão depender do coeficiente de transporte térmico e das propriedades térmicas do material.

e) Temperatura de derretimento: Quando uma quantidade suficiente de energia é depositada no material, a temperatura de derretimento é eventualmente alcançada, e a transição sólido-líquido pode ocorrer. Neste estágio, haverá no material as duas fases, sólida e líquida, e a região que separa estas duas fases irá se mover expandindo a região que está em fase líquida. O tempo para derreter certa camada de material é relativamente longo devido à baixa velocidade da interface sólido-líquido que em alguns casos é da ordem da velocidade do som. Por exemplo, é necessário de 50 a 100 ps para derreter uma camada de 20 nm de sílica usando pulsos laser de picosegundo [127]. Medidas detalhadas mostram que no derretimento da sílica velocidades da ordem de 100 m/s podem ser alcançadas [128].

e) Ablação: Muitas aplicações no processamento de materiais usando lasers requerem a ablação da matéria da superfície dos sólidos. Devido ao fato de que no processo de ablação ocorrem transportes de grandes quantidades de partículas pesadas, esses processos tendem a ser lentos se comparados com a escala de tempo da termalização da energia. Mecanismos térmicos de ablação como a evaporação e a ebulição desempenham papel importante nestes casos, em especial se a energia de processamento

foi depositada por um laser de femtosegundo. Miotello e Kelly [129] publicaram um excelente trabalho sobre os possíveis processos térmicos envolvendo ablação.

Uma notável exceção de processos térmicos com ablações lentas é a ablação rápida do material seguida pela transição sólido-plasma de forma direta e ultra-rápida. Este processo ocorre quando um campo elétrico de um pulso laser excede o limiar de *breakdown* óptico. Este modo de ablação é o mecanismo dominante quando o material está interagindo com pulsos lasers de femtosegundo intensos.

Após comentarmos cada processo resultante da interação laser-matéria, é conveniente destacarmos uma divisão que existe na escala de tempo em que a termalização da energia começa a ocorrer, que é: existe uma distinta divisão em torno de 10^{-12} s separando os processos não-térmicos dos térmicos, como mostrado na Figura 4.2. Deste ponto de vista, o processamento laser no regime de femtosegundo permite certo controle sobre o tipo de modificação que se deseja induzir no material. Se uma certa mudança estrutural ocorre num tempo maior que 10^{-12} s podemos concluir que os mecanismos térmicos serão os dominantes. Nestas condições, é pouco provável que a duração do pulso na deposição inicial de energia venha a ser muito relevante. Por outro lado, se as interações ocorrem numa escala de tempo menor que 10^{-12} s, a largura temporal do pulso laser desempenhará um papel crucial no processo de interação laser-matéria, e este tipo de regime ainda é algo não totalmente compreendido.

Em termos práticos podemos caracterizar o processamento de materiais usando laser de femtosegundo como um processo em que há ou não gradientes de temperatura extremamente grandes como resultado da interação laser-matéria. Devemos ressaltar novamente aqui que a aplicação de pulsos lasers ultrarrápidos é uma área bastante vasta, com potenciais aplicações a depender do que se está explorando: Excitação de multifônons, supressão da interação do pulso laser com o material que sofreu ablação, redução de efeitos não desejados que são causados pela condução de calor, etc.

Uma vez que comentamos sobre como ocorre o processo de interação laser-matéria, passaremos a falar um pouco do íon de Nd³⁺, que é o elemento dopante dos materiais investigados nesta seção.

4.2 Sistemas dopados com Nd³⁺

Em seções anteriores apresentamos dois importantes terras-raras: o Yb³⁺ e o Tm³⁺. Apresentaremos agora outro terra-rara muito utilizado como dopante em materiais, o Nd³⁺, que pode ser encontrado nos estados de valência 2+, 3+ e 4+ [130], sendo entretanto mais usado na forma 3+.

O Nd³⁺ tem sido muito utilizado do ponto de vista tecnológico, e também é muito importante do ponto de vista histórico, pois foi o primeiro laser de estado sólido a operar continuamente em temperatura ambiente no material CaWO₄:Nd³⁺, no ano de 1961 [131]. Na década de 70 os lasers de Nd³⁺ de alta potência foram largamente utilizados. Inicialmente ele foi muito usado como dopante em matrizes vítreas, mas rapidamente sua aplicação em outros tipos de materiais começou a ser explorada.

Grande parte das aplicações na medicina e na odontologia usam lasers que operam em 1064 nm (referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Este comprimento de onda é escolhido porque o coeficiente de absorção óptica da pele na região do infravermelho é baixo, possibilitando que o feixe incidente penetre bastante, chegando até a região subcutânea. Além disto, na área científica esta região espectral é de particular interesse, o que faz com que este íon terra-rara seja um dos mais estudados em nossos dias, em particular, no estado 3+ [132]. O Nd³⁺ também possui outras duas importantes emissões, uma em 890 nm referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e outra em 1300 nm associada a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Estas duas linhas de emissão possuem grande aplicação na área das telecomunicações. Todas estas transições citadas estão esquematizadas na Figura 4.3.

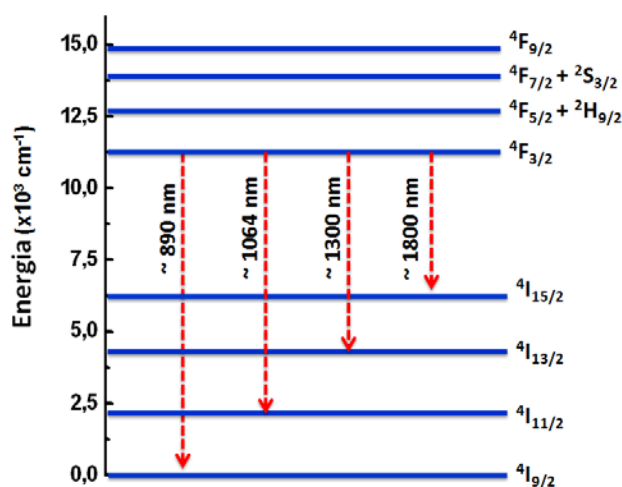


Figura 4.3: Diagrama simplificado das principais emissões do íon Nd³⁺.

4.3 Amostras utilizadas

4.3.1 Amostra Nd:YVO₄

O ortovanadato de ítrio dopado com neodímio, que daqui por diante designaremos simplesmente por Nd:YVO₄, é uma das grandes opções para o desenvolvimento de lasers de estado sólido [133]. Ele combina simultaneamente as propriedades espectroscópicas dos íons de Nd³⁺ na rede YVO₄ (que apresentam bandas de absorção largas, e seções de choque de absorção e de emissão intensas [134]) com as excelentes propriedades da matriz YVO₄ (boas propriedades térmicas e mecânicas, e alto ganho Raman [135]), fazendo dele um ótimo material para fabricação de lasers de auto-Raman com alta eficiência quando bombeado com lasers de diodo [136].

O cristal Nd:YVO₄ usado neste trabalho possui uma concentração de 1 at % de Nd³⁺, e o tamanho de 6×2×5 mm³ ao longo dos eixos *a*, *b* e *c*, respectivamente.

4.3.2 Amostra Nd:cYAG

A cerâmica YAG altamente transparente também foi dopada com neodímio, que iremos daqui por diante designá-la por Nd:cYAG. Ela é considerada hoje um dos materiais mais promissores para a fabricação de lasers devido às suas ótimas propriedades ópticas [104, 137, 138]. A amostra Nd:cYAG utilizada neste trabalho foi fabricada pelo Baikoskii Ltda (Japão) e é um cubo de 1×1×1 cm³ com concentração nominal de 2 at %.

4.4 A técnica DLW e sua importância nos materiais estudados

Como falamos anteriormente esta técnica recebe este nome por causa do termo em inglês associado a ela *Direct Laser Writing* (DLW), que consiste em escrever filamentos, ou outros elementos geométricos no material, a partir das mudanças micro-estruturais geradas como resultado da interação do laser de femtosegundo com a

matéria. Estas mudanças são danos¹⁶, compressões, dilatações na rede, dentre outros efeitos, que resultam na mudança do índice de refração local gerando regiões de guia de ondas.

Em nosso trabalho a configuração de interesse é a criação de filamentos, que resultarão em dois tipos de estruturas, uma chamada de “filamento-duplo”, na qual pares de filamentos são criados, como será visto nos resultados obtidos para a amostra Nd:YVO₄. E o outro tipo de estrutura chamaremos de guia “filamento-quadrado”, em que dois pares de filamentos são fabricados gerando uma estrutura quadrada, como será visto na amostra Nd:cYAG. Nesta amostra também foi construído estruturas do tipo filamento-duplo com o objetivo de compará-las com o tipo filamento-quadrado.

Diferentes técnicas foram desenvolvidas para se construir guia de ondas em Nd:YVO₄, especialmente por meio da implantação de íons e difusão de íons de Nd³⁺ [139, 140]. Infelizmente, esses métodos possuem problemas inerentes, tal como a ausência de possibilidade de se fabricar guia de ondas em três dimensões (3D), e também perdas nas propriedades de fluorescência do Nd³⁺ [141]. Assim, existe uma grande procura por métodos que permitam a construção de estruturas de guia de ondas em 3D neste material, e também que preservem a fluorescência dos íons de Nd³⁺.

A utilização do laser de femtosegundo para fabricar guia de ondas tem sido demonstrado ser uma técnica poderosa, com a possibilidade de controlar as propriedades do guia a partir da escolha adequada dos parâmetros de inscrição da estrutura que se deseja fabricar [29]. Apesar dos bons resultados obtidos em outros sistemas [141-143], a possibilidade de fabricar guia de ondas usando a técnica DLW em cristais de Nd:YVO₄ não havia ainda sido explorada.

Apesar dos vários métodos já desenvolvidos para a fabricação de guia de ondas em sistemas Nd:cYAG [144], a técnica DLW é de especial relevância porque reduz o tempo de processamento da fabricação, é relativamente simples, e apresenta uma grande versatilidade para a construção de estruturas em três dimensões (3D) [145]. No caso dos sistemas Nd:cYAG, as estruturas do tipo filamento-duplo tem mostrado possuir excelentes propriedades ópticas (e de qualidade superior) para a fabricação de lasers compactos [20, 141].

Um dos problemas neste processo de fabricação de guia de ondas usando laser de femtosegundo é a instabilidade associada ao estresse produzido na rede pelo laser,

¹⁶ Quando nos referimos a “danos” estamos considerando mudanças micro estruturais (defeitos) geradas na matriz.

mudança esta que é uma das responsáveis pela variação sofrida no índice de refração para permitir o confinamento da luz. A instabilidade a que nos referimos é que o estresse produzido relaxa a altas temperaturas [20]. Este é um aspecto negativo, quando consideramos a possibilidade de utilizar grandes potências se propagando nestes guias, onde as altas intensidades laser produzirão grandes gradientes de temperatura [146].

Com base no problema apresentado anteriormente, nesta seção mostraremos também como é possível usar a técnica DLW para construir guia de ondas (em Nd:cYAG) que são resistentes a altas temperaturas, usando a configuração tipo guia filamento-quadrado.

Para verificar a localização espacial, a magnitude das mudanças micro-estruturais produzidas nos materiais estudados nesta seção, bem como as variações no índice de refração do material, nós fizemos medidas de micro-luminescência e imagens de micro-Raman, que serão descritas posteriormente juntamente com detalhes do processo de fabricação.

4.5 Aparato experimental e descrição do experimento (amostra Nd:YVO₄)

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. O feixe laser foi direcionado ao longo do eixo *c* do Nd:YVO₄, e foi focalizado com uma objetiva de 10× (NA = 0,3). A amostra foi transladada ao longo da direção cristalográfica *a*, por meio de um estágio motorizado com resolução translacional de 0,2 μm. O foco da objetiva foi posicionado a 250 μm abaixo da superfície da amostra, e dois filamentos foram escritos no material com uma separação de 15 μm entre eles, como mostrado na Figura 4.4, por meio da translação da amostra a uma velocidade de 50 μm/s (cinco vezes maior que a velocidade usada na construção de guias de ondas em Nd:YAG) [143].

A energia do pulso foi variada de 10 até 25 μJ, e o melhor resultado obtido para as qualidades dos guias foi para uma energia intermediária de 13 μJ/pulso. A micro-luminescência (μ-L) e a caracterização micro-estrutural da seção do guia de ondas foram obtidas utilizando um microscópio confocal BX-41 da marca Olympus acoplado

a uma fibra equipada com uma objetiva 50× e um laser de argônio operando em 488 nm.

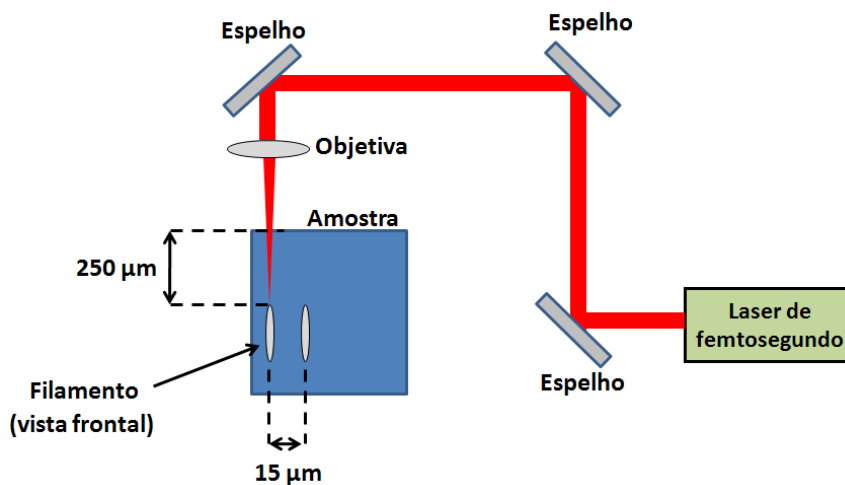


Figura 4.4: Esquema do aparato experimental da técnica DLW usada para a fabricação dos filamentos.

4.6 Aparato experimental e descrição do experimento (amostra Nd:cYAG)

Filamentos foram escritos utilizando o mesmo laser que utilizado anteriormente para a amostra Nd:YVO₄. O laser foi focalizado 250 μm abaixo da superfície do material com uma objetiva de 10× (NA = 0,3). A energia do pulso para produzir o filamento foi escolhida em 3 μJ, produzindo filamentos com aproximadamente 40 μm de altura.

Numa primeira etapa dois pares de filamentos foram construídos separadamente a uma distância de 30 μm um do outro, por meio da translação da amostra numa direção perpendicular a incidência do laser e de sua polarização, a uma velocidade de 50 μm/s. Após isto, a amostra foi girada de 90° e um segundo par de filamentos foi construído, cruzando o primeiro par, formando uma estrutura quadrada. Contudo, no material havia também sido criadas estruturas do tipo filamento-duplo, o que permitiu a realização de um estudo comparativo das qualidades ópticas dos guias de ondas fabricados. O sistema usado para analisar as estruturas foi o mesmo descrito para a amostra Nd:YVO₄.

4.7 Resultados e discussão para a amostra Nd:YVO₄

A Figura 4.5a mostra uma imagem de microscopia óptica de transmissão do guia de ondas obtido com a energia (13 $\mu\text{J}/\text{pulso}$) que forneceu os melhores resultados. A orientação relativa dos eixos cristalográficos é esquematicamente indicada na figura. A distribuição de intensidade de campo próximo em 632,8 nm dos guias de ondas para os modos de polarização TE e TM são mostrados na Figura 4.5b e c.

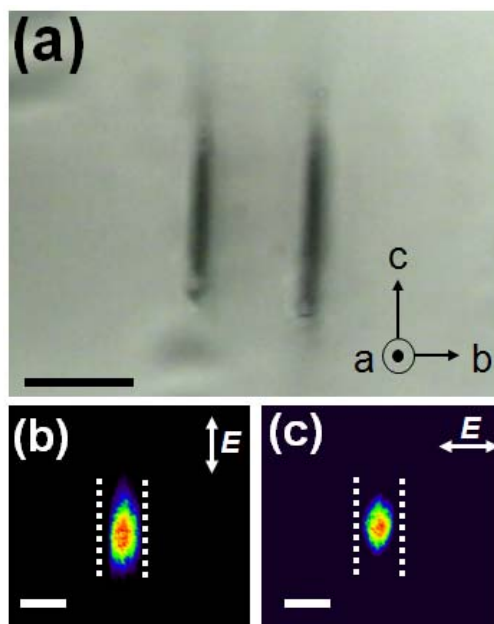


Figura 4.5: (a) Micrografia óptica da seção transversal do guia de ondas. Distribuição de campo-próximo dos modos obtidos em 632,8 nm com polarização (b) paralela e (b) perpendicular aos filamentos. A barra de escala é de 15 μm para as três figuras. A localização dos filamentos fabricados é sistematicamente indicada por linhas pontilhadas.

O guia de ondas isotrópico sugere que ambos os índices de refração ordinário e extraordinário cresceram na região entre os filamentos, com alguma redução na região dos filamentos. Isto é um avanço sobre o resultado recentemente apresentado no guia de ondas construído no Nd:YAG, onde havia confinamento em apenas uma única polarização [143]. As perdas na propagação dos guias de ondas foram estimadas, utilizando o método de Fabry-Perot com um laser de He-Ne em 632,8 nm [147], como sendo abaixo de 0,8 dB/cm, que é comparável com a de outros guias de ondas com ação laser já comprovada [141].

A Figura 4.6a mostra o espectro de micro-luminescência obtido quando um feixe laser sintonizado em 488 nm é focalizado na região não irradiada pelo laser de

femtosegundo, numa região de guia e em um dos filamentos. Desses espectros fica claro que a intensidade de fluorescência do íon de Nd³⁺ é preservada na região do guia de ondas, e é reduzida um pouco somente na região de volume em que se encontram os filamentos, o que também pode ser visto mais claramente se analisarmos a Figura 4.6b.

A Figura 4.6c mostra a variação espacial da posição do pico de emissão localizado em aproximadamente 9400 cm⁻¹, e fica claro nesta figura que esse pico foi deslocado para energias menores nas regiões do 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, e pode ser atribuído, de acordo com outros trabalhos, a uma compressão local na rede do YVO₄ [148].

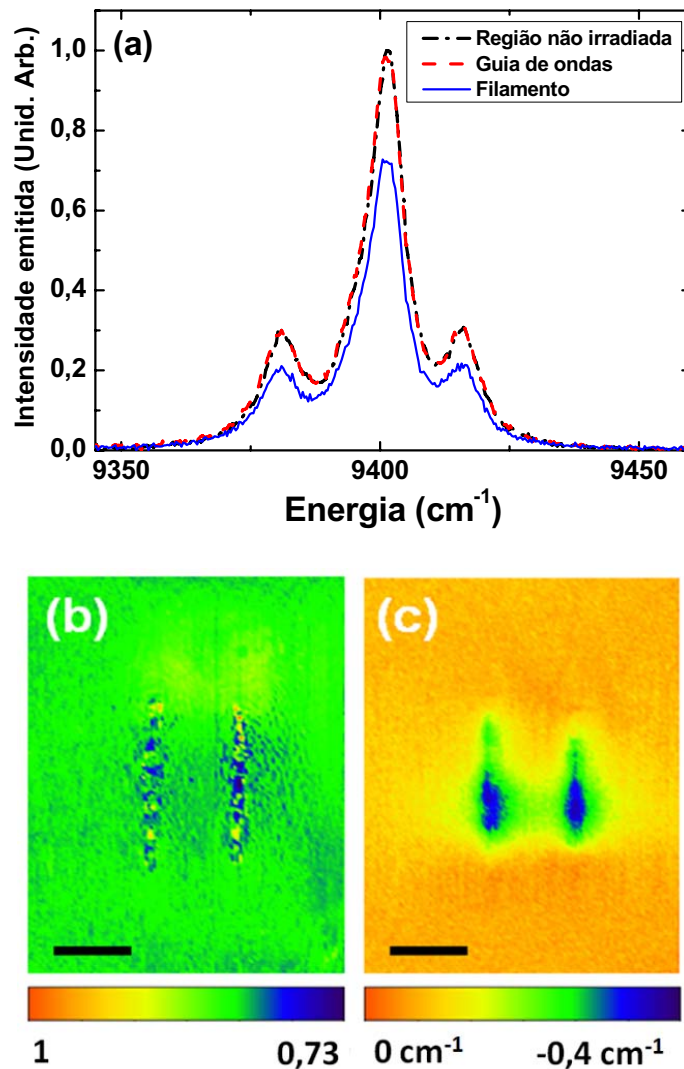


Figura 4.6: (a) Espectro de μ -luminescência obtido de uma região não irradiada, de guia de ondas e de um filamento no Nd:YVO₄ referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. (b) Distribuição espacial da intensidade de fluorescência da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. (c) Mapa espacial do deslocamento do pico de intensidade da banda de emissão em ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. As barras de escalas em todos os casos são de 15 μm .

Da literatura sabemos que o coeficiente de pressão para a linha de emissão em 9400 cm⁻¹ é de aproximadamente -4,57 cm⁻¹/GPa [148], o que nos permite estimar que o estresse residual na região de localização dos guias é de $R_{\text{estresse}} \sim 44$ MPa. Este estresse de compressão residual produz uma redução no volume de $\Delta V/V = -3R_{\text{estresse}}/E_{\text{YVO}} \sim -1 \times 10^{-3}$, no qual $E_{\text{YVO}} \approx 133$ GPa corresponde ao Módulo de Young para o YVO₄ [149].

Assumindo, como uma aproximação de primeira ordem, que a compressão na rede é o mecanismo dominante na mudança do índice de refração local, é possível estimar o incremento que ocorreu no índice de refração na região de localização do guia de ondas. Usando a expressão de Claussius Mossoti encontramos $\Delta n \approx 1,5 \times 10^{-3}$ [135, 150]. Este valor explica bem por que aparece uma região de guia de ondas entre os filamentos, e que pode ser comparado com os valores em trabalhos para outros materiais que se referem à fabricação de guia de ondas usando laser de femtosegundo, por exemplo, em cristais de safira ($\Delta n \approx 1 \times 10^{-3}$) [151], cerâmica Nd:YAG ($\Delta n \approx 5 \times 10^{-3}$) [20], e em um cristal de LiTaO ($\Delta n \approx 1 \times 10^{-4}$) [152]. No entanto, a contribuição de outros mecanismos, tal como mudanças na polarizabilidade eletrônica e pequenas mudanças estruturais na composição, não podem ser desconsideradas.

A Figura 4.7 sumariza os resultados obtidos da micro-luminescência Raman (μ -Raman), onde mostramos o detalhe de um espectro μ -Raman obtido numa região não irradiada, numa de guia de ondas e em um dos filamentos. Notemos que somente na região do filamento é que há uma redução na eficiência de emissão Raman. Isto está associado à presença de defeitos, já comentado antes quando falamos dos resultados obtidos no mapa de fluorescência mostrados na Figura 4.6b. Adicionalmente a imagem de intensidade Raman da Figura 4.7b indica que a região onde foi criado o guia de ondas, possui suas propriedades de alta eficiência de emissão Raman no Nd:YVO₄ preservadas, fazendo do guia de ondas obtido um ótimo candidato para o desenvolvimento de fontes lasers de auto-Raman integrados.

E por fim a Figura 4.7c mostra a distribuição espacial da posição do pico de energia do modo Raman (em 888 cm⁻¹) mostrado na Figura 4.7a. Este modo Raman sofre um deslocamento para o azul (*blue-shift*) na região dos filamentos e na região espacial delimitada por eles (no guia de ondas). É conhecido que este modo Raman é deslocado para energias maiores de vibração quando estresse compressivo é aplicado, o que faz com que a imagem Raman da Figura 4.7c corrobore com as discussões feitas anteriormente sobre as imagens de fluorescência.

Com base nos comentários feitos no parágrafo anterior, concluímos que uma compressão local na rede do Nd:YVO₄ foi produzida na região dos filamentos e na região entre eles. Além disto, a partir do deslocamento do pico Raman da Figura 4.7 (+0,25 cm⁻¹) e do conhecimento do coeficiente de pressão Raman da literatura (6,5 cm⁻¹/GPa) [153], estimamos um estresse de compressão residual de 38 MPa na região do guia de ondas, o que está em excelente acordo com o que foi determinado (44 MPa) pelas imagens de fluorescência da Figura 4.6.

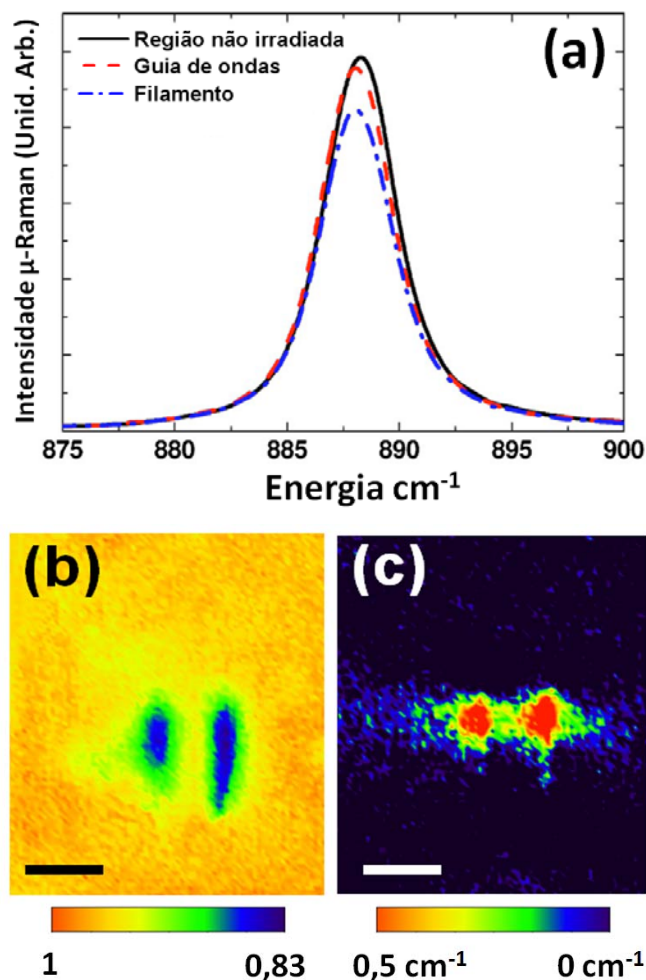


Figura 4.7: (a) Detalhes do espectro de μ -Raman obtido na região não irradiada, no guia de ondas e no filamento do Nd:YVO₄. (b) Distribuição espacial da intensidade Raman. (c) Mapa espacial do deslocamento do pico Raman em 888 cm⁻¹. A barra de escala em todos os casos é de 15 μ m.

4.8 Resultados e discussão para a amostra Nd:cYAG

Uma imagem obtida de uma vista frontal do guia de ondas é mostrada na Figura 4.8a. A habilidade de se obter o guia de ondas foi investigada tanto por meio da imagem gerada com a propagação da luz de um laser de He-Ne acoplada ao guia (Figura 4.8b), como também por imagem de varredura de microscopia de campo próximo (SNOM – *Scanning Near-Field Microscopy*) operando em 532 nm (Figura 4.8c).

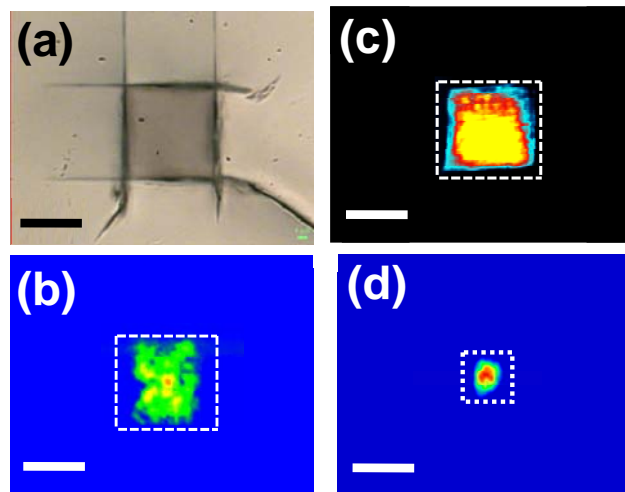


Figura 4.8: (a) Micrografia de transmissão óptica de um guia de ondas fabricado na amostra Nd:cYAG com os filamentos distanciados de 30 μm um do outro. (b) Distribuição de campo próximo do modo fundamental em 632,8 nm correspondente a estrutura mostrada na parte (a). (c) Imagem de SNOM da região de guia mostrada na parte (a). (d) Distribuição de campo próximo para o guia de ondas com filamentos distanciados de 15 μm um do outro. Em todos os casos as linhas brancas pontilhadas indicam a posição dos filamentos e as barras de escala têm tamanho de 20 μm .

Em ambos os casos citados acima, uma forte evidência da existência de uma região de guia de ondas é observada entre os pares de filamentos (marcados por linhas brancas pontilhadas na Figura 4.8). É visto que a região de guia está toda contida dentro do quadrado fabricado, e que seu tamanho é controlado pela separação entre os filamentos. Para reforçar as evidências experimentais deste controle, foi fabricado um segundo guia quadrado, mas agora com os lados reduzidos para 15 μm , que corresponde à separação entre os filamentos. O resultado obtido é que o guia de ondas possui sua extensão novamente toda dentro do quadrado fabricado, como visto na Figura 4.8d.

O controle sobre o modo do guia (tamanho) é um avanço em relação aos guias do tipo filamento-duplo, já discutido no caso da amostra Nd:YVO₄, em que o tamanho

do guia é determinado não somente pela separação entre os filamentos, mas também pela magnitude do estresse criado pelo campo em torno deles [20]. As perdas devido à propagação do campo elétrico no guia de ondas foram estimadas, e foi obtido que não são maiores que 2 dB/cm. A estimativa foi feita medindo a intensidade de luz espalhada em função do comprimento de propagação.

Para esclarecer como a inscrição dos filamentos mudou as propriedades de fluorescência do íon de Nd³⁺ no material, foram realizadas medidas de micro-luminescência. O mesmo aparato experimental descrito para a medida feita na amostra Nd:YVO₄ foi utilizado aqui. A Figura 4.9 mostra o espectro de luminescência correspondente à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ dos íons de Nd³⁺ [154], obtido da região não irradiada e fora do guia, da região dentro do guia (delimitada pelos filamentos) e em um dos pontos de um dos filamentos.

Na Figura 4.9a claramente observamos um deslocamento para o vermelho desta linha de emissão do Nd³⁺ na região do guia delimitada pelos filamentos. Além disto, é visto na região dos filamentos além do deslocamento espectral um alargamento na largura de linha e uma redução forte na intensidade de emissão.

Para precisarmos efetivamente onde essas mudanças ocorrem, medimos estas variações numa região bidimensional, correspondendo à seção transversal da região do guia de ondas que foi fabricado. Analisamos a redução na intensidade (Figura 4.9b), o deslocamento (Figura 4.9c) e o alargamento (Figura 4.9d) espectral da linha correspondente a emissão em 10658 cm⁻¹. Como a redução na luminescência, o deslocamento e o alargamento espectral são inequivocamente relacionados a danos na rede [155], compressão na rede [156], e desordem local, respectivamente, os mapas de luminescência da Figura 4.9 indicam que os danos e desordens relevantes na rede do Nd:cYAG foram produzidas somente na região dos filamentos.

A ausência de *quenching* da luminescência na região do guia de ondas mostrado na Figura 4.9 indica que a estrutura obtida é um candidato muito promissor para a fabricação de sistemas com ação laser integrada.

De modo diferente ao que ocorre com a localização dos danos e da desordem, que estão somente na região dos filamentos, a compressão na rede (associado a um deslocamento para o vermelho no pico da luminescência) se estende sobre toda a região do guia, além de se localizar também nos filamentos. Levando em conta que o coeficiente de pressão da emissão referente à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ dos íons de Nd³⁺ é de 0,75 cm⁻¹/Kbar [155], estimamos que o estresse de compressão residual

produzido foi de 3,75 e 2,75 Kbar nos filamentos e na região do guia de ondas, respectivamente.

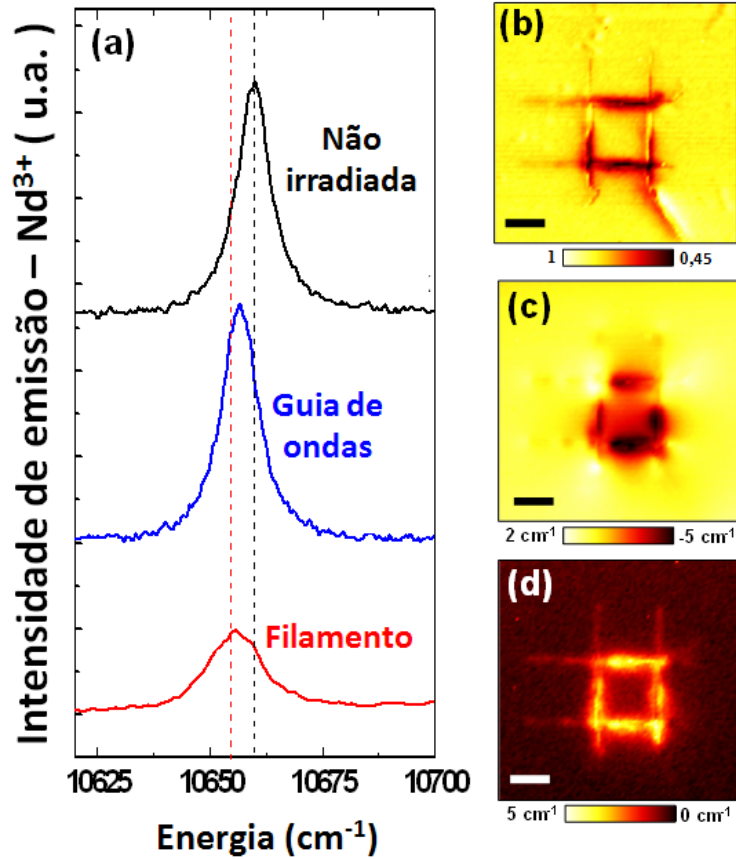


Figura 4.9: (a) Espectros de emissão correspondente a transição laser ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} de uma área não irradiada pelo laser de femtosegundo, de uma região de guia e em um dos filamentos. (b), (c) e (d) é a dependência espacial da intensidade de luminescência, do deslocamento espectral induzido e do alargamento espectral gerado na emissão relacionada à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} no material estudado, respectivamente. A barra de escala em todos os casos é de 20 μm .

Um mapa da variação sofrida no índice de refração pode ser obtido a partir das imagens de luminescência da Figura 4.9, e de acordo com a ref. [145] podemos afirmar que ocorreu uma redução no índice de refração na região dos filamentos da ordem de $\Delta n_{\text{danos}} \sim -10^{-2}$, e que na região do guia de ondas ocorreu um aumento no índice de refração da ordem de $\Delta n_{\text{pressão}} \sim +10^{-3}$. Essas variações podem parecer pequenas, mas são suficientes para produzir o guia, uma vez que as estruturas fabricadas são extremamente pequenas.

Para analisarmos a resistência térmica do guia de ondas fabricado, após a construção das estruturas a temperatura do material foi elevada de 22° C até 1500° C

(isto é, até $0,75T_m$)¹⁷ no intervalo de 4 horas para cada medida (temperatura). A variação na razão dos modos dos guias, que é definida como a razão entre a extensão vertical e horizontal do modo do guia, é mostrada na Figura 4.10a.

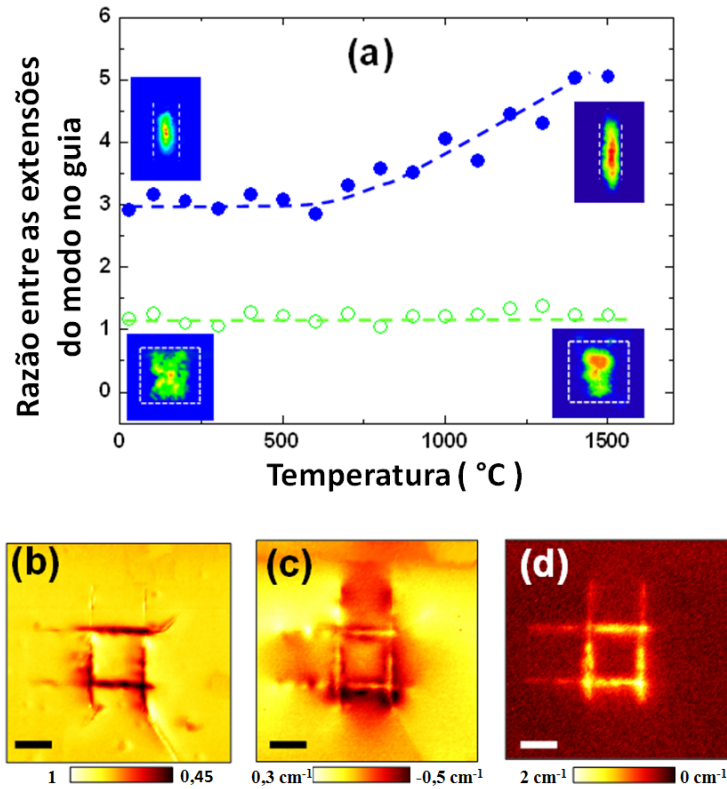


Figura 4.10: (a) Variação da razão entre o tamanho do modo no guia na direção vertical e horizontal para diferentes temperaturas, para os guias de filamento-duplo e filamento-quadrado. As imagens (fotos) colocadas dentro do gráfico correspondem aos modos do guia na temperatura ambiente (em torno de 22° C) e em 1500° C. As linhas pontilhadas correspondem à localização dos filamentos. (b), (c) e (d) correspondem a dependência espacial da intensidade de luminescência, do deslocamento e alargamento espectral da linha de emissão referente à transição ${}^4F_{3/2}(R_1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(Z_5)$ do Nd^{3+} para o guia filamento-quadrado após o processo de aquecimento de 22° C até 1500° C por quatro horas, respectivamente. A separação entre os filamentos é de 30 μm , e a barra de escala em todos os casos é de 20 μm . As linhas conectando os pontos experimentais são apenas guias para os olhos.

A Figura 4.10 mostra que a forma do modo do guia de ondas é termicamente estável para o guia filamento-quadrado. Isto pode ser claramente observado quando comparamos a forma dos modos do laser em 632 nm nos guias em temperatura ambiente (aproximadamente 22° C) e após o processo de aquecimento em 1500° C.

Esse resultado claramente mostra uma vantagem da estrutura filamento-quadrado em comparação a de filamento-duplo, em que a razão entre as extensões do guia é fortemente afetada para temperaturas acima de 750° C, devido ao processo de

¹⁷ T_m corresponde ao ponto de derretimento do YAG que ocorre em aproximadamente $\sim 2000^\circ\text{C}$.

apagamento (relaxação) do estresse que havia sido causado pelo laser de femtosegundo [20].

Para confirmar a preservação das propriedades de confinamento da luz no guia de ondas filamento-quadrado, foram feitas medidas da intensidade, posição e alargamento espectral da linha de emissão em 10658 cm⁻¹, após a amostra ter sido tratada até 1500 °C, conforme mostrado na Figura 4.10b-d. É perceptível que o dano local criado na região dos filamentos (associado à redução da luminescência) não é termicamente reversível, como visto na Figura 4.10b. Por outro lado, o deslocamento espectral (Figura 4.10c) foi drasticamente modificado.

A afirmação feita anteriormente é reforçada se olharmos que em temperatura ambiente (Figura 4.9c) haviam deslocamentos espectrais que iam de -5 cm⁻¹ até 2 cm⁻¹, o que dá uma variação de 7 cm⁻¹, mas após o aquecimento as variações foram de -0,5 cm⁻¹ até 0,3 cm⁻¹, o que dá uma variação de aproximadamente 0,8 cm⁻¹, ou seja, quase uma ordem de grandeza menor. De acordo com essas discussões nós concluímos que o processo de aquecimento reduz a magnitude da compressão em uma ordem de grandeza, caindo de 3,75 Kbar para 0,3 Kbar. A compressão máxima de estresse residual é encontrada próxima a região que circunda os filamentos, e ela foi quase totalmente removida na região de localização do guia de ondas.

Em relação ao reordenamento da estrutura, podemos comparar a Figura 4.9d com a Figura 4.10d e perceber que ocorreu uma notável reorganização na rede da cerâmica de Nd:cYAG como consequência do processo de aquecimento, uma vez que houve uma redução no alargamento espectral.

Por fim, vale destacar que dos resultados obtidos fica claro que o processo de aquecimento não remove a mudança no índice de refração local que foi causada pelos danos gerados na região dos filamentos.

4.9 Conclusões

Em resumo, conseguimos fabricar canais de guia de ondas em um meio Nd:YVO₄ por meio da inscrição de filamentos usando um laser de femtosegundo. O guia de ondas obtido mostrou que o confinamento do modo propagante é independente da polarização da luz, com perdas devido a propagação que estão abaixo de 1 dB/cm. A micro-luminescência confocal e Raman permitiram estabelecer que foi produzido uma compressão local na região dos filamentos e entre eles, o que acreditamos ser a origem da formação do guia de ondas.

Primeiras aproximações, considerando somente a compressão residual, nos possibilitaram estimar que há um aumento no índice de refração na região do guia de ondas da ordem de 10^{-3} . Além disto, encontramos das análises de micro-fluorescência e micro-Raman, que tanto a eficiência de fluorescência do Nd³⁺ quanto a eficiência Raman do Nd:YVO₄ é preservada na região do guia de ondas. Assim, a estrutura fabricada surge como um forte candidato para o desenvolvimento de lasers de auto-Raman integrados.

Em relação ao guia de ondas filamento-quadrado produzido na cerâmica de Nd:cYAG, foi mostrado que ele possui um excelente confinamento óptico termicamente estável mesmo em altas temperaturas (1500° C). Obtivemos evidências experimentais que a eficiência de luminescência na região do volume do guia de ondas não foi afetada pela inscrição dos filamentos. Além disto, as imagens de luminescência do guia de ondas nos forneceram informações sobre os diferentes mecanismos que modificaram o índice de refração.

Vimos que antes do processo de aquecimento a mudança no índice de refração ocorreu nos filamentos devido aos danos locais causados pelo laser de femtosegundo, e na região delimitada por eles ela foi relacionada à compressão local. No entanto, após o aquecimento até 1500 ° C o estresse na estrutura é quase que completamente removido, de modo que a existência do guia de ondas foi associada à redução no índice de refração que ocorreu nos filamentos ($\Delta n_{\text{danos}} \sim -10^{-2}$) devido aos danos, que permaneceram praticamente inalteradas.

5 GUIAS DE ONDAS FABRICADOS COM ALTA E BAIXA TAXA DE REPETIÇÃO EM CERÂMICA DE Yb:YAG

Nesta seção trataremos da construção de guias de ondas usando lasers de femtosegundo de baixa (1 kHz) e alta (500 kHz) taxa de repetição. Estudaremos como a acumulação de calor influencia as propriedades do guia, diminuindo as perdas durante a propagação e deixando os modos mais simétricos.

5.1 Considerações teóricas

Já discutimos na seção 4 como construir guias de ondas em meios dielétricos usando laser de femtosegundo por meio da técnica DLW¹⁸, por meio da modificação controlada da magnitude do índice de refração em micro-escalas. Nele discutimos como construir guias de ondas termicamente resistentes. No entanto, não foram feitas considerações sobre como o efeito de acumulação de calor, produzido pelo laser de femtosegundo, pode alterar as perdas na propagação e fazer os modos ficarem mais simétricos. Esta outra abordagem será o objetivo desta seção.

5.1.1 Revisão bibliográfica e vantagens de se usar a técnica DLW

Já comentamos na seção 4 que comparada a outras técnicas micro-estruturadas a técnica DLW possui a vantagem de permitir fabricar estruturas em três dimensões (3D); é uma técnica que necessita de única etapa; pode facilmente ser usada em amostras grandes; os intervalos de tempo de processamento são relativamente curtos; os resultados obtidos são facilmente repetidos; e de baixo custo. Enfim, possui inúmeras vantagens.

¹⁸ DLW é a sigla do termo *Direct Laser Writing*, como apresentado na seção 4.

A técnica DLW tem sido demonstrada ser poderosa para produzir mudanças estruturais e modificações no índice de refração de materiais transparentes. Ela tem, de fato, sido usada para fabricar guias de ondas, cristais fotônicos, micro-ressonadores e elementos de micro-difração numa grande variedade de materiais dielétricos incluindo vidros e cristais [157-166], e também em materiais cerâmicos, como discutimos na seção 4. Esta técnica, como já apresentada na seção 4, permite a fabricação de canais de guia de ondas cujas propriedades de propagação podem facilmente ser controladas a partir de uma escolha adequada de certos parâmetros de inscrição [29, 167-169]. Usando estas condições de inscrição apropriadas, guias de ondas com baixas perdas ($< 0,6$ dB/cm) e que preservam as propriedades originais do material utilizado (coeficiente eletro-óptico, ganho laser, resposta não-linear, ganho Raman) têm sido obtidos [30, 141, 152, 170-173]. Entretanto, nesses estudos nenhuma atenção foi dada aos efeitos gerados pela acumulação de calor, devido ao laser de femtosegundo.

5.1.2 Influência da taxa de repetição do laser sobre propriedades do guia de ondas

Embora a forma do guia de ondas dependa de uma série de parâmetros, a taxa de repetição do laser de femtosegundo é um dos mais críticos, que afeta o processo cíclico de excitação-relaxação entre o pulso laser que incidiu na amostra e o subsequente que chegará no volume focal utilizado. É conhecido da literatura que quando taxas de repetições altas são usadas, a acumulação térmica entre pulsos consecutivos pode aumentar suficientemente a temperatura local e forçar processos rápidos de *annealing* nesse volume focal [114, 174-176].

Tem sido postulado que a presença de efeitos de *annealing* local pode afetar substancialmente a magnitude, extensão e natureza das mudanças micro-estruturais produzidas quando se fazem inscrições de filamentos usando laser de femtosegundo. Em muitos materiais, como nos cristais de niobato de lítio, já foi mostrado que o uso de taxa de repetição alta produz uma redução dos danos causados na rede. A recombinação dos defeitos induzidos pelo *annealing* rápido foi atribuída como sendo a principal causa da performance óptica superior obtida [170]. No entanto, nestes estudos não somente taxas de repetições altas foram usadas, mas também diferentes sobreposições de pulsos,

parâmetros de acumulação de calor, e energias dos pulsos. Portanto, foi usada uma mistura de diferentes efeitos de interação cristal-laser.

Nesta seção apresentamos um estudo compreensivo das estruturas obtidas quando se usa basicamente os mesmos parâmetros, mudando somente o intervalo de tempo entre cada pulso, com uma variação de três ordens de magnitude, indo de 1 ms até 2 μ s. Mostraremos a seguir como isto irá determinar se há ou não acumulação de calor no processo de fabricação do filamento.

5.1.2.1 Avaliando se um processo é ou não térmico

A determinação se um processo é térmico ou não-térmico é associada à difusão de calor que ocorre no volume focal entre o intervalo de tempo de cada pulso incidente no material, e é determinado pela frequência crítica [176]:

$$f_{cr} = \frac{D_t}{d_{laser}^2}, \quad (5.1)$$

na qual D_t é a difusividade térmica da matéria irradiada, e d_{laser} é o diâmetro focal do feixe laser. Comumente é usado um parâmetro chamado de *frequência normalizada*, o qual é dado por:

$$f_n = \frac{f_{laser}}{f_{cr}}, \quad (5.2)$$

para dizer se o guia de ondas é fabricado na presença ou não de acumulação térmica entre pulsos consecutivos.

É importante ressaltar aqui que quando o intervalo de tempo entre pulsos é muito maior que o de difusão térmica na região focal ($\sim 0,1 - 10 \mu$ s), esfriamento rápido ocorre e a acumulação de calor na região focal pode, portanto, ser desprezada, e neste regime o processo pode ser classificado como não-térmico, com $f_n \sim 0$. Por outro lado, quando a taxa de repetição é alta, de forma que nenhum resfriamento possa ocorrer, a temperatura no volume local aumentará em vez de diminuir, a menos que o laser seja desligado ou mudado de posição. Este regime de escrita é dito ser um processo térmico, com $f_n \geq 1$.

Neste trabalho trataremos da fabricação de guias de ondas em cerâmica de Yb:YAG (Yb:cYAG) usando a técnica DLW, tanto no regime térmico (alta taxa de

repetição do laser – 500 kHz) como no não-térmico (baixa taxa de repetição do laser – 1 kHz). As propriedades ópticas (modos de propagação, dependência com a polarização e perdas durante a propagação) dos guias de ondas fabricados sobre as mesmas condições de energia do pulso, fluência, e sobreposições do pulso serão sistematicamente comparadas aqui.

5.1.2.2 Efeitos relacionados a uma baixa taxa de repetição

A. Rodenas e colaboradores [20] investigaram e concluíram que quando um trem de pulsos ultracurtos com taxa de repetição baixa é fortemente focalizado em uma cerâmica de YAG, dano local é produzido no foco, e é acompanhado por uma compressão da rede em sua vizinhança. O primeiro efeito (dano) causa uma redução no índice de refração local e o segundo (compressão) gera um aumento no índice de refração. Os parâmetros de escrita dos filamentos e a geometria deles determinam o efeito dominante e, deste modo, a propriedade de guiar ondas. Portanto, é possível encontrar na literatura guia de ondas em cerâmicas de YAG feitas por esses dois mecanismos: induzidos por estresse e por danos, com propriedades totalmente diferentes. Os induzidos por estresse são de baixas perdas enquanto o outro apresenta estabilidade térmica¹⁹ superior [31].

O filamento-duplo, que discutimos na seção 4, fabricado com taxa de repetição baixa, usa ambos mecanismos (estresse e danos) de forma complementar, e já foi mostrado ser especialmente adequado para a fabricação de guia de ondas em YAG com propriedades controladas. Quando essas cerâmicas de YAG são dopadas com Nd^{3+} , tais guias de ondas apresentam ganho óptico, os quais recentemente foram usados para gerar emissão laser altamente eficiente [141].

É importante enfatizar que todas as estruturas a que estamos nos referindo nesta seção até aqui, foram fabricadas com baixas taxas de repetição, e o potencial benefício de se usar fontes laser com altas taxas de repetição com o intuito de melhorar a qualidade do guia de ondas não havia sido explorado até então. Além disto, não temos conhecimento de trabalhos que utilizem outro íon terra-rara, que não o Nd^{3+} em guia de ondas de cerâmica de YAG.

¹⁹ O termo “estabilidade térmica” se refere ao fato de que mesmo em altas temperaturas o modo do guia é praticamente inalterado, como discutido na seção 4.

5.1.3 Vantagens de se usar íons de Yb^{3+} na rede cYAG

A cerâmica de YAG dopada com itérbio já foi utilizada como sistema laser com excelente desempenho tanto no regime contínuo como pulsado [177, 178]. Quando comparado com íons de Nd^{3+} , sistemas dopados com itérbio mostram inúmeras vantagens, muitas delas baseadas em seu diagrama de níveis de energia muito simples, como discutimos na seção 2. Isto evita absorção de estado excitado do laser e a reabsorção da radiação emitida, o que leva a um defeito quântico pequeno entre os fótons do laser de excitação e da radiação emitida, reduzindo, portanto, a carga térmica (*thermal loading*) durante a ação laser.

Outra vantagem de se usar íons de Yb^{3+} é que eles exibem um forte acoplamento fóton-fônon [155]. Como consequência existe um isolamento fraco dele com o ambiente que o cerca, e isto torna o Yb^{3+} um ótimo íon para ser usado como elemento de detecção (prova) de mudanças micro-estruturais que possam ocorrer numa matriz, em nosso caso na cerâmica YAG. Esta característica pode ser usada, por exemplo, para determinar como a rede da cerâmica de YAG foi modificada pelo pulso ultracurto na presença ou na ausência de acumulação de calor entre pulsos consecutivos do laser de femtosegundo.

Embora exista uma grande variedade de materiais no qual a fabricação de circuitos fotônicos seja desejada, a cerâmica de YAG poli-cristalina (cYAG) é bem interessante [179]. Ela é um excelente material para o desenvolvimento de circuitos ópticos com alta eficiência, devido a algumas de suas qualidades: Boas propriedades térmicas e mecânicas, e pode ser fabricada em larga escala. Além disto, a cerâmica YAG pode também ser facilmente dopada com altas concentrações de íons terras-raras, aumentando assim as possibilidades de ser usada como um meio para a construção de laser de estado sólido, com baixo limiar de ação laser e altas potências obtidas. A técnica DLW tem sido demonstrada ser poderosa para a fabricação de cristais fotônicos e guias de ondas em cerâmicas YAG, mas somente em baixas taxas de repetição (1 kHz) [141, 143, 180, 181].

Apesar do interesse tanto do ponto de vista fundamental como aplicado, e também levando em conta os recentes resultados obtidos na fabricação de guias de ondas em redes cristalinas de Yb:YAG usando a técnica DLW [182], não temos conhecimento de fabricação de guia de ondas em cerâmica Yb:YAG em nenhum regime (térmico e não-

térmico), nem da tentativa de elucidar a natureza e extensão das mudanças micro-estruturais induzidas na rede YAG.

Antes de descrever os resultados, comentaremos nas subseções seguintes sobre a amostra utilizada neste estudo e como o experimento foi realizado.

5.2 Amostra, aparato experimental utilizado e descrição do experimento

A amostra Yb:cYAG usada neste trabalho apresenta dimensões de $2 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$ e foi fabricada pelo Baikowski Inc. A concentração nominal de íons de Yb^{3+} é de 1 at. %, e o tamanho médio dos grãos, determinado por imagens de microscopia eletrônica, é de aproximadamente $2 \text{ }\mu\text{m}$.

As modificações micro-estruturais induzidas na rede Yb:cYAG foram analisadas em cada caso por meio de experimentos de fluorescência confocal e microscopia Raman. Essas diferenças observadas nas propriedades estruturais das estruturas fabricadas na presença/ausência de acumulações térmicas, serão discutidas e relacionadas as diferentes propriedades de propagação observadas, levando a um efetivo melhoramento nas propriedades do guia de ondas em relação a trabalhos anteriores presentes na literatura. Mas antes, vamos descrever detalhadamente como cada etapa foi realizada, tanto em relação ao processo de fabricação dos guias de ondas como das medidas experimentais realizadas para as análises.

5.2.1 Fabricação dos filamentos

Com o propósito de fabricar os guias de ondas, todas as faces das amostras que seriam utilizadas no experimento foram polidas até obtermos uma boa qualidade óptica, deixando a superfície bem lisa. Dois conjuntos de guias de ondas foram fabricados $400 \text{ }\mu\text{m}$ abaixo da superfície, conforme mostrado na Figura 5.1.

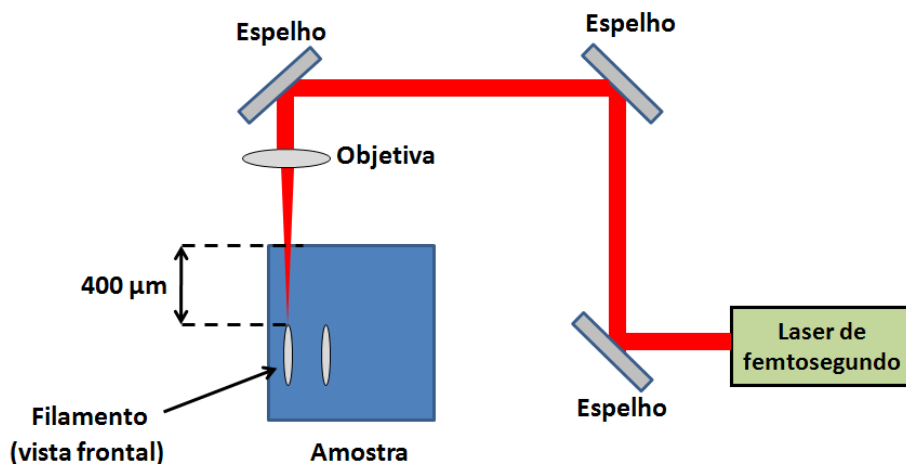


Figura 5.1: Esquema do aparato experimental utilizado na fabricação dos filamentos, tanto para o caso térmico como o não-térmico.

Tanto no caso térmico como não-térmico usamos uma geometria transversal para a inscrição dos filamentos, na qual o pulso no infravermelho foi focalizado dentro da amostra a partir da face cuja dimensão é $10 \times 6 \text{ mm}^2$, e a amostra foi transladada paralela a dimensão de 10 mm. Os guias de ondas foram fabricados por meio da inscrição consecutiva de dois filamentos paralelos separados de $20 \text{ }\mu\text{m}$, isto é, na configuração filamento-duplo. Tanto a profundidade de $400 \text{ }\mu\text{m}$ como a separação entre os filamentos de $20 \text{ }\mu\text{m}$, são os parâmetros nos quais obtivemos um bom confinamento em torno do comprimento de onda de $1 \text{ }\mu\text{m}$, e o tomamos como padrão.

A separação entre os pulsos foi deixada fixa, da ordem de 4-5 nm, ao longo da direção de inscrição do filamento, produzindo uma constante sobreposição de aproximadamente 99,8% da taxa de repetição dentro da amostra, assegurando assim a mesma fluência. A polarização laser e o foco óptico também foram os mesmos nos dois casos (térmico e não-térmico). Como foram usados dois lasers com taxas de repetição diferentes, foi necessário usar diferentes velocidades de translação em cada caso, para deixar a taxa de sobreposição entre os pulsos num mesmo valor. As duas configurações experimentais utilizadas serão descritas a seguir.

5.2.1.1 Fabricação dos filamentos no regime térmico

Foi utilizada uma fibra laser Yb (Fianium Ltd.) que fornece pulsos com uma largura temporal de aproximadamente 300 fs operando em $\lambda_0 = 1064$ nm, com uma taxa de repetição de 500 kHz. A polarização laser foi ajustada para ser perpendicular tanto a direção de incidência do feixe laser como da direção de translação da amostra. O feixe laser de inscrição do filamento foi focalizado dentro da amostra Yb:cYAG usando uma lente esférica com abertura numérica de 0,4, gerando uma cintura do feixe de $1,22 \times \lambda_0 / \text{NA} = 3,2$ μm . Este cálculo da cintura do feixe não leva em conta o fato de que o laser está sendo focalizado dentro de um material. Logo, a cintura “real” do feixe laser é provavelmente maior que este valor, porém, ela é praticamente da mesma ordem de magnitude.

Considerando o fato de que a difusividade térmica do Yb:cYAG é de aproximadamente 3×10^{-6} m^2/s [183] e usando a equação (5.1) encontramos que a frequência crítica (f_{cr}) é da ordem de 280 kHz, o que nos leva a obter uma frequência normalizada dada por $f_n \approx 1,75$, isto é, temos basicamente a frequência crítica para o regime de acumulação térmica ($f_n \geq 1$). Nesta frequência, os efeitos de aquecimento estão atuando, preservando as propriedades morfológicas do guia de ondas, que é, eles evitam que ocorram mudanças drásticas na morfologia da rede, que são observadas se o guia de ondas é fabricado com alta taxa de repetição, isto é, da ordem de MHz [170].

Os filamentos foram escritos movendo-se a amostra a uma velocidade de 2,5 mm/s. E o valor da energia de pulso usada foi de 600 nJ, produzindo uma fluência de aproximadamente 7 J/cm^2 .

5.2.1.2 Fabricação dos filamentos no regime não-térmico

Para o caso da fabricação dos filamentos no regime não-térmico, foi utilizado um laser Ti:safira amplificado com pulsos de 120 fs operando em $\lambda_0 = 796$ nm e com uma taxa de repetição de 1kHz. Durante toda a etapa do experimento, a polarização do laser foi ajustada para ser perpendicular tanto a direção de incidência do laser de femtosegundo como da direção de translação da amostra.

O feixe laser foi focalizado com uma objetiva 20× de abertura numérica igual a 0,4, dando uma cintura do feixe da ordem de 2,5 μm . Neste caso, a frequência normalizada é em torno de $f_n \approx 0,002$, o que significa que a acumulação térmica entre pulsos consecutivos é desprezível. A amostra foi transladada a uma velocidade de 4 $\mu\text{m/s}$ de tal modo que a sobreposição entre os pulsos ficou praticamente constante e igual aquela usada para o caso do pulso de 500 kHz. Duas diferentes energias foram utilizadas: 400 nJ e 600 nJ. O uso de dois valores para a energia do pulso foi feito para que pudéssemos realizar um estudo comparativo com a estrutura fabricada em 500 kHz, mantendo fixa a energia (600 nJ) ou a fluência ($\sim 8 \text{ J/cm}^2$) do pulso.

Em ambos os regimes descritos (térmico e não-térmico), a cintura focal do feixe Gaussiano foi sempre calculada usando a abertura numérica (NA), o diâmetro do feixe e o comprimento de onda do laser. Ambos os lasers já foram extensivamente usados numa grande variedade de experimentos cotidianos, e assim, eles são bem caracterizados. Além disto, alguma pequena variação nos valores calculados não podem jamais produzir o forte efeito térmico que é apresentado aqui, tanto nos experimentos de micro-espectroscopia como nos de propagação óptica.

5.2.2 Determinação das propriedades ópticas

As propriedades do guia de ondas foram inicialmente analisadas por experimentos de acoplamento óptico, analisando se havia ou não guia formado, para isto, foi utilizado um laser de He-Ne linearmente polarizado, operando em 632,8 nm. Com este propósito, a radiação laser foi focalizada dentro da região de guia de ondas usando uma objetiva de microscópio de 20×, e a luz laser foi coletada na face oposta à incidência do laser usando uma outra objetiva de 20×. A distribuição de intensidade de campo-próximo, do modo fundamental, foi coletada com uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*). E as perdas na propagação no guia de ondas foram determinadas usando o método de Fabry-Pérot em 632,8 nm [147].

5.2.3 Experimentos de micro-luminescência e micro-Raman

Para os experimentos de micro-luminescência (μ -L) foi utilizado um microscópio BX-41 acoplado por fibra, que coletou a fluorescência em pontos microscópicos da amostra, na seção transversal do guia de ondas. Uma radiação contínua (modo CW) em 920 nm de uma fonte laser de Ti:safira foi focalizada 5 μ m abaixo da superfície da amostra, usando uma objetiva de 50 \times com uma abertura numérica de NA = 0,6.

Estimativas teóricas sobre a resolução lateral e axial do sistema confocal indicam que ela é de aproximadamente 1 μ m. Nesta configuração, a radiação laser (em 920 nm) localmente excita os íons de Yb^{3+} de seu estado fundamental $^2F_{7/2}$ para o estado excitado $^2F_{5/2}$ [155], como já discutimos na seção 2. A subsequente emissão como resultado da transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+} foi coletada usando-se a mesma objetiva do microscópio, e depois de passar por uma abertura confocal, ela é analisada por um detector CCD que está num espectrofotômetro acoplado por fibra (SPEX500M).

A amostra Yb:cYAG foi montada sobre um sistema motorizado XY com uma resolução espacial de 100 nm. O estágio motorizado, e a aquisição feita pela câmera CCD, são ambos controlados com o programa da LabSpec©software para possibilitar uma aquisição automatizada, o programa também possibilita analisar os dados espectrais obtidos. Mapas em três dimensões das propriedades espectrais (intensidade emitida, largura de banda da distribuição espectral e posição espectral das linhas de emissão) do Yb^{3+} são obtidas usando ajustes Lorentzianos das linhas espectrais coletadas, e o valor obtido para cada ponto na amostra é colocado num gráfico. Os gráficos e análises foram obtidos usando o programa WSMP©software [184].

Para os experimentos de micro-Raman (μ -Raman) foi utilizado um microscópio Renishaw inVia Reflex. Espectros Raman foram medidos usando um laser de Argônio com linha em 514 nm. A potência incidente na amostra (de 10 mW) foi focalizada 5 μ m abaixo da superfície da amostra, por meio da utilização de uma objetiva 50 \times com abertura numérica de NA = 0,75. Pré-calibração do equipamento é rotineiramente feita usando como referência um Silicene cristalino. Os modos dos fônons foram baseados em trabalhos pioneiros de Papagelis *et al.* [185].

5.3 Resultados e discussão

Uma vez que já detalhamos como o experimento foi feito, passaremos a discutir detalhadamente cada resultado obtido, e para mais clareza eles serão divididos em subseções. Analisaremos como a partir dos experimentos de propagação, de μ -L e de μ -Raman os efeitos térmicos melhoraram algumas qualidades do guia de ondas fabricado no regime térmico em relação aquele fabricado no não-térmico.

5.3.1 Propriedades de propagação do guia

No topo da Figura 5.2 vemos uma imagem de microscopia óptica, que mostra os filamentos fabricados com laser de femtosegundo a uma taxa de repetição de 1 e 500 kHz. Claramente podem ser vistas as diferenças obtidas na morfologia das estruturas fabricadas com estas diferentes taxas de repetição. Primeiramente, um fraco contraste e uma modificação suave é notada na estrutura fabricada no regime térmico (500 kHz), sugerindo não somente uma baixa densidade de defeitos, mas também menos estresse gerado pela intensidade do pulso devido aos processos térmicos que ocorrem. Efeitos similares já foram relatados em guias de ondas em niobato de lítio, e foram atribuídos à presença de acumulação de calor e um rápido aquecimento [170]. Além disto, comentamos na seção 4 que um aquecimento após a fabricação dos guias de ondas, em amostra Nd:cYAG, começa a reduzir significativamente os defeitos e o estresse induzido pelo campo, para temperaturas acima de 1000 °C [31], o que já nos dava um indicativo da influência da temperatura em tais tipos de experimentos. A diferença é que agora o aquecimento ocorre ainda durante o processo de fabricação dos filamentos.

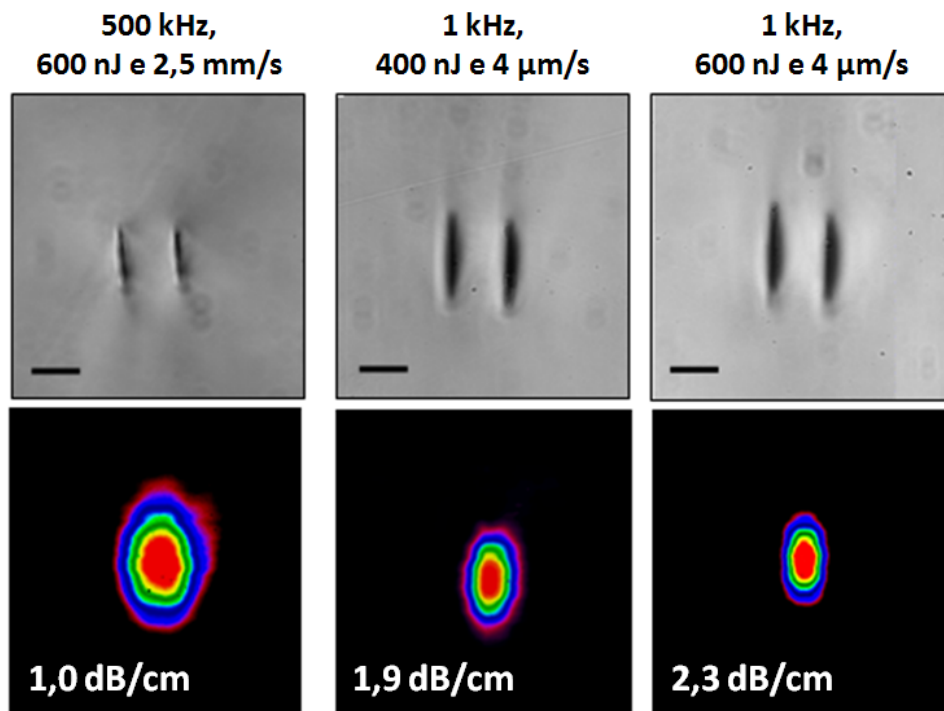


Figura 5.2: (Acima) Microscopia óptica da seção transversal do guia mostrando os filamentos fabricados usando um laser de femtosegundo a uma taxa de repetição de 1 e 500 kHz. (Abaixo) Modos correspondentes obtidos nos guias para uma fonte laser operando em 632 nm para cada estrutura. As perdas na propagação para cada caso estão indicadas abaixo dos modos.

A parte de baixo da Figura 5.2 mostra os correspondentes perfis dos modos obtidos para uma excitação em 632 nm, para cada estrutura mostrada na parte de cima desta figura. Os modos de propagação mostrados na Figura 5.2 foram obtidos com a polarização do laser paralela aos filamentos fabricados. Os guias de ondas fabricados em ambas as taxas de repetição, também propagam os modos quando a polarização é ortogonal, isto é, o campo elétrico oscila perpendicularmente aos filamentos, mas com uma baixa eficiência de acoplamento e grandes perdas na propagação.

Vemos na Figura 5.2 que o guia de ondas fabricado usando a taxa de repetição de 500 kHz mostra um modo de propagação que tem morfologia mais suave, mais simétrica e mais estendida. O que está em contraste com os modos de propagação observados para os guias de ondas fabricados no regime não-térmico (1 kHz), o qual vemos que são quase que totalmente confinados entre os filamentos fabricados. Assim, os modos de propagação sugerem, de forma clara, que as acumulações térmicas modificam o “mapa” do índice de refração, suavizando e reduzindo o contraste na variação do mesmo.

Finalmente, medimos as perdas na propagação usando o método interferométrico de Fabry-Pérot, e os valores estão indicados na Figura 5.2. Como pode ser observado, a

presença de acumulação de calor e o rápido processo de aquecimento que é gerado, reduzem fortemente as perdas na propagação, de aproximadamente 2 dB/cm para 1 dB/cm. Logo, podemos concluir que, pelo menos para o caso de cerâmicas policristalinas, a presença de acumulação térmica durante o processo de fabricação pode resultar numa forte melhoria das propriedades de propagação do guia.

Vale ressaltar aqui que os parâmetros de fabricação reportados visam somente demonstrar como os efeitos de acumulação de calor, associados com as técnicas de fabricação dos filamentos, podem substancialmente melhorar a qualidade da estrutura fabricada. Deste modo, uma futura otimização da melhoria da qualidade dos guias de ondas pode ser realizada usando as idéias apresentadas aqui.

5.3.2 Propriedades de fluorescência

As diferentes propriedades de propagação apresentadas anteriormente sugerem que a presença de acumulação térmica, induz diferentes modificações na rede cerâmica YAG, e deste modo, produzem diferentes mapas de índice de refração. Com o objetivo de obter um melhor entendimento das mudanças micro-estruturais induzidas pelo processo DLW, o mapa de fluorescência das diferentes estruturas foi medido, e é apresentado na Figura 5.3.

A Figura 5.3 apresenta um espectro típico de emissão obtido usando um microscópio confocal. Ele consiste de um estreito e intenso pico em aproximadamente 10325 cm^{-1} , atribuído à transição do subnível do nível $^2F_{5/2}$ para o subnível intermediário do estado fundamental do nível $^2F_{7/2}$ [155]. Entre essas duas bandas de emissão uma “rica” estrutura é observada, e é convencionalmente atribuída para outras transições Stark que ocorrem, como também para as bandas de fônons.

A parte de baixo da Figura 5.3 mostra os detalhes do espectro de micro-luminescência obtido quando uma excitação, operando em 920 nm, é focalizada numa região não-irradiada (NI) pelo laser de femtosegundo, no volume do guia de ondas (isto é, entre os filamentos), e em um dos filamentos. O resultado mostrado corresponde ao obtido para o guia de ondas fabricado em 1 kHz, e com uma energia do pulso igual a 600 nJ. Fica claro deste espectro detalhado, que o espectro de emissão do Yb^{3+} foi fortemente modificado pelo processo DLW.

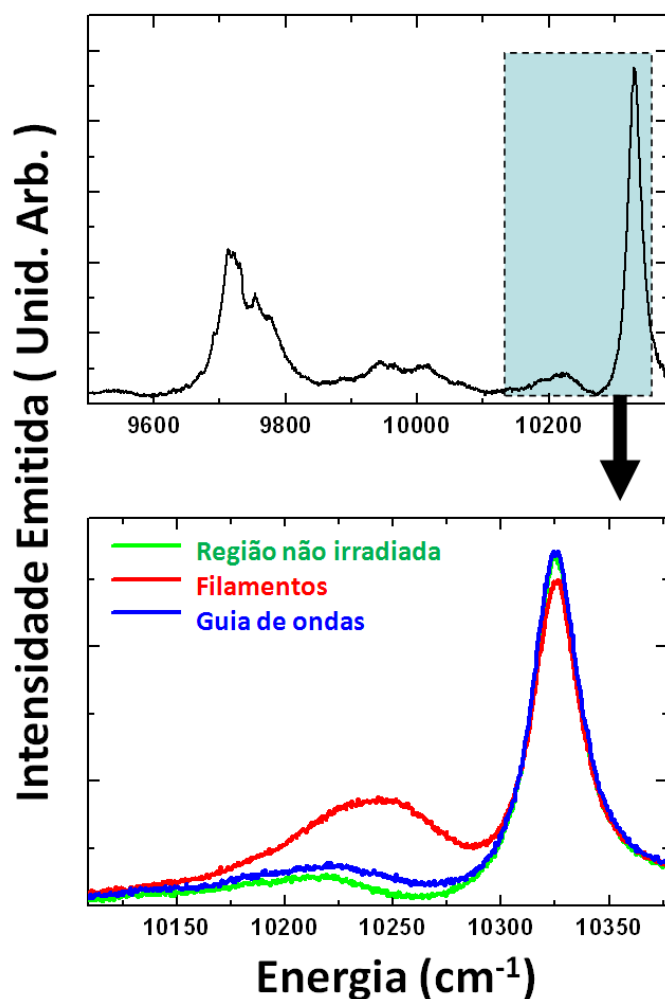


Figura 5.3: (*Em cima*) Espectro de emissão típico de micro-luminescência obtido num microscópio confocal. (*Em baixo*) Detalhe de um espectro de micro-luminescência obtido quando uma fonte de excitação em 920 nm é focalizada numa região não irradiada pelo laser de femtosegundo, num filamento e numa região de guia de ondas (isto é, entre os filamentos). Os resultados correspondem aquele obtido para o guia de ondas fabricado em 1 kHz com uma energia do pulso igual a 600 nJ.

Na Figura 5.3 vemos que a intensidade emitida na linha de zero-fônon (10325 cm^{-1}) foi reduzida na região dos filamentos. Esta redução é acompanhada por um crescimento na intensidade da emissão em 10250 cm^{-1} . Atribuímos este comportamento a grande densidade de defeitos presentes como consequência do *breakdown* óptico induzido no volume local. Estes defeitos levam a um crescimento no caminho efetivo do fóton devido a múltiplos espalhamentos. Em outras palavras, os espalhamentos induzem uma trajetória aleatória nos fótons emitidos.

No caso de materiais dopados com Yb^{3+} , mudanças no caminho efetivo do fóton modificam a intensidade relativa das diferentes linhas de emissão devido ao chamado

auto-aprisionamento (*self-trapping*), também conhecido como auto-absorção, das emissões [186, 187]. Para aquelas linhas de fluorescência que se sobrepõem as de absorção, algum crescimento do caminho do fóton desde o volume excitado até o sistema de detecção, produzirá uma redução na intensidade da fluorescência, e deste modo, é produzida uma auto-absorção, este é o caso da linha zero-fônon. Esta redução na intensidade de fluorescência das linhas de emissão, que possuem auto-absorção, gera uma intensificação das bandas de emissão que não são afetadas pela auto-absorção, como observado para o caso da banda de emissão em 10250 cm^{-1} , visto na parte inferior da Figura 5.3.

De acordo com o argumento que apresentamos anteriormente, a mudança na magnitude da razão entre as emissões em 10250 e 10325 cm^{-1} é um indicativo direto da presença de defeitos. Para analisar isto, na Figura 5.4 mostramos a variação espacial da razão entre as intensidades ($R_I = I(10250\text{ cm}^{-1})/I(10325\text{ cm}^{-1})$) destas duas emissões nos três guias de ondas que estamos estudando nesta seção. Nos presentes casos, vemos que a razão é somente alterada na região dos filamentos, e que as regiões de guia de ondas estão livres deles.

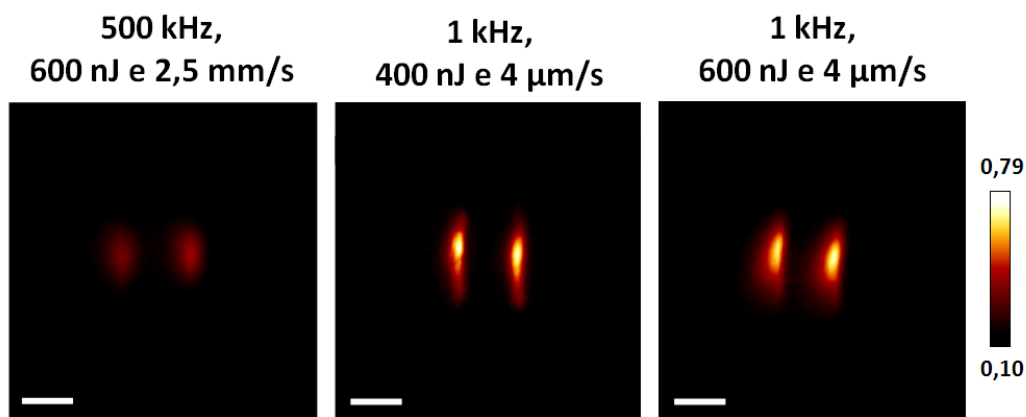


Figura 5.4: Variação espacial da razão entre a intensidade da emissão dos íons de itérbio em 10250 e 10325 cm^{-1} nos três tipos de guias de ondas que estamos estudando nesta seção. A barra de escala em todas as figuras é de $20\text{ }\mu\text{m}$.

Encontramos ainda que a magnitude das mudanças observadas possui uma forte dependência com a taxa de repetição que foi usada na fabricação dos filamentos, não havendo muita dependência com a energia do pulso usada. Foi obtido que para o guia de ondas fabricado com pulsos em 500 kHz as mudanças produzidas não são maiores

que 100%, indo de um valor da razão entre as intensidades R_I de 0,1 na região não irradiada, para um valor de aproximadamente 0,2 na região dos filamentos. Já para os guias de ondas fabricados com pulsos de 1 kHz estas mudanças foram próximas a 700%, correspondendo a uma razão entre as intensidades R_I que foi de 0,1 na região não-irradiada para 0,8 nas regiões dos filamentos.

Como discutimos antes, a razão entre as intensidades R_I é um indicativo da presença de defeitos, e os resultados apresentados na Figura 5.4, e discutidos no parágrafo anterior, mostram de forma clara que a presença de acumulação de calor leva a uma recombinação parcial dos defeitos induzidos pelo laser. Que está em acordo com as baixas perdas na propagação para estes guias de ondas, e esta também em acordo com estudos anteriores que mostraram que quando um laser de femtosegundo é focalizado dentro de um material cristalino, duas diferentes classes de defeitos são criadas na região focal: Defeitos permanentes, associados ao *breakdown* óptico irreversível gerado na rede cristalina, e o defeitos térmicos removíveis por aquecimento [188]. Acreditamos que a acumulação de calor produz uma recombinação parcial dos defeitos térmicos removíveis no guia de ondas escrito com 500 kHz. No caso dos guias de ondas escritos em 1 kHz a densidade de defeitos é grande na região dos filamentos, além disto, estão presentes tanto defeitos térmicos removíveis como permanentes [188].

A baixa densidade de defeitos no guia fabricado com 500 kHz também explica porque o modo de propagação neste guia é mais simétrico do que os outros, como visto na Figura 5.2. É conhecido que no guia de ondas tipo filamento-duplo, o confinamento do modo (tamanho do modo) na direção perpendicular ao filamento é determinado pela barreira (redução) no índice de refração, que é causada pelas mudanças da rede na região dos filamentos [20]. Assim, no guia de ondas que foi fabricado tendo efeitos térmicos durante o processo, estes danos são fortemente reduzidos, diminuindo a barreira causada pela mudança do índice de refração e assim reduzindo o confinamento horizontal.

Outras informações referente às mudanças micro-estruturais na rede do YAG, podem ser obtidas das análises das posições espectrais das bandas de emissão. É bem conhecido que a posição espectral da linha de fluorescência dos íons terras-raras em YAG (como em algum outro cristal) são fortemente dependentes do campo cristalino atuando nele [155]. Visto que o campo cristalino é determinado pela distância inter-atômica entre os íons luminescentes e seus vizinhos mais próximos, alguma

modificação nestas distâncias causa uma variação na magnitude do campo cristalino, e consequentemente, na posição espectral das linhas de emissão.

Com o objetivo de verificar o fato descrito anteriormente, medimos a variação espacial da posição espectral da linha de zero-fônon nos três guias de ondas que estamos estudando nesta seção, e os resultados estão mostrados na Figura 5.5. É visto na figura que a linha de zero-fônon é deslocada para regiões de mais alta energia na região dos filamentos e entre eles (região do guia de ondas), e para baixas energias no ápice dos filamentos. De acordo com trabalhos anteriores em cerâmicas YAG [20], esses deslocamentos podem ser atribuídos à presença de estresse compressivo, que causam uma redução nas distâncias inter-atômicas, na região dos filamentos e entre eles.

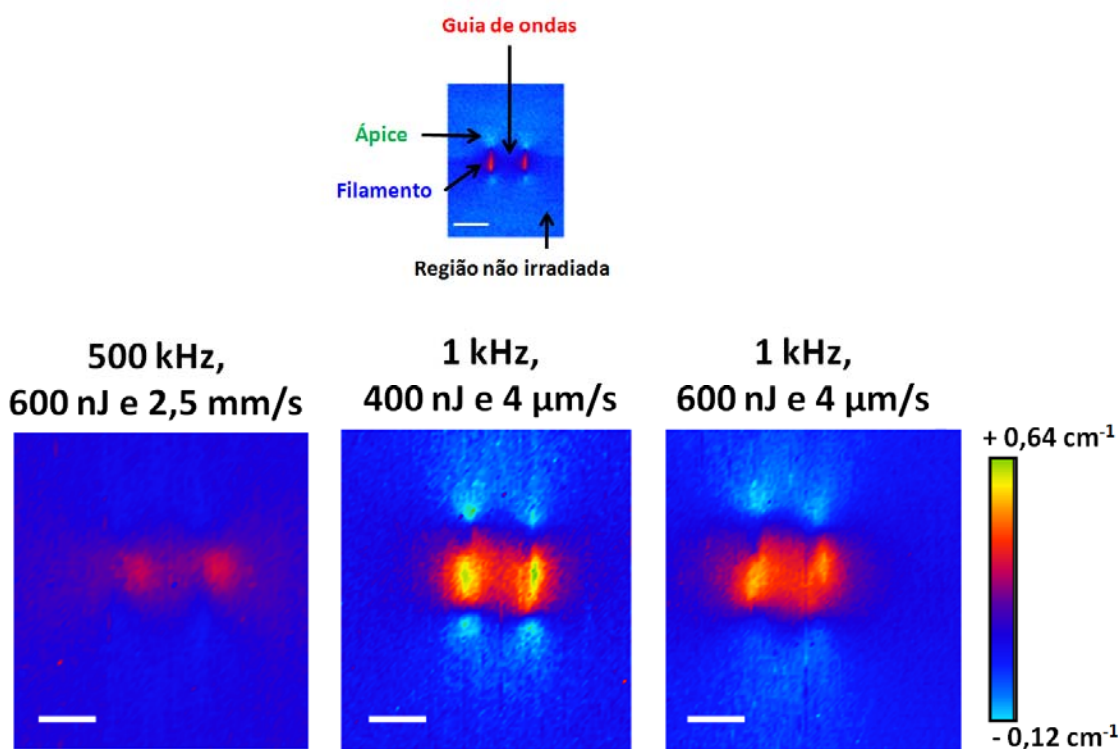


Figura 5.5: Variação espacial da posição espectral da linha de zero-fônon do itérbio nos três guias estudados nesta seção. As barras de escalas são em todos os casos iguais a 20 μm .

É interessante notar que no caso do estresse compressivo em Nd:cYAG um deslocamento para o vermelho das linhas de emissão é obtido, já para a amostra Yb:cYAG ele causa um deslocamento para o azul da linha de zero-fônon [20]. Este fato sugere que a pressão induz um deslocamento espectral das linhas de fluorescência do Nd^{3+} e Yb^{3+} em sentidos opostos. Infelizmente não há publicações sobre o

comportamento dos íons de Yb^{3+} em sistemas YAG submetidos à compressão, assim, esta hipótese não pode ainda ser confirmada.

A comparação entre as imagens de fluorescência da Figura 5.5 permite obter, em primeira ordem, comparações entre a extensão e a magnitude do mapa do estresse gerado na presença ou ausência de acumulação de calor. Pelas imagens de fluorescência do guia fabricado em 500 kHz, encontramos que o contraste é menor do que aquele visto nos guias fabricados em 1 kHz. Isto sugere que a acumulação de calor não somente produziu a recombinação dos defeitos, mas também uma redução parcial da pressão local que é criada pelo laser, que é esperada ser alterada quando as temperaturas são maiores que 800 °C [20]. Visto que, numa primeira ordem de aproximação, as mudanças do índice de refração induzidas pelo estresse, são proporcionais ao deslocamento espectral induzido na fluorescência, os dados da Figura 5.5 implicam uma baixa modulação no índice de refração para os guias escritos no regime térmico. E isto é confirmado pelo modo largo que se propaga no guia nesse caso, como foi visto na Figura 5.2.

Um segundo ponto a ser comentado a partir dos resultados mostrados na Figura 5.5, é a necessidade de compararmos os mapas de deslocamento espectral referentes aos guias fabricados com diferentes energias, um com 400 nJ e o outro com 600 nJ, mas com a mesma taxa de repetição (1 kHz). Quando a fluência é aumentada, o estresse residual ao invés de aumentar, sofre uma leve diminuição. Portanto, é importante destacar que a relação entre a fluência de irradiação e o estresse induzido, nem sempre segue um comportamento linear. De fato, muitos trabalhos estabeleceram que em alguns materiais (M. S. Amer *et al* [189]) existe um ponto de “saturação”, que está relacionado a resposta de modificação estrutural do material associada ao aumento da fluência do pulso. Deste modo, para fluências acima deste valor, o estresse induzido pelo laser diminui à medida que a fluência aumenta. Em adição, tal tipo de comportamento, que inclui um ponto de saturação, parece ser mais provável quando o laser usado na fabricação do filamento é linearmente polarizado (como em nosso caso) [189]. A relação e quantificação do comportamento das mudanças no material com a energia do pulso depositada nele (fluência de irradiação) e o estresse induzido na rede, aparentemente não é trivial, e necessita de futuras investigações.

5.3.3 Medidas Raman

Para obter um entendimento mais profundo das mudanças micro-estruturais e também para confirmar a afirmação feita anteriormente, de que o deslocamento para o azul na emissão do itérbio está relacionado a uma compressão local, medidas de espectroscopia de micro-Raman (μ -Raman) foram realizadas sobre os três tipos de guias de ondas estudados aqui. A parte de cima da Figura 5.6 mostra um espectro Raman obtido em quatro regiões do material: Dentro da região de guia de ondas, no ápice, no filamento e numa região não irradiada.

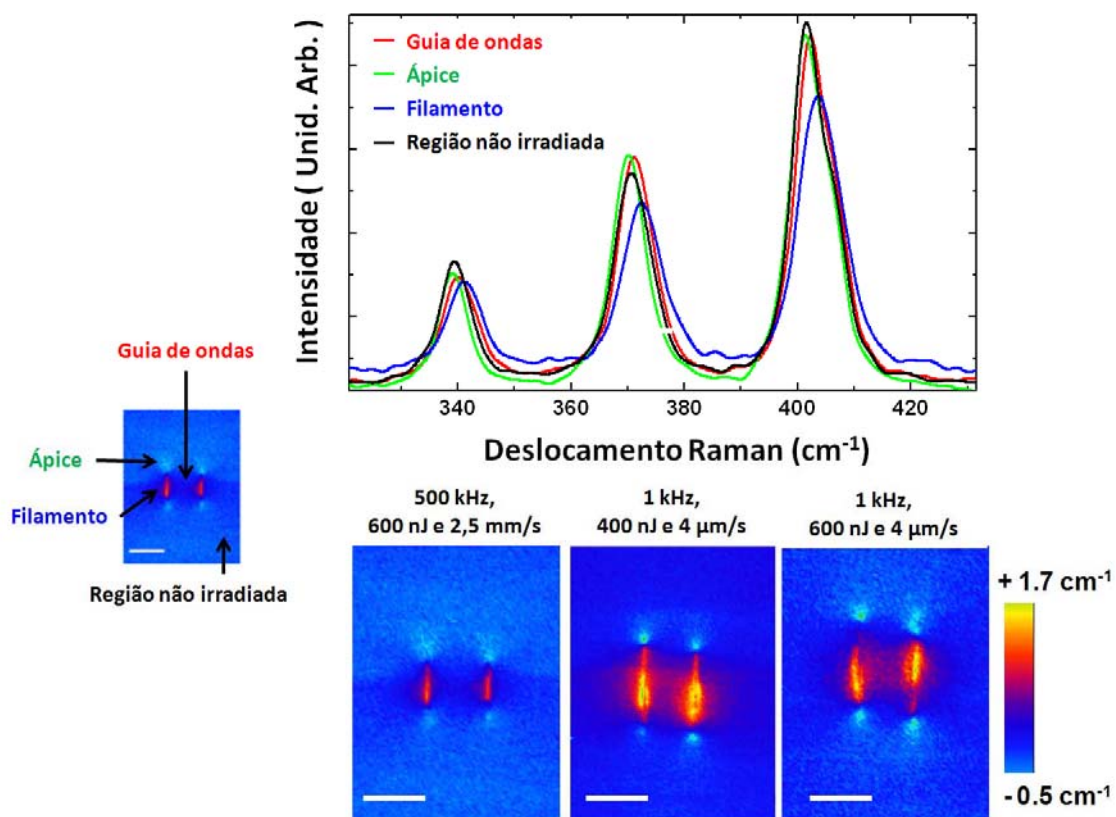


Figura 5.6: (Em cima) Espectro Raman obtido em quatro regiões do material: Numa região do guia de ondas, do ápice, do filamento e de uma não irradiada. (Em baixo) Imagens Raman mostrando o mapa 2D do deslocamento induzido no modo Raman A_{1g} em 371 cm^{-1} . As barras de escalas em todos os casos são iguais a $20 \text{ }\mu\text{m}$.

É evidente na Figura 5.6 que tanto a intensidade como a posição dos modos Raman, dependem da posição na amostra em que a análise é realizada. De fato, é visto que ocorre um deslocamento para altas energias do modo vibracional Raman em ambos os filamentos e na região do guia de ondas, já na região dos ápices eles são deslocados

para baixas energias de vibração. Este fato é mais claramente notado nas imagens Raman mostradas na parte de baixo da Figura 5.6, nos mapas 2D dos deslocamentos gerados no modo Raman A_{1g} em 371 cm^{-1} . É importante notar que o mesmo comportamento foi obtido para todos os modos Raman analisados em nossos estudos, que não estão mostrados aqui por questão de brevidade.

Baseado nos trabalhos de J. Arvanitidis e colaboradores [35], que mediram a dependência da posição de todos os modos dos fônons em função da pressão, concluímos que um estresse compressivo permanente foi criado nos filamentos e entre eles, e isto é compensado por um aparente estresse expansivo na região dos ápices. Esses mapas de estresse obtidos das imagens Raman, estão em acordo com resultados obtidos anteriormente para guias de ondas fabricados com a técnica DLW em Nd:cYAG [20].

Os trabalhos de J. Arvanitidis e colaboradores reportam os parâmetros experimentais de Grüneisen para todos os modos Raman observados [35]. Estes resultados permitem estimar a magnitude do estresse produzido associado a cada modo Raman, devido aos valores muito similares que são obtidos para as mesmas condições hidrostáticas. Assim, os valores médios para o estresse produzido foi obtido usando os diferentes parâmetros de Grüneisen para cada modo.

O máximo estresse compressivo residual foi encontrado presente na região dos filamentos. Obtivemos que na região dos guias de ondas ele tem um valor de aproximadamente 0,3 e 0,5 GPa referente a fabricação no regime térmico e não-térmico, respectivamente. Assim, confirmamos que o rápido aquecimento produzido nos guias de ondas fabricados em 500 kHz, remove parcialmente o estresse residual causado pela técnica DLW. Isto é consistente com o baixo contraste obtido nas imagens do deslocamento espectral para esses guias (Figura 5.5). Por fim, ressaltamos que o máximo estresse residual produzido no guia de ondas fabricado em 1 kHz é comparável com aquele obtido no caso da amostra Nd:cYAG escrito com uma energia de pulso similar [20].

5.4 Conclusões

Em resumo, guias de ondas ópticos foram fabricados em material cerâmico Yb:YAG usando a técnica DLW. Os efeitos gerados pelo rápido aquecimento nas propriedades de propagação e estruturais do material, foram investigados usando frequências laser abaixo e acima da frequência crítica.

Foi encontrado que os guias de ondas fabricados no regime térmico, isto é, na presença de um rápido aquecimento, apresentam melhores propriedades de propagação (modos mais simétricos e menores perdas durante a propagação) do que aqueles fabricados no regime não-térmico. Essas melhorias nas propriedades do guia foram estudadas em termos da análise da recombinação parcial dos defeitos que são criados pela técnica DLW, e este monitoramento foi realizado a partir das emissões do itérbio, por meio da razão entre as intensidades das bandas que sofrem ou não auto-absorção. Além disto, imagens de micro-fluorescência e micro-Raman comprovaram que a acumulação de calor também leva a uma redução no estresse residual gerado na região irradiada.

As excelentes propriedades lasers dos íons de itérbio associadas com as qualidades da cerâmica YAG, e o melhoramento nas propriedades de propagação dos guias de ondas fabricados na presença de acumulação de calor, fazem da estrutura aqui estudada, um candidato muito promissor para o desenvolvimento de fontes lasers integradas eficientes.

6 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS GERAIS

O propósito dessa tese foi controlar opticamente e termicamente as propriedades ópticas e mecânicas de materiais fotônicos. Inicialmente investigamos os efeitos da intensidade de bombeio e da temperatura sobre as emissões por conversão ascendente de energia e, principalmente, sobre a sintonização de cor entre as emissões em 800 e 480 nm do Tm^{3+} em sistemas vítreos co-dopados com Yb^{3+} , sob excitação ressonante em 976 nm e anti-Stokes em 1064 nm. Dependências muito fortes na razão das emissões em 800 nm/480 nm foram obtidas tanto com a intensidade de excitação quanto com a temperatura, e mais intensamente para o vidro aluminossilicato de cálcio (LSCAS). A origem dessas eficiências, ou seja, do crescimento muito forte da emissão em 480 nm comparado com aquela em 800 nm (mas essa é também muito eficiente) foi atribuído a vários processos eficientes que ocorrem na excitação dos níveis emissores do Tm^{3+} , tanto sob excitação ressonante como anti-Stokes. Esses processos são: absorção linear do Yb^{3+} na energia de excitação; transferências de energia do Yb^{3+} para o Tm^{3+} ; e decaimentos radiativos dos níveis emissores do Tm^{3+} .

Com a temperatura, embora outros efeitos estejam presentes, como decaimento por multifônons, a dependência forte da razão foi atribuída principalmente à seção de choque de absorção do itérbio ser uma função crescente com a temperatura por meio da participação de fônons no processo de excitação anti-Stokes. Também foi observado que a sensibilidade do processo diminui com o aumento da concentração de íons de Tm^{3+} . Tal efeito é atribuído aos processos de RC que surgem como mais um mecanismo de depopulação dos níveis emitindo em 480 e 800 nm e, portanto, reduzindo os efeitos de saturação. Das amostras estudadas a que apresentou maior sensibilidade no *switching* de cor foi aquela dopada com 2,0 peso % de Yb^{3+} e 0,5 peso % de Tm^{3+} (LSCAS-1). Esta amostra quando excitada ressonantemente apresentou uma sensibilidade $\Delta r / \Delta P_{exc} \approx 0,04/mW$ para baixas potências de excitação (< 60 mW).

Por meio do uso de equações de taxa foi possível ter uma melhor compreensão da fenomenologia do processo, bem como determinar parâmetros associados à transferência de energia com barras de erro extremamente pequenas e em boa concordância com a literatura.

Estudos teóricos do *switching* de cor foram também realizados e concluímos que o comportamento obtido é geral, ou seja, observado sempre que é analisada a razão entre dois níveis emissores que possuem diferentes quantidades de fótons de bombeio participando no processo de excitação. No entanto, ele é fortemente dependente das concentrações de íons dopantes, ou seja, a região em potência e/ou temperatura de maior sensibilidade depende dessas concentrações. Isso quer dizer que é possível escolher tais regiões de sensibilidades.

Esta parte do trabalho se destaca pelas diversas aplicações possíveis de surgir, como no desenvolvimento de sensores e redes ópticas, bem como na área de telecomunicações ópticas.

Seguindo a idéia de controle óptico e térmico, uma parte do trabalho da tese foi dedicada à construção de guias de ondas com lasers de femtosegundos por meio da técnica DLW.

Investigamos originalmente (acreditamos que foram os primeiros estudos) a fabricação de guias de ondas no cristal Nd:YVO₄. A origem da formação dos guias foi atribuída à compressão local na região dos filamentos e entre eles. A estrutura fabricada é de particular relevância porque na região de guia de ondas a eficiência de fluorescência do Nd³⁺ e Raman do Nd:YVO₄ foram preservadas. Isso coloca esse cristal como uma ótima opção para a fabricação de lasers de auto-Raman integrados.

Nossos estudos também estiveram concentrados em como fabricar guias de ondas que pudessem manter suas propriedades de guia mesmo quando submetidos a altas temperaturas, e obtivemos que estruturas denominadas filamento-quadrado possuem tais características, se apresentando com qualidades superiores aquelas do tipo filamento-duplo. Tais resultados foram obtidos em cerâmica de Nd:YAG, que teve as propriedades de fluorescência do íon dopante (Nd³⁺) preservadas na região de guia de ondas. A estrutura filamento-quadrado se mostrou ainda de particular interesse porque permite um controle do tamanho do modo que é guiado nela.

Por fim, exploramos como a acumulação de calor (regime térmico) gerado pelo laser de femtosegundo pode afetar as modificações estruturais na amostra durante a fabricação dos guias de ondas. Esse estudo foi realizado em cerâmica de Yb:YAG. Os resultados mostraram que no regime térmico as propriedades de propagação (modos mais simétricos e perdas menores durante a propagação) são otimizadas em relação aquelas fabricadas em sua ausência. Foi encontrado que a acumulação de calor leva a uma redução no estresse residual gerado na região irradiada. Deste modo, este estudo

abre as portas para a melhoria cada vez mais das propriedades de propagação em guias de ondas fabricados com a técnica DLW. E faz do Yb:cYAG um candidato promissor para a construção de fontes laser integradas eficientes.

Complementarmente aos trabalhos desenvolvidos nesta tese, as seguintes investigações serão de grande valia:

- Investigar melhor o efeito das concentrações de doadores e aceitadores no *switching* de cor com o intuito de aperfeiçoar/otimizar o processo;
- Explorar outras matrizes vítreas e cristalinas co-dopadas com Yb/Tm e também com outros íons terras-raras, assim como amostras mono-dopadas;
- Fazer protótipos de sensores de potência e temperatura;
- Investigar se no guia filamento-quadrado há ação laser.

REFERÊNCIAS

1. Gong, H., et al., *Upconversion color tunability and white light generation in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped aluminum germanate glasses*. Optical Materials. 32(4): p. 554-559.
2. Einstein, A., *On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*. Annalen der Physik, 1905. 17: p. 132-148.
3. Shen, Y.H., et al., *Growth characteristics and potential applications in optical sensors of composite Cr⁴⁺: yttrium-aluminum-garnet (YAG)-Nd³⁺: YAG crystal*. Review of Scientific Instruments, 2003. 74(3): p. 1187-1191.
4. Okada, H., et al., *Laser ceramic materials for subpicosecond solid-state lasers using Nd³⁺-doped mixed scandium garnets*. Optics Letters. 35(18): p. 3048-3050.
5. Lupei, V., et al., *Efficient sensitization of Yb³⁺ emission by Nd³⁺ in Y₂O₃ transparent ceramics and the prospect for high-energy Yb lasers*. Optics Letters, 2009. 34(14): p. 2141-2143.
6. Achim, A., et al., *CO - doping effects on SrWO₄ : Nd³⁺ crystals for Raman lasers*. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2008. 10(6): p. 1353-1356.
7. Dai, Q.F., et al., *All-optical switching mediated by magnetic nanoparticles*. Optics Letters. 35(2): p. 97-99.
8. Bol'shchikov, F.A., et al., *Tunable quasi-cw two-micron lasing in diode-pumped crystals of mixed Tm³⁺-doped sodium - lanthanum - gadolinium molybdates and tungstates*. Quantum Electronics. 40(10): p. 847-850.
9. Milanese, D., et al., *Tm³⁺ and Yb³⁺ co-doped tellurite glasses for short cavity optical fiber lasers: Fabrication and optical characterization*. Journal of Non-Crystalline Solids. 356(44-49): p. 2378-2383.
10. da Silva, C.J., et al., *Thermal effect on multiphonon-assisted anti-Stokes excited upconversion fluorescence emission in Yb³⁺-sensitized Er³⁺-doped optical fiber*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2000. 70(2): p. 185-188.
11. dos Santos, P.V., et al., *Efficient energy upconversion emission in Tm³⁺/Yb³⁺-codoped TeO₂-based optical glasses excited at 1.064 μ m*. Journal of Applied Physics, 2001. 90(12): p. 6550-6552.
12. da Silva, C.J., et al., *Fourfold output power enhancement and threshold reduction through thermal effects in an Er³⁺/Yb³⁺-codoped optical fiber laser excited at 1.064 μ m*. Optics Letters, 1999. 24(18): p. 1287-1289.
13. May, P.G. and W. Sibbett, *Transient Stimulated Raman-Scattering of Femtosecond Laser-Pulses*. Applied Physics Letters, 1983. 43(7): p. 624-626.
14. Dietel, W., et al., *Pulses in the Femtosecond Range from a Cw Dye Ring Laser in the Colliding Pulse Mode-Locking (Cpm) Regime with Down-Chirp*. Optics Communications, 1982. 43(6): p. 433-436.
15. Diels, J.C. and H. Sallaba, *Black Magic with Red Dyes - Femtosecond Pulse Generation in Mu-S Relaxation Oscillation of a Passively Mode-Locked Dye-Laser*. Journal of the Optical Society of America, 1980. 70(6): p. 629-629.
16. Soffer, B.H. and J.W. Linn, *Continuously Tunable Picosecond-Pulse Organic-Dye Laser*. Journal of Applied Physics, 1968. 39(13): p. 5859-&.
17. Armstron.Ja, *Measurement of Picosecond Laser Pulse Widths*. Applied Physics Letters, 1967. 10(1): p. 16-&.

18. Penzkofe, A., et al., *Generation of Single Picosecond and Subpicosecond Light-Pulses*. Applied Physics Letters, 1972. 20(9): p. 351-&.
19. Rodenas, A., et al., *Near-field imaging of femtosecond laser ablated sub-lambda/4 holes in lithium niobate*. Applied Physics Letters, 2009. 95(18). 181103.
20. Rodenas, 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-Lasers and Optics, 2009. 95(1): p. 85-96.
21. Torchia, G.A., et al., *Femtosecond laser written surface waveguides fabricated in Nd : YAG ceramics*. Optics Express, 2007. 15: p. 13266-13271.
22. Paiva Rebelo Cerejo Crespo, H., et al., *Apparatus for direct generation and non-dispersive delivery of broadband few-cycle femtosecond laser pulses in optical fiber endoscopy, has linear optical system which adjusts initial energy, polarization, chirp and pulse duration*, Univ Do Porto.
23. Liu, X.L., et al., *Noncontact and nondestructive identification of neural circuits with a femtosecond laser*. Applied Physics Letters, 2009. 94(6). 061113.
24. Thoss, A., et al., *Kilohertz sources of hard x rays and fast ions with femtosecond laser plasmas*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2003. 20(1): p. 224-228.
25. Strelkov, V., E. Mevel, and E. Constant, *Isolated attosecond pulse generated by spatial shaping of femtosecond laser beam*. European Physical Journal-Special Topics, 2009. 175: p. 15-20.
26. Strelkov, V.V., E. Mevel, and E. Constant, *Generation of isolated attosecond pulses by spatial shaping of a femtosecond laser beam*. New Journal of Physics, 2008. 10. 083040.
27. Prokopovich, I.P. and A.A. Khrushchinskii, *Highly efficient generation of attosecond pulses in coherent stimulated Raman self-scattering of intense femtosecond laser pulses*. Laser Physics, 1997. 7(2): p. 305-308.
28. *Femtosegundo inova as cirurgias refrativas*. http://www.universovisual.com.br/publisher/preview.php?edicao=0610&id_mat=4854 acessado em 22/01/2011. 2010.
29. Burghoff, J., S. Nolte, and A. Tuennermann, *Origins of waveguiding in femtosecond laser-structured LiNbO3*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2007. 89(1): p. 127-132.
30. Silva, W.F., et al., *Femtosecond-laser-written, stress-induced Nd:YVO4 waveguides preserving fluorescence and Raman gain*. Optics Letters. 35(7): p. 916-918.
31. Benayas, A., et al., *Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments*. Optics Letters. 35(3): p. 330-332.
32. Ding, S.H., et al., *Theoretical and experimental study on the self-Raman laser with Nd : YVO4 crystal*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2006. 42(9-10): p. 927-933.
33. Deshko, Y. and A.A. Gorokhovskiy, *Spectroscopy and micro-luminescence mapping of Xe-implanted defects in diamond*. Low Temperature Physics. 36(5): p. 465-471.
34. Quintanilla, M., et al., *Confocal micro-luminescence of Zn-diffused LiNbO3:Tm3+ channel waveguides*. Journal of Luminescence, 2009. 129(12): p. 1698-1701.

35. Arvanitidis, J., et al., *High pressure Raman study of Y3Al5O12*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 2004. 241(14): p. 3149-3154.
36. Stopford, J., et al., *Combined use of three-dimensional X-ray diffraction imaging and micro-Raman spectroscopy for the non-destructive evaluation of plasma arc induced damage on silicon wafers*. Microelectronic Engineering. 88(1): p. 64-71.
37. Jaque, D., et al., *A pump-power-controlled luminescent switcher*. Applied Physics Letters, 2005. 86(1). 011920.
38. Mayer, M.G., Phys. Rev., 1941. 60: p. 184.
39. Hübner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. 1978, New York: Academic Press.
40. Vermelho, M.V.D., *A Study on the Feasibility of a Silica-on- Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition*. 1999, University of Glasgow: Glasgow.
41. Dieke, G.H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals*. 1968, New York: Interscience.
42. Silva, C.J.d., *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica.*, in *Instituto de Física de São Carlos-SP*. 2006, Universidade de São Carlos: São Paulo - SP.
43. Brill, G.B.a.A., Philips Tech. Rev., 1970. 31: p. 304.
44. Kenyon, J.A., *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*. 2002: Progress in Quantum Electronics.
45. Wyborne, B.G., *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. 1965, New York: John Wiley & Sons.
46. Wright, J.C., *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*, ed. F.K.F. (Ed.). Vol. 15. 1976, New York: Springer. 238.
47. Lei, G., et al., *Spectroscopic evaluation of Yb³⁺-doped glasses for optical refrigeration*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1998. 34(10): p. 1839-1845.
48. Snitzer, E., *Optical Maser Action of Nd³⁺ in a Barium Crown Glass*. Physical Review Letters, 1961. 7(12): p. 444-&.
49. Ripin, D.J., et al., *165-W cryogenically cooled Yb : YAG laser*. Optics Letters, 2004. 29(18): p. 2154-2156.
50. Lucca, A., et al., *High-power tunable diode-pumped Yb³⁺: CaF₂ laser*. Optics Letters, 2004. 29(16): p. 1879-1881.
51. Malinowski, A., et al., *Ultrashort-pulse Yb³⁺-fiber-based laser and amplifier system producing > 25-W average power*. Optics Letters, 2004. 29(17): p. 2073-2075.
52. Chenais, S., et al., *Thermal lensing in diode-pumped ytterbium lasers - Part II: Evaluation of quantum efficiencies and thermo-optic coefficients*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2004. 40(9): p. 1235-1243.
53. Chenais, S., et al., *Thermal lensing measurements in diode-pumped Yb-doped GdCOB, YCOB, YSO, YAG and KGW*. Optical Materials, 2003. 22(2): p. 129-137.
54. Dignonnet, M.J.F., *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2001, New York: Marcel Dekker.
55. Courrol, L.C., et al., *Study of optical properties of YLF : Nd : Yb : Tm crystals*. Journal of Luminescence, 2007. 122: p. 474-477.
56. Silva, C.J., *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers*

- Usando a Técnica de Lente Térmica.*, in Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. 2006, Universidade de São Paulo: São Carlos. p. 206.
57. Weber, M.J., *Probabilities for Radiative and Nonradiative Decay of Er³⁺ in LaF₃*. Physical Review, 1967. 157(2): p. 262-&.
 58. Carnall, W.T., P.R. Fields, and K. Rajnak, *Electronic Energy Levels in Trivalent Lanthanide Aquo Ions .I. Pr³⁺ Nd³⁺ Pm³⁺ Sm³⁺ Dy³⁺ Ho³⁺ Er³⁺ and Tm³⁺*. Journal of Chemical Physics, 1968. 49(10): p. 4424-&.
 59. Ivanova, T.Y., A.A. Man'shina, and A.V. Povolotskiy, *Cross-relaxation processes and structural modifications in Ga-Ge-S : Er³⁺ chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. 351(16-17): p. 1403-1409.
 60. Bonar, J.R., et al., *Fluorescence lifetime measurements of aerosol doped erbium in phosphosilicate planar waveguides*. Optics Communications, 1998. 149(1-3): p. 27-32.
 61. Auzel, F., *Advences in nonradiative processes in solids*. 1991, New York.
 62. Auzel, F., *Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials*. 1992, Paris: Centre National d'Etudes des Télécommunications.
 63. Weber, M.J., *Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare-Earth Ions in Y₂O₃*. Physical Review, 1968. 171(2): p. 283-&.
 64. Partlow, W.D. and H.W. Moos, *Multiphonon Relaxation in LaCl₃ - Nd³⁺*. Physical Review, 1967. 157(2): p. 252-&.
 65. Riseberg, L.A., W.B. Gandrud, and H.W. Moos, *Multiphonon Relaxation of near-Infrared Excited States of LaCl₃ - Dy³⁺*. Physical Review, 1967. 159(2): p. 262-&.
 66. Kushida, T., *Energy-Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials .I. Transition Probability Calculation*. Journal of the Physical Society of Japan, 1973. 34(5): p. 1318-1326.
 67. Miyakawa, T. and D.L. Dexter, *Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids*. Physical Review B, 1970. 1(7): p. 2961-&.
 68. Gandrud, W.B. and H.W. Moos, *Rare-Earth Infrared Lifetimes and Exciton Migration Rates in Trichloride Crystals*. Journal of Chemical Physics, 1968. 49(5): p. 2170-&.
 69. Ostermay.Fw and Vanuiter.Lg, *Cooperative Energy Transfer from Yb³⁺ to Tb³⁺ in Yf₃*. Physical Review B, 1970. 1(11): p. 4208-&.
 70. Martin, I.R., et al., *Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction*. Journal of Chemical Physics, 1999. 111(3): p. 1191-1194.
 71. Quimby, R.S., *Range of validity of McCumber theory in relating absorption and emission cross sections*. Journal of Applied Physics, 2002. 92(1): p. 180-187.
 72. Santos, C.C., et al., *Spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead phosphate glasses for photonic application*. Journal of Physics D-Applied Physics. 43(2). 025102.
 73. Payne, S.A., et al., *Infrared Cross-Section Measurements for Crystals Doped with Er³⁺, Tm³⁺, and Ho³⁺*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 1992. 28(11): p. 2619-2630.
 74. Gurney, R.W. and N.F. Mott, *Luminescence in Solids*. 1938.

75. Campbell, J.H. and T.I. Suratwala, *Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. 263(1-4): p. 318-341.
76. Stokowski, S.E., *Laser glass: an engineered material*. Report UCRL-96331, p 47. 1987: Lawrence Livermore National Laboratory.
77. Powell, R.C., *Physics of Solid-State Laser Materials*. 1998, New York: Springer.
78. Payne, S.A., et al., *Laser Properties of a New Average-Power Nd-Doped Phosphate-Glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 1995. 61(3): p. 257-266.
79. Forster, T., Ann. Phys., 1948. 2: p. 55.
80. Dexter, D.L., J. Chem. Phys., 1953. 21: p. 836.
81. Sakurai, J.J., *Modern Quantum Mechanics*. 1994, New York: Addison-Wesley.
82. http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_vidro.php, acessado em 22 de setembro de 2010.
83. Zarzycki, I.J., *Glasses and Vitreous State*. 1991: Cambridge University Press.
84. Yang, Z.M. and Z.H. Jiang, *Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead fluorogermanate glasses*. Journal of Luminescence, 2006. 121(1): p. 149-158.
85. Brito, T.B., et al., *Optical characterization of Nd³⁺- and Er³⁺-doped lead-indium-phosphate glasses*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(4). 043113.
86. Allain, J.Y., et al., *High-Efficiency Ytterbium-Doped Fluoride Fiber Laser*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. 161: p. 270-273.
87. Snitzer, E., *Glass Lasers*. Applied Optics, 1966. 5(10): p. 1487-&.
88. Vermelho, M.V.D., et al., *Thermally enhanced cooperative energy-transfer frequency upconversion in terbium and ytterbium doped tellurite glass*. Journal of Luminescence, 2003. 102: p. 762-767.
89. Koughia, C., et al., *Characterization of I-4(9/2) <-> F-4(3/2) optical transitions in trivalent Nd³⁺ ions in GaLaS glass*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2009. 20: p. 19-22.
90. Santos, E.A.F., et al., *Quantum efficiencies and thermo-optical properties of Er³⁺-, Nd³⁺-, and Pr³⁺-single doped lead-indium-phosphate glasses*. Journal of Applied Physics, 2009. 106(11). 113111.
91. Messias, D.N., et al., *Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺-doped phosphate glasses determined by thermal lens technique*. Ieee Journal of Quantum Electronics, 2007. 43: p. 751-757.
92. dos Santos, P.V., et al., *Blue cooperative luminescence in Yb³⁺-doped tellurite glasses excited at 1.064 mu m*. Journal of Chemical Physics, 2002. 116(15): p. 6772-6776.
93. Perry, T. and B. Remington, *Nova Laser Experiments and Stockpile Stewardship*, em <https://www.llnl.gov/str/Remington.html>, acessado em 25/08/2010.
94. Varshneya, A.K., *Fundamental Of Inorganic Glasses*. 1994, San Diego: Acad. Press.
95. Baesso, M.L., et al., *Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. 219: p. 165-169.
96. Udo, P.T., *Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio*, in *Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá*. 2008, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.

97. Bonar, J.R., et al., *Blue light emission in thulium doped silica-on-silicon waveguides*. Optics Communications, 1997. 141(3-4): p. 137-140.
98. Jacinto, C., et al., *Pump-power-controlled luminescence switching in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped water-free low silica calcium aluminosilicate glasses*. Applied Physics Letters, 2007. 91(7). 071102.
99. Qin, G.S., et al., *Intense ultraviolet upconversion luminescence from Yb³⁺ and Tm³⁺ codoped amorphous fluoride particles synthesized by pulsed laser ablation*. Optics Communications, 2004. 242(1-3): p. 215-219.
100. Mita, Y., et al., *Luminescence Processes in Tm³⁺-Ion-Activated and Er³⁺-Ion-Activated, Yb³⁺-Ion-Sensitized Infrared up-Conversion Devices*. Journal of Applied Physics, 1993. 74(7): p. 4703-4709.
101. Zou, X.L. and T. Izumitani, *Fluorescence Mechanisms and Dynamics of Tm³⁺ Singly Doped and Yb³⁺, Tm³⁺ Doubly Doped Glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1993. 162(1-2): p. 58-67.
102. Zhang, X.X., et al., *Blue up-Conversion with Excitation into Tm Ions at 780 Nm in Yb-Codoped and Tm-Codoped Fluoride-Crystals*. Physical Review B, 1995. 51(14): p. 9298-9301.
103. Braud, A., et al., *Energy-transfer processes in Yb : Tm-doped KY₃F₁₀, LiYF₄, and BaY₂F₈ single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 μ m*. Physical Review B, 2000. 61(8): p. 5280-5292.
104. Pollnau, M., et al., *Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems*. Physical Review B, 2000. 61(5): p. 3337-3346.
105. Suyver, J.F., et al., *Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence*. Physical Review B, 2005. 71(12). 125123.
106. Tarelho, L.V.G., L. Gomes, and I.M. Ranieri, *Determination of microscopic parameters for nonresonant energy-transfer processes in rare-earth-doped crystals*. Physical Review B, 1997. 56(22): p. 14344-14351.
107. Yokota, M. and O. Tanimoto, *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*. Journal of the Physical Society of Japan, 1967. 22(3): p. 779-&.
108. Ostroumov, V., et al., *Study of luminescence concentration quenching and energy transfer upconversion in Nd-doped LaSc₃(BO₃)(₄) and GdVO₄ laser crystals*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1998. 15(3): p. 1052-1060.
109. Burshtein, A.I., Sov. Phys, 1983. JETP 57: p. 1165.
110. Caird, J.A., A.J. Ramponi, and P.R. Staver, *Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991. 8(7): p. 1391-1403.
111. Jacinto, C., *Caracterização Termo-Óptica de Materiais Lasers Usando a Técnica de Lente Térmica*, in Instituto de Física de São Carlos. 2006, Universidade de São Paulo: São Carlos - SP.
112. Bajcsy, M., et al., *Efficient All-Optical Switching Using Slow Light within a Hollow Fiber*. Physical Review Letters, 2009. 102(20). 203902.
113. Sun, L.X., et al., *Multicolor upconversion and color tunability in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ doped opaque aluminum tellurite ceramics*. Journal of Applied Physics, 2009. 105(10). 106109.
114. Eaton, S.M., H.B. Zhang, and P.R. Herman, *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Optics Express, 2005. 13(12): p. 4708-4716.

115. Downing, E., et al., *A three-color, solid-state, three-dimensional display*. Science, 1996. 273(5279): p. 1185-1189.
116. Oliveira, A.S., et al., *Twentyfold blue upconversion emission enhancement through thermal effects in Pr³⁺/Yb³⁺-codoped fluoroindate glasses excited at 1.064 μ m*. Journal of Applied Physics, 2000. 87(9): p. 4274-4278.
117. Bonora, S., et al., *Mid-IR to near-IR image conversion by thermally induced optical switching in vanadium dioxide*. Optics Letters. 35(2): p. 103-105.
118. Penzkofer, A., et al., Appl. Phys. Lett, 1972. 20: p. 351.
119. Shapiro, S.L., *Ultrashort Light Pulses: Picosecond Techniques and Applications*. Topics in Applied Physics. Vol. 18. 1977, Berlin: Springer.
120. Kaiser, W., *Ultrashort Laser Pulses: Generation and Applications*. Topics in Applied Physics. Vol. 60. 1993, Berlin: Springer.
121. Linde, D.v.d., K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, *Laser–solid interaction in the femtosecond time regime*. Applied Surface Science, 1996. 109(110): p. 1-10.
122. Becker, P.C., et al., *Femtosecond Photon-Echoes from Band-to-Band Transitions in Gaas*. Physical Review Letters, 1988. 61(14): p. 1647-1649.
123. Slichter, C.P., *Principles of Magnetic Resonance*. 1978, Berlin: Springer.
124. Knox, W.H., et al., *Femtosecond Excitation of Nonthermal Carrier Populations in Gaas Quantum-Wells*. Physical Review Letters, 1986. 56(11): p. 1191-1193.
125. Goldman, J.R. and J.A. Prybyla, *Ultrafast Dynamics of Laser-Excited Electron Distributions in Silicon*. Physical Review Letters, 1994. 72(9): p. 1364-1367.
126. Vonderlinde, D., J. Kuhl, and H. Klingenberg, *Raman-Scattering from Non-Equilibrium Lo Phonons with Picosecond Resolution*. Physical Review Letters, 1980. 44(23): p. 1505-1508.
127. Danielzik, B., et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1988. 100: p. 471.
128. Linde, D.v.d., *Resonances, A Volume in Honor of the 70th Birthday of Nicolaas Bloembergen*, Eds. M.D. Leven-son, E. Mazur, P.S. Pershan and Y.R. Shen. 1990, Singapore: World Scientific.
129. Miotello, A. and R. Kelly, *Critical-Assessment of Thermal Models for Laser Sputtering at High Fluences*. Applied Physics Letters, 1995. 67(24): p. 3535-3537.
130. Pecoraro, E., *Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcilo Dopados com Nd³⁺ e de Vidros a Base de Fluoreto de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³⁺/Yb³⁺*, in Instituto de Física de São Carlos. 1999, Universidade de São Paulo: São Paulo.
131. Yamada, M., et al., *Pr³⁺-doped fluoride fiber amplifier module pumped by a fiber coupled master oscillator/power amplifier laser diode*. Ieee Photonics Technology Letters, 1997. 9(3): p. 321-323.
132. Moncorge, R., et al., *Nd doped crystals for medical laser applications*. Optical Materials, 1997. 8(1-2): p. 109-119.
133. Kaminskii, A.A., *Laser Crystals: Their Physics and Properties* 1990: Springer.
134. Taira, T., et al., *Single-Mode Oscillation of Laser-Diode-Pumped Nd-Yvo₄ Microchip Lasers*. Optics Letters, 1991. 16(24): p. 1955-1957.
135. Blows, J.L., et al., *Heat generation in Nd : YVO₄ with and without laser action*. Ieee Photonics Technology Letters, 1998. 10(12): p. 1727-1729.
136. Zhu, H.Y., et al., *Yellow-light generation of 5.7 W by intracavity doubling self-Raman laser of YVO₄/Nd:YVO₄ composite*. Optics Letters, 2009. 34(18): p. 2763-2765.

137. Ikesue, A. and Y.L. Aung, *Synthesis and performance of advanced ceramic lasers*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(6): p. 1936-1944.
138. Kaminskii, A.A., *Laser Photonics Rev.* 2007. 1: p. 87.
139. Chen, F., et al., *Optical channel waveguides in Nd : YVO₄ crystal produced by O⁺ ion implantation*. Applied Physics Letters, 2006. 88(7). 071123.
140. Hettrick, S.J., J.S. Wilkinson, and D.P. Shepherd, *Neodymium and gadolinium diffusion in yttrium vanadate*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2002. 19(1): p. 33-36.
141. Torchia, G.A., et al., *Highly efficient laser action in femtosecond-written Nd : yttrium aluminum garnet ceramic waveguides*. Applied Physics Letters, 2008. 92(11). 111103.
142. Jaque, D., et al., *Ultrafast laser inscription of bistable and reversible waveguides in strontium barium niobate crystals*. Applied Physics Letters. 96(19). 191104.
143. Siebenmorgen, J., et al., *Femtosecond laser written stress-induced Nd:Y₃Al₅O₁₂ (Nd:YAG) channel waveguide laser*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2009. 97(2): p. 251-255.
144. Rodenas, A., et al., *Anisotropic lattice changes in femtosecond laser inscribed Nd³⁺:MgO:LiNbO₃ optical waveguides*. Journal of Applied Physics, 2009. 106(1). 013110.
145. Nolte, S., et al., *Femtosecond waveguide writing: a new avenue to three-dimensional integrated optics*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2003. 77(1): p. 109-111.
146. Pavel, N., et al., *Neodymium concentration dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μ m laser emission and of heating effects under 809- and 885-nm diode laser pumping of Nd : YAG*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. 82(4): p. 599-605.
147. Regener, R. and W. Sohler, *Loss in Low-Finesse Ti-Linbo₃ Optical Wave-Guide Resonators*. Applied Physics B-Photophysics and Laser Chemistry, 1985. 36(3): p. 143-147.
148. Manjon, F.J., et al., *Effect of pressure on crystal-field transitions of Nd-doped YVO₄*. Physical Review B, 2004. 69(16). 165121.
149. Zhang, J., et al., *First principles calculations of mechanical properties of the YVO₄ single crystal*. Journal of Applied Physics, 2007. 102(2). 023516.
150. Benayas, A., et al., *Investigation of neodymium-diffused yttrium vanadate waveguides by confocal microluminescence*. Journal of Applied Physics, 2008. 103(10). 103104.
151. Apostolopoulos, V., et al., *Femtosecond-irradiation-induced refractive-index changes and channel waveguiding in bulk Ti³⁺: Sapphire*. Applied Physics Letters, 2004. 85(7): p. 1122-1124.
152. McMillen, B., et al., *Waveguiding and nonlinear optical properties of three-dimensional waveguides in LiTaO₃ written by high-repetition rate ultrafast laser*. Applied Physics Letters, 2008. 93(11). 111106
153. Jayaraman, A., et al., *A High-Pressure Raman-Study of Yttrium Vanadate (Yvo₄) and the Pressure-Induced Transition from the Zircon-Type to the Scheelite-Type Structure*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. 48(8): p. 755-759.
154. Kaminskii, A.A., *Laser Crystals*. 1981: Springer.
155. Henderson, B. and G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1989, New York: Oxford University Press.

156. Kobayakov, S., et al., *Nd³⁺-doped yttrium aluminum garnet crystal as a near-infrared pressure sensor for diamond anvil cells*. Applied Physics Letters, 2006. 88(23): 234102.
157. Du, D., et al., *Laser-Induced Breakdown by Impact Ionization in SiO₂ with Pulse Widths from 7 Ns to 150 Fs*. Applied Physics Letters, 1994. 64(23): p. 3071-3073.
158. Davis, K.M., et al., *Writing waveguides in glass with a femtosecond laser*. Optics Letters, 1996. 21(21): p. 1729-1731.
159. Kawata, Y., et al., *3-Dimensional Optical Memory with a Photorefractive Crystal*. Applied Optics, 1995. 34(20): p. 4105-4110.
160. Glezer, E.N., et al., *Three-dimensional optical storage inside transparent materials*. Optics Letters, 1996. 21(24): p. 2023-2025.
161. Sikorski, Y., et al., *Optical waveguide amplifier in Nd-doped glass written with near-IR femtosecond laser pulses*. Electronics Letters, 2000. 36(3): p. 226-227.
162. Burghoff, J., et al., *Efficient frequency doubling in femtosecond laser-written waveguides in lithium niobate*. Applied Physics Letters, 2006. 89(8): 081108.
163. Watanabe, W., et al., *Wavelength division with three-dimensional couplers fabricated by filamentation of femtosecond laser pulses*. Optics Letters, 2003. 28(24): p. 2491-2493.
164. Takeshima, N., et al., *Fabrication of high-efficiency diffraction gratings in glass*. Optics Letters, 2005. 30(4): p. 352-354.
165. Cheng, Y., K. Sugioka, and K. Midorikawa, *Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing*. Optics Letters, 2004. 29(17): p. 2007-2009.
166. Zhou, G.Y. and M. Gu, *Direct optical fabrication of three-dimensional photonic crystals in a high refractive index LiNbO₃ crystal*. Optics Letters, 2006. 31(18): p. 2783-2785.
167. Hughes, M., W. Yang, and D. Hewak, *Fabrication and characterization of femtosecond laser written waveguides in chalcogenide glass*. Applied Physics Letters, 2007. 90(13): 131113.
168. Streltsov, A.M. and N.F. Borrelli, *Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses*. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 2002. 19(10): p. 2496-2504.
169. Nguyen, N.T., et al., *Control of femtosecond laser written waveguides in silica glass*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2006. 85(1): p. 145-148.
170. Nejadmalayeri, A.H. and P.R. Herman, *Rapid thermal annealing in high repetition rate ultrafast laser waveguide writing in lithium niobate*. Optics Express, 2007. 15(17): p. 10842-10854.
171. Osellame, R., et al., *Femtosecond laser writing of waveguides in periodically poled lithium niobate preserving the nonlinear coefficient*. Applied Physics Letters, 2007. 90(24): 241107.
172. Bookey, H.T., et al., *Femtosecond laser inscription of low insertion loss waveguides in Z-cut lithium niobate*. Ieee Photonics Technology Letters, 2007. 19(9-12): p. 892-894.
173. Eaton, S.M., et al., *Raman gain from waveguides inscribed in KGd(WO₄)₂ by high repetition rate femtosecond laser*. Applied Physics Letters, 2008. 92(8): 081105.
174. Schaffer, C.B., J.F. Garcia, and E. Mazur, *Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2003. 76(3): p. 351-354.

175. Schaffer, C.B., et al., *Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy*. Optics Letters, 2001. 26(2): p. 93-95.
176. Juodkazis, S., H. Misawa, and I. Maksimov, *Thermal accumulation effect in three-dimensional recording by picosecond pulses*. Applied Physics Letters, 2004. 85(22): p. 5239-5241.
177. Dong, J., et al., *Laser-diode pumped heavy-doped Yb : YAG ceramic lasers*. Optics Letters, 2007. 32(13): p. 1890-1892.
178. Yoshioka, H., et al., *Diode-pumped mode-locked Yb:YAG ceramic laser*. Optics Express, 2009. 17(11): p. 8919-8925.
179. Kaminskii, A.A., *Laser crystals and ceramics: recent advances*. Laser & Photonics Reviews, 2007. 1(2): p. 93-177.
180. Rodenas, A., et al., *Direct laser writing of three-dimensional photonic structures in Nd:yttrium aluminum garnet laser ceramics*. Applied Physics Letters, 2008. 93(15): 151104.
181. Okhrimchuk, A.G., et al., *Depressed cladding, buried waveguide laser formed in a YAG : Nd³⁺ crystal by femtosecond laser writing*. Optics Letters, 2005. 30(17): p. 2248-2250.
182. Siebenmorgen, J., et al., *Highly efficient Yb:YAG channel waveguide laser written with a femtosecond-laser*. Optics Express. 18(15): p. 16035-16041.
183. Taira, T., *RE³⁺-ion-doped YAG ceramic lasers*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007. 13(3): p. 798-809.
184. Horcas, I., et al., *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. Review of Scientific Instruments, 2007. 78(1). 013705.
185. Papagelis, K., et al., *Lattice dynamical properties of the rare earth aluminum garnets (RE₃Al₅O₁₂)*. Physica Status Solidi B-Basic Research, 2002. 233(1): p. 134-150.
186. Sumida, D.S. and T.Y. Fan, *Effect of Radiation Trapping on Fluorescence Lifetime and Emission Cross-Section Measurements in Solid-State Laser Media*. Optics Letters, 1994. 19(17): p. 1343-1345.
187. Auzel, F., et al., *Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃*. Optical Materials, 2003. 24(1-2): p. 103-109.
188. Benayas, A., et al., *Thermal stability of microstructural and optical modifications induced in sapphire by ultrafast laser filamentation*. Journal of Applied Physics. 107(3). 033522.
189. Amer, M.S., et al., *Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers*. Applied Surface Science, 2005. 242(1-2): p. 162-167.

Artigos publicados

ARTIGOS PUBLICADOS

Artigos publicados que foram feitos durante o período da tese. Cinco desses estão descritos nesta tese. Alguns foram frutos de colaborações com outros grupos de pesquisas ou simplesmente outros alunos do GFFC. Abaixo relacionamos todos eles:

1. F. M. Bain, **W. F. Silva**, A. A. Lagatsky, R. R. Thomson, N. D. Psaila, A. K. Kar,³ W. Sibbett, D. Jaque, and C. T. A. Brown, “*Micro-spectroscopy of ultrafast laser inscribed channel waveguides in Yb:tungstate crystals*”. Publicado online em 07 de abril de 2011 na revista Applied Physics Letters.
2. D. R. S. Santos, C. N. Santos, A. S. S. de Camargo, **W. F. Silva**, W. R. Santos, M. V. D. Vermelho, N. G. C. Astrath, L. C. Malacarne, M. S. Li, A. C. Hernandez, A. Ibanez, C. Jacinto, “*Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd³⁺ doped yttrium calcium borate (YCaB) glasses*”. Publicado online em 23 de março de 2011 na revista J. Chem. Physics.
3. **W. F. Silva**, C. Jacinto, A. Benayas, J. R. Vazquez de Aldana, G. A. Torchia, F. Chen, Y. Tan, and D. Jaque, “*Femtosecond-laser-written, stress-induced Nd:YVO₄ waveguides preserving fluorescence and Raman gain*”, Optics Letters, 35, 916 (2010).
4. **W. F. Silva**, G. S. N. Eliel, P. V. dos Santos, M. T. de Araujo, M. V. D. Vermelho, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, M. L. Baesso, and C. Jacinto, “*Color tunability with temperature and pump intensity in Yb³⁺/Tm³⁺ codoped aluminosilicate glass under anti-Stokes excitation*”, J. Chem. Phys. 133, 034507 (2010).
5. A. Benayas, **W. F. Silva**, C. Jacinto, E. Cantelar, J. Lamela, F. Jaque, J. R. Vázquez de Aldana, G. A. Torchia, L. Roso, A. A. Kaminskii, and D. Jaque, “*Thermally resistant waveguides fabricated in Nd:YAG ceramics by crossing femtosecond damage filaments*”, Optics Letters 35, 330 (2010).
6. A. Benayas, **W.F. Silva**, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R.R. Thomsom, N.D. Psaila, D.T. Reid, G.A. Torchia, A.K. Kar, D. Jaque, “*Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes*” Appl. Phys. A, publicado online em 30 de novembro de 2010.
7. E. A. F. Santos, **W. F. Silva**, M. T. de Araújo, M. V. D. Vermelho, I. Guedes, C.-K. Loong, L. A. Boatner, and C. Jacinto, “*Quantum efficiencies and thermo-optical properties of Er³⁺-, Nd³⁺-, and Pr³⁺-single doped lead-indium-phosphate glasses*”, J. Appl. Phys. 106, 113111 (2009).

8. C. N. Santos, D. Mohr, **W. F. Silva**, A. S. S. de Camargo, H. Eckert, M. S. Li, M. V. D. Vermelho, A. C. Hernandez, A. Ibanez, and C. Jacinto, “*Luminescent and thermo-optical properties of Nd³⁺-doped yttrium aluminoborate laser glasses*”, J. Appl. Phys. 106, 023512 (2009).
9. **W.F. Silva**, F.G. Rego-Filho, M.T. de Araujo, E.A. Gouveia, M.V.D. Vermelho, P.T. Udo, N.G.C. Astrath, M.L. Baesso, C. Jacinto, “*Highly efficient upconversion emission and luminescence switching from Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped water-free low silica calcium aluminosilicate glass*”, J. Luminesc. 128, 744 (2008).