Amplificadores Ópticos e Lasers Integrados em $LiNbO_3$

José Manuel Marques Martins de Almeida

Janeiro 1998

Amplificadores Ópticos e Lasers Integrados em $LiNbO_3$

José Manuel Marques Martins de Almeida

Departamento de Física
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Tese de Doutoramento
na
Especialidade de Electromagnetismo e Electrónica
submetida à Universidade do Porto

Janeiro 1998

Tese realizada sob supervisão dos

Prof. Doutor António Manuel Pais Pereira Leite
Professor Associado da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
(Departamento de Física)

e

Professor Richard M. De La Rue
Professor do Department of Electronics and Electrical Engineering
Universidade de Glasgow

"Quando se pretende soldar ou ligar entre si uma placa de ouro e uma placa de prata, é necessário ter em atenção três coisas: a poeira, o vento e a humidade, porque se algo se introduzir entre a placa de ouro e a placa de prata então não será possível ligá-las..."

De Proprietatibus Rerum, 1250 AC
(As propriedades das coisas)

À Paula e à Beatriz

aos meus Pais

Agradecimentos

Ao meu supervisor, Prof. Doutor António Pereira Leite, expresso o meu agradecimento pelo seu inestimável apoio e constante disponibilidade na orientação deste trabalho, pelas discussões em torno de questões levantadas por este trabalho e pelas inúmeras correcções ao texto original.

Ao Professor Richard M. De La Rue e ao Doutor James S. Wilkinson, das Universidades de Glasgow e de Southampton, por me terem possibilitado trabalhar nos seus grupos de investigação, e pela sua orientação científica.

Aos meus colegas João Carvalho, Maria Adelaide Andrade e Paulo Marques, pela inestimável ajuda sem a qual este trabalho estaria bem mais incompleto.

Aos Srs. Ernesto Pinheiro, Joaquim Cardoso, Castro Ferreira e Carlos Torres, pela execução de um grande número de trabalhos de oficina, sem os quais este trabalho não teria sido possível.

Ao Centro de Optoelectrónica do INESC, pelo acesso a infraestruturas laboratoriais que permitiram a realização deste trabalho.

A todos os meus colegas do Grupo de Optoelectrónica do INESC, pelo apoio e interesse que sempre demonstraram.

À Junta Nacional de Investigação Científica (JNICT), por me ter concedido uma bolsa de doutoramento que me permitiu realizar estágios nas Universidades de Glasgow e de Southampton.

Aos meus pais, Edma e António, e à minha irmã, Sandra, por sempre me encorajarem e apoiarem.

À minha mulher, Paula, pelo apoio que me deu e pela compreensão que sempre demonstrou. A ela agradeço as inúmeras vezes que teve que dizer à Beatriz: "o pai foi trabalhar".

Sumário

Neste trabalho descreve-se um estudo efectuado sobre amplificadores ópticos e lasers integrados baseados em guias de onda implementados em substratos de niobato de lítio ($LiNbO_3$) dopado superficialmente (com as terras-raras neodímio, érbio e itérbio, e com crómio) pela técnica de difusão térmica de iões a partir de filmes finos metálicos.

Apresenta-se uma revisão sucinta sobre dispositivos ópticos realizados recorrendo à tecnologia de $LiNbO_3$, e o estado da arte na área de amplificadores e lasers integrados em vidros e em $LiNbO_3$, bem como modelos que simulam o funcionamento destes dispositivos.

Descreve-se a teoria relevante na dopagem de $LiNbO_3$ por difusão, e respectivas soluções em situações de interesse. Apresenta-se grandezas características da difusão de crómio e de érbio, determinadas a partir das medições, por SIMS, dos perfis de concentração.

As técnicas de fabricação e de caracterização óptica de guias de onda em $LiNbO_3$ são revistas. Determinou-se relações entre os perfis de índice de refracção de guias de onda planares e as condições de fabricação, para guias fabricados por difusão de titânio e por permuta de protões, extraindo-se parâmetros que permitem o projecto de guias de onda adequados à realização de amplificadores e lasers integrados.

Recorrendo às teorias de Judd-Ofelt e de McCumber, aplicadas às medidas de espectros de absorção e de tempos de vida de fluorescência, calculou-se valores de secções eficazes de absorção e de emissão, tempos de vida e coeficientes de Judd-Ofelt de $LiNbO_3$ dopado com crómio, itérbio, neodímio e érbio.

São expostos resultados experimentais e de simulação computacional de amplificação óptica e de emissão laser em $LiNbO_3$ dopado.

Para dispositivos dopados localmente com érbio por difusão, foi estudado o comportamento em termos de perfis bidimensionais de dopagem e de índice de refracção, tendo em vista a optimização do seu funcionamento e a comparação com o desempenho de dispositivos baseados nas dopagens homogénea e superficial.

Para dispositivos dopados superficialmente com neodímio por difusão, foi caracterizada a emissão laser a 1.08 μm em função das características dos guias de onda em titânio e da cavidade óptica. Foi estudada a possibilidade de emissão a 0.9 μm, confirmando-se experimentalmente que a emissão a 1.08 μm é, geralmente, dominante. São propostos métodos para a sua supressão, e optimização da emissão a 0.9 μm.

Foi estudada a amplificação óptica em $LiNbO_3$ dopado com crómio, verificando-se que o ganho será pequeno, e que bombagem com potência elevada em comprimentos de onda no visível dificulta a realização de dispositivos.

São apresentadas conclusões do trabalho realizado e avançadas sugestões para investigação subsequente.

Abstract

This thesis presents a study on waveguide integrated optical amplifiers and lasers in $LiNbO_3$ doped with the rare earths neodymium, erbium and ytterbium, and with chromium, by thermal diffusion from a thin metallic film.

A brief review of integrated optical devices based on the $LiNbO_3$ technology and the state of the art of integrated optical amplifiers and lasers in doped glasses and $LiNbO_3$, is presented. Models used to simulate the behaviour of these integrated devices are introduced.

The theory applicable to doping of $LiNbO_3$ by diffusion is described, together with solutions for situations of interest. Characteristic parameters of the diffusion processes of chromium and erbium in $LiNbO_3$ are determined from concentration profiles measured by SIMS, and diffusion theory.

Lithium niobate waveguide fabrication techniques and optical waveguide characterization methods are reviewed. Relations between planar waveguide refractive index profiles and the corresponding fabrication conditions, for waveguides obtained by titanium indiffusion and proton exchange, are established. Parameters used in the design of waveguides with the characteristics required to the realization of integrated optical amplifiers and lasers are extracted.

Using the theories of Judd-Ofelt and McCumber, applied to measured optical absorption spectra and florescence lifetimes, the values of emission and absorption cross-sections, lifetimes and Judd-Ofelt coefficients of $LiNbO_3$ doped with chromium, neodymium, erbium and ytterbium are calculated.

Experimental and simulation results of optical amplification and laser emission in doped $LiNbO_3$ are reported.

For devices locally doped with erbium by diffusion, the performance dependence on bidimensional dopant concentration and refractive index profile was studied, with the purpose of optimizing and comparing their behaviour with that of devices based on homogeneous and surface doping.

For devices doped with neodymium by surface diffusion, the laser emission at 1.08 μm was characterized in terms of waveguide and cavity properties. The possibility of laser emission at 0.9 μm was studied, experimentally confirming that the emission at 1.08 μm is dominant in general. Methods for its suppression and optimization of the 0.9 μm emission are proposed.

Optical amplification in chromium doped $LiNbO_3$ is investigated. The small optical gain expected, for high pump power at visible wavelengths, introduces difficulties in the demonstration of devices.

Conclusions are drawn from the work described and suggestions for future investigation are presented.

Sommaire

Dans ce travail on décrit une étude effectuée sur des amplificateurs optiques et lasers intégrés basés sur des guides d'onde implantés dans des substrats de $LiNbO_3$ dopé superficiellement (avec les terres rares néodyme, l'erbium et le ytterbium et avec du chrome) en utilisant la technique de diffusion thermique d'ions à partir de feuils métalliques.

On présente une révision concise sur les dispositifs optiques réalisés en utilisant la technologie de $LiNbO_3$ et l'état actuel de l'aire d'amplificateurs et lasers intégrés en verres et en $LiNbO_3$. On présente aussi des modèles qui simulent le fonctionnement de ces dispositifs.

On décrit la théorie la plus importante dans le dopage de $LiNbO_3$ par diffusion et les respectives solutions dans des situations d'intérêt. On présente des grandeurs caractéristiques de la diffusion de chrome et d'erbium, déterminées à partir des mesures des profils de concentrations en utilisant SIMS.

Les techniques de fabrication et de caractérisation optique de guides d'onde en $LiNbO_3$ sont revues. On a déterminé des relations entre les profils d'indice de réfraction de guides d'onde plans et les conditions de fabrication, pour des guides fabriqués par diffusion de titane et par permutation de protons, en obtenant des paramètres qui permettent projeter des guides d'onde adéquats à la réalisation d'amplificateurs et de lasers intégrés.

En s'appuyant sur les théories de Judd-Ofelt et de McCumber, appliquées aux mesures de spectres d'absorption et de temps de vie de fluorescence on a calculé des valeurs de sections efficaces d'absorption et d'émission, des temps de vie et des coefficients de Judd-Ofelt de $LiNbO_3$ dopé avec du chrome, du ytterbium, du néodyme et avec de l'erbium.

On expose des résultats expérimentaux et de simulation en ordinateur d'amplification optique et d'émission laser en $LiNbO_3$ dopé.

Pour des dispositifs dopés localement avec de l'erbium par diffusion, on a étudié le comportement en ce qui concerne les profils bidimensionnels de dopage et les indices de réfraction, avec l'objectif d'optimiser son fonctionnement et comparer leur performance avec celle de dispositifs basés sur les dopages homogène et superficiel.

Pour les dispositifs dopés superficiellement avec du néodyme par diffusion, l'émission laser à 1.08 μm a été caractérisée en fonction des caractéristiques des guides d'onde en titane et de la cavité optique. On a étudié la possibilité d'émission à 0.9 μm, en ayant confirmé expérimentalement que l'émission à 1.08 μm est, généralement, dominante. Pour supprimer cette émission et optimiser l'émission à 0.9 μm, on propose quelques méthodes.

On a étudié l'amplification optique en $LiNbO_3$ dopé avec du chrome et on a vérifié que le gain sera bas et que le pompage à la puissance élevée en longueurs d'onde dans le visible rendre difficile la réalisation de dispositifs.

On présente les conclusions du travail réalisé et on donne encore des suggestions pour une future recherche.

Índice

Agradecimentos ..... *vii*

Sumário ..... *ix*

Índice ..... *xv*

1 - Introdução 1

1.1 - Comunicação óptica e óptica integrada 1

1.2 - Tecnologias de óptica integrada 2

1.3 - O niobato de lítio 5

1.4 - Tecnologias da óptica integrada em $LiNbO_3$ 7

1.5 - Dispositivos integrados em $LiNbO_3$ 9

1.6 - Amplificadores ópticos e lasers integrados 12

1.7 - Organização da dissertação 13

Referências 15

2 - Amplificadores ópticos e lasers integrados 19

2.1 - Introdução 19

2.2 - Configurações básicas de sistemas planares 20

2.3 - Revisão do estado da arte 25

2.3.1 - Amplificadores e lasers integrados em vidros 25

2.3.1.1 - Vidros dopados com Nd 25

2.3.1.2 - Vidros dopados com Er 28

2.3.1.3 - Vidros dopados com outras terras-raras 30

2.3.2 - Amplificadores e lasers integrados em $LiNbO_3$ 31

2.3.2.1 - Dopagem com Nd 31

2.3.2.2 - Dopagem com Er 37

2.3.2.3 - Dopagem com outras terras-raras 40

2.3.3 - Amplificadores e lasers integrados noutros hospedeiros 42

2.4 -Modelização de amplificadores ópticos e lasers integrados 44

2.4.1 - Modelos de funcionamento 47

2.4.2 - Amplificação em sistemas de 3 níveis 49

2.4.2.1 - Er:$LiNbO_3$ (bombagem a 1.48 μm) 50

2.4.2.2 - Emissão a 0.9 μm em Nd:$LiNbO_3$ 55

2.4.2.3 - Er:$LiNbO_3$ (bombagem a 0.98 μm) 56

2.4.2.4 - Modelo implementado para sistemas de 3 níveis 58

2.4.3 - Amplificação em sistemas de 4 níveis: modelo implementado 63

2.4.4 - Oscilação laser 67

2.4.4.1 - Potência limiar 67

2.4.4.2 - Eficiência da emissão 70

2.4.4.3 - Optimização da cavidade 72

2.5 - Comentários 73
Referências 74

3 - Difusão de iões em cristais 83
3.1 - Introdução 83
3.2 - Teoria de difusão 84
3.2.1 - Equação de difusão - Lei de Fick 85
3.2.2 - Problemas com solução analítica 86
3.2.2.1 - Fonte planar 86
3.2.2.2 - Distribuição inicial extensa (fonte infinita) 87
3.2.2.3 - Distribuição inicial extensa (fonte finita) 88
3.2.3 - Aplicação à difusão em $LiNbO_3$ 90
3.2.3.1 - Difusão unidimensional 90
3.2.3.2 - Difusão bidimensional 91
3.2.4- Resolução de problemas de difusão pela técnica de diferenças finitas 92
3.2.4.1 - Problemas a uma dimensão 92
3.2.4.2 - Problemas a duas dimensões 94
3.2.4.3 - Exemplos de perfis de concentração de Er:$LiNbO_3$ 94
3.2.5 - Interdifusão de iões 97
3.2.5.1 - Interdifusão unidimensional 98
3.2.5.2 - Resolução por diferenças finitas 99
3.3 - Caracterização experimental da difusão de iões 100
3.3.1- Preparação de amostras e medição dos perfis de concentração 100
3.3.2 - Extracção de grandezas características 101
3.4 - Difusão de Cr em $LiNbO_3$ 103
3.4.1 - Perfis de concentração 103
3.4.2 - Análise de resultados e extracção de parâmetros 106
3.4.3 - Simulação de perfis de concentração 110
3.5 - Difusão de Er em $LiNbO_3$ 111
3.5.1 - Perfis de concentração 111
3.5.2 - Análise de resultados e extracção de parâmetros 113
3.5.3 - Estruturas multicamada Ti:Er 115
3.5.4 - Discussão e comparação de resultados 116
3.6 - Difusão de outros elementos em $LiNbO_3$ 117
3.7 - Comentários 119
Referências 120

4 - Guias de onda em $LiNbO_3$ 123
4.1 - Introdução 123
4.2- Técnicas de fabricação de guias de onda 124
4.2.1 - Permuta de protões 125
4.2.2 - Difusão de Ti 128

4.3 - Caracterização óptica de guias de onda 129
4.3.1 - Acoplamento por prisma 129
4.3.2 - Perdas de propagação 131
4.3.3 - Perfis modais 133
4.3.3.1 - Determinação experimental 133
4.3.3.2 - Cálculo do perfil modal 136
4.3.4 - Extracção do perfil de índice de refracção 139
4.4 - Guias de onda por permuta $H^+ \leftrightarrow Li^+$ 142
4.4.1 -Modelização de guias de onda por tratamento térmico 142
4.4.2 - Preparação de amostras 145
4.4.3 - Fabricação em ácido benzoico puro 146
4.4.4 - Tratamento térmico 151
4.4.5 - Projecto de guias de onda 153
4.4.5.1 - Guias planares monomodo 154
4.4.5.2 - Guias em canal monomodo 156
4.5 - Guias de onda por difusão de Ti 158
4.5.1 - Modelização de guias de onda planares por difusão de Ti 158
4.5.2 - Caracterização de amostras e extracção de parâmetros 160
4.5.3 - Projecto de guias de onda 164
4.6 - Efeito da difusão superficial de Cr no índice de refracção 167
4.7 - Comentários 172
Referências 174

5 - Espectroscopia de $LiNbO_3$ dopado 179
5.1 - Introdução 179
5.2 - Propriedades ópticas de $LiNbO_3$ dopado com terras-raras 180
5.2.1 - Teoria de Judd-Ofelt 180
5.2.1.1 - Relação de Fuchtbauer-Lademburg 183
5.2.1.2. - Efeitos de anisotropia 184
5.2.2 - Teoria de McCumber 185
5.2.3 - Transições assistidas por fonões 187
5.3 - Espectroscopia de cristais dopados com Cr 189
5.4 - Procedimentos experimentais 191
5.5 - Resultados experimentais 194
5.5.1 - Nd:$LiNbO_3$ 194
5.5.2 - Er:$LiNbO_3$ 203
5.5.3 - Yb:$LiNbO_3$ 210
5.5.4- Cr:$LiNbO_3$ 213
5.5.5 - Cr:$LiSrAlF_6$ 216
5.6 - Comentários 217
Referências 218

6 - Fabricação e caracterização de amplificadores e lasers integrados 221

6.1 - Introdução 221

6.2 - Amplificação óptica em Er:$LiNbO_3$ 222

6.2.1 - Fabricação de amostras 223

6.2.2 - Medição de perfis modais e de perdas de propagação 224

6.2.3 - Selecção do comprimento de onda de bombagem 227

6.2.4 - Caracterização de amplificadores integrados 228

6.2.5 - Resultados experimentais 231

6.2.5.1 Bombagem a 1480 nm 231

6.2.5.2 Bombagem a 980 nm 235

6.2.6 - Amplificadores com dopagem localizada 236

6.3 - Emissão laser em Nd:$LiNbO_3$ 241

6.3.1 - Fabricação e caracterização de guias de onda 241

6.3.2 - Caracterização de lasers integrados 243

6.3.3 - Lasers em Ti:Nd:$LiNbO_3$ a 1.08 μm 245

6.3.4 - Emissão laser a 0.9 μm 251

6.4 - Amplificação óptica em Cr:$LiNbO_3$ 263

6.5 - Comentários 266

Referências 268

7 - Conclusões e perspectivas de trabalho futuro 271

Apêndices 277

A - Inversão de domínios, "Quasi Phase Matching" e redes de Bragg 279

B - Técnicas de fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$ 287

C - Métodos de extracção do perfil de índice de refracção 305

D - Resultados experimentais da caracterização de guias de onda planares em $LiNbO_3$ 315

1

Introdução

A importância dos dispositivos ópticos e optoelectrónicos integrados é analisada sucintamente, em face dos requisitos das redes avançadas de comunicação óptica e de outras áreas de aplicação. São referidas algumas das tecnologias relevantes na integração de dispositivos ópticos, sendo salientada a de niobato de lítio. Alguns aspectos dessa tecnologia, tais como o crescimento dos cristais e as técnicas de fabricação de guias de onda e dispositivos, são referidos sucintamente. É ainda exemplificada, de forma sumária, a aplicação desta tecnologia à realização de dispositivos, e as perspectivas de integração monolítica de várias funções num mesmo substrato. Finalmente, é explicitada a organização desta dissertação.

1.1 - Comunicação óptica e óptica integrada

As potencialidades da aplicação das fibras ópticas em telecomunicações foram reconhecidas em 1966 por Kao e Hockham [1]. A existência de fontes de radiação coerente [2, 3, 4], disponíveis desde o início da década de 60 [5], e a obtenção de fibras com pequenas perdas de propagação [6], possibilitaram a demonstração e o desenvolvimento de sistemas de transmissão de informação em fibras ópticas multimodo e monomodo [7]. O desenvolvimento de fibras monomodo com excelentes características de atenuação e dispersão [8] e a disponibilidade de lasers semicondutores eficientes [9] incentivaram o desenvolvimento destes sistemas durante a década de 80 [10]. Presentemente, as fibras de sílica tornaram-se o principal suporte de transmissão em sistemas de comunicação de elevado desempenho, tais como em televisão por cabo (CATV) e em comunicação a longa distância terrestre e submarina, especialmente em sistemas de elevado débito [11, 12]. Outras áreas de aplicação, tais como sensores ópticos [13] e processamento óptico de informação [14], de menor expressão mas ainda de certa relevância, verificaram, também, um importante crescimento, aproveitando os grandes avanços tecnológicos impulsionados pelas aplicações nos sistemas de telecomunicação.

Estas aplicações incentivaram a investigação na área de dispositivos passivos e activos, quer em fibras ópticas, quer em substratos planares. De entre os componentes passivos em fibra, poderão mencionar-se conectores, divisores de potência, acopladores, filtros e controladores de dispersão, entre outros [10]. Mais recentemente, tem havido um grande esforço no tópico de amplificadores e lasers em fibra [15]. Na área de dispositivos planares destacam-se os componentes semicondutores, tais como díodos laser, díodos electroluminescentes (LED),

fotodetectores e alguns circuitos optoelectrónicos integrados (OEIC) [16].

As redes de comunicação óptica convencionais utilizam sistemas electrónicos na regeneração, direccionamento e controlo dos sinais. Os sistemas necessários para realizar essas funções restringem a largura de banda e deterioram potencialmente a qualidade dos sinais. A realização de sistemas de comunicação totalmente ópticos é importante para que as potencialidades da tecnologia possam ser convenientemente exploradas [17, 18, 19]. Tal facto e a expectativa de que as aplicações dos sistemas de fibra óptica continuem a aumentar, gerando o interesse destes sistemas em redes de distribuição locais [12], nodos de comutação [20] e em redes de sensores [21], estimularam significativamente a investigação e desenvolvimento de dispositivos planares integrados avançados [22]. Em particular, há grande interesse na multiplexagem densa de canais ópticos [11, 12] e na regeneração óptica de sinais [23]. Abre-se, assim, a perspectiva de redes de comunicação totalmente ópticas, desde a transmissão até à detecção do sinal, através da incorporação de diversas funções.

Das vantagens potenciais que os dispositivos ópticos integrados apresentam, salienta-se a elevada largura de banda de resposta, dimensões relativamente pequenas, imunidade a interferência electromagnética, integração mecânica, óptica e electricamente estável de várias funções num mesmo substrato, fiabilidade, robustez e a eventual diminuição de custo dos dispositivos associada à produção em massa.

A realização de sistemas totalmente ópticos requer componentes que realizem funções como, por exemplo, geração de radiação laser, modulação, transmissão, regeneração e detecção de sinal, comutação temporal, espacial e de canal óptico, re-direccionamento e multiplexagem [17]. Se algumas destas funções são, inerente ou preferencialmente, realizadas em fibra (transmissão e regeneração, respectivamente), outras podem ser, com vantagem ou necessariamente, realizadas por dispositivos planares integrados como, por exemplo, a modulação de sinal, o re-direccionamento, a comutação e a multiplexagem [17, 14].

Os dispositivos planares realizam o processamento de sinal no domínio óptico através da integração, monolítica ou híbrida, de componentes ópticos, electro-ópticos, acusto-ópticos e optoelectrónicos num mesmo substrato. Foi já demonstrada uma variedade de dispositivos ópticos integrados, fabricados em materiais vários, que realizam eficientemente funções tais como comutação de sinal, modulação a frequências elevadas, multiplexagem, desmultiplexagem, filtragem de comprimento de onda, e manipulação de polarização [24, 25, 26]. Compilações, de interesse histórico, de dispositivos ópticos integrados com expectativas de aplicação em comunicações foram feitas por Tomlinson [22], Voges e Neyer [27] e Thylen [28].

1.2 - Tecnologias de óptica integrada

O conceito de óptica integrada foi introduzido por Miller em 1969 [29], sugerindo a possibilidade de integração de dispositivos ópticos em substratos planares por analogia com a electrónica integrada. A óptica integrada tem como objectivo principal a produção de dispositivos

e sub-sistemas ópticos em substratos de materiais adequados às funções a realizar [24, 30, 31, 32]. A figura 1 representa um esquema de princípio de um dispositivo óptico integrado, que pode ser fabricado em vários materiais, tais como vidros, sílica, polímeros, semicondutores e cristais ópticos [33]. Na figura 2 apresentam-se dois exemplos de dispositivos ópticos integrados: um dispositivo que incorpora um laser DFB a emitir a 1.3 μm, um acoplador de 3 dB, um fotodetector de monitorização e um interferómetro de Mach-Zehnder para multiplexagem dos sinais a 1.3 e 1.5 μm [16]; um laser integrado em $LiNbO_3$ dopado com iões de érbio a emitir a 1.5 μm modulado em amplitude [34].

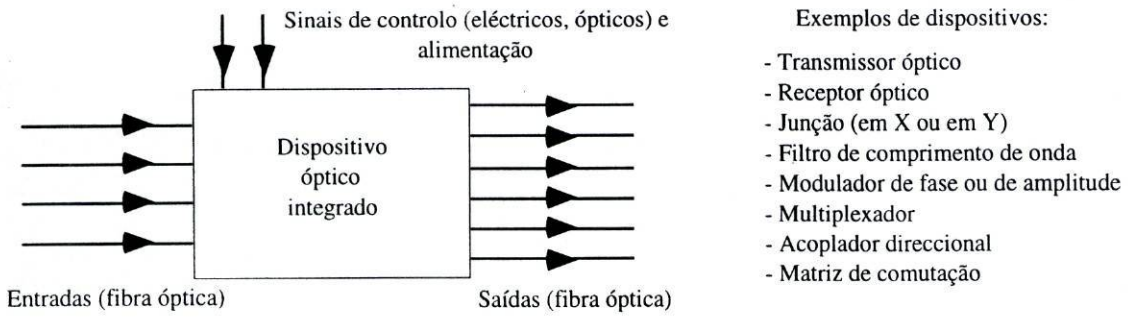


Figura 1: Esquema de princípio de um dispositivo óptico integrado.

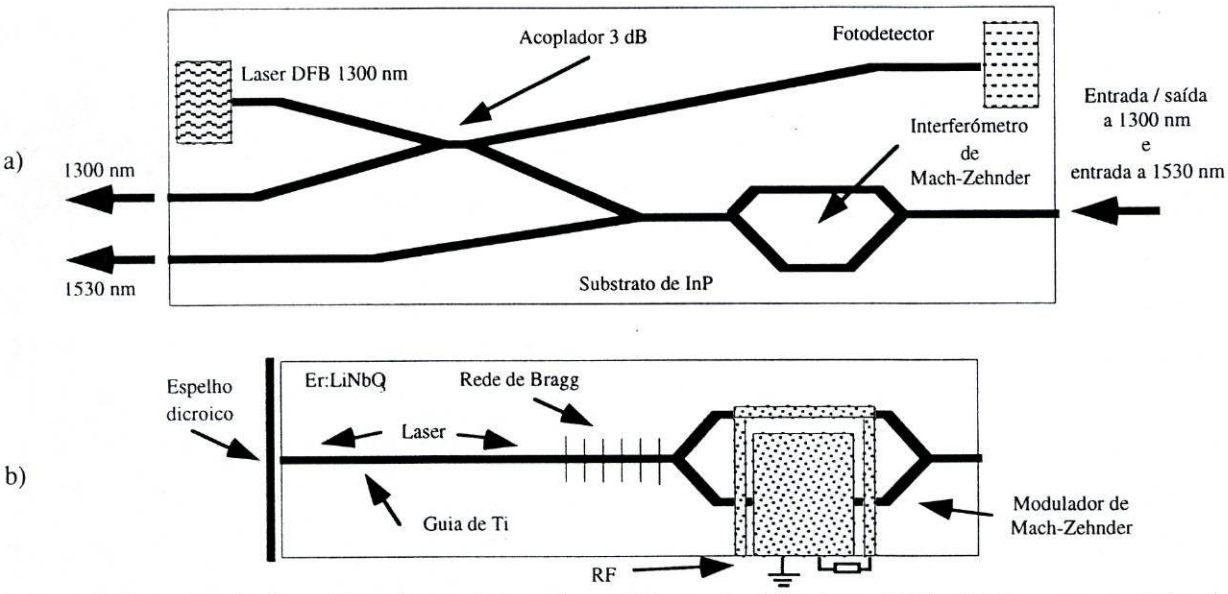


Figura 2: Exemplos de dispositivos ópticos integrados: a) integração de um laser DFB a 1.3 μm, um acoplador de 3 dB, um fotodetector e um interferómetro de Mach-Zehnder para multiplexagem de sinais a 1.3 e 1.5 μm [16], b) laser fabricado em Er:$LiNbO_3$ a emitir a 1.5 μm modulado em amplitude [34].

Os componentes básicos e comuns a todos os dispositivos ópticos integrados são os guias de onda [35, 36]. Apesar de serem fabricados em diferentes materiais por processos diversos, e de apresentarem uma variedade de geometrias [24, 31, 37], a sua função fundamental é confinar a radiação electromagnética e guiá-la ao longo da superfície dos dispositivos. São constituidos, basicamente, por uma região, onde a radiação se propaga, com índice de refracção maior do que o da região envolvente [35, 36].

Os vidros são dos materiais mais utilizados na realização de componentes ópticos, geralmente passivos, tais como divisores de potência, acopladores direccionais e interferómetros de Mach-Zehnder [38, 39], devido a serem materiais relativamente inertes do ponto de vista químico, de fácil manuseamento e para os quais existem técnicas de fabricação de guias de onda bem estabelecidas, das quais a mais importante é a permuta iónica [38]. A fabricação de dispositivos activos (amplificadores ópticos e lasers) é possível, no entanto, recorre a vidros dopados com terras-raras [15, 40, 41].

Os polímeros são materiais interessantes para a realização de dispositivos integrados passivos, electro-ópticos e não-lineares, em particular pela potencial redução de custos a que a produção em massa pode conduzir, dado que técnicas de moldagem e injecção de polímeros são, em princípio, aplicáveis à realização de dispositivos [42].Salienta-se, ainda, os factos dos dispositivos poderem ser fabricados simultaneamente com estruturas para alinhamento de fibras ópticas [43], dos polímeros possuirem coeficientes não-lineares elevados e tempos de resposta pequenos [44].

Guias de onda e componentes complexos podem ser fabricados em filmes de sílica [45], por exemplo depositados em substratos de silício pela técnica de "Flame Hydrolysis Deposition" [46, 47], associada a "Reactive Ion Etching" [48]. Tal como noutros vidros, neste material são implementadas directamente funções passivas, sendo também possível, através da dopagem, fabricar amplificadores e lasers [49, 50].

Os semicondutores, sobretudo ligas III-V [51], são dos materiais mais investigados para a realização de componentes e dispositivos planares [16], tendo em conta serem muito convenientes para implementar as funções básicas de geração e detecção de radiação [52]. Têm sido fabricados nestes materiais dispositivos relativamente complexos, que incluem, para além dessas funções básicas, componentes de controlo e optimização dessas mesmas funções [16]. De entre esses componentes os mais comuns são os circuitos electrónicos para controlo da corrente do laser em transmissores, os moduladores da radiação emitida e os pré-amplificadores electrónicos de receptores. A implementação nestes materiais de guias de onda e outros componentes ópticos como, por exemplo, amplificadores ópticos, divisores de potência, moduladores de Mach-Zehnder, acopladores direccionais e multiplexadores, possibilita a realização de dispositivos monolíticos. Todavia, as elevadas perdas de propagação, que condicionam o comprimento desses dipositivos a poucos milimetros, os relativamente elevados custos de fabricação e as perdas de acoplamanto a fibras ópticas são algumas desvantagens destes materiais [53, 54].

Um outro tipo de materiais inclui cristais ópticos (tais como o niobato de lítio ($LiNbO_3$), o tantalato de lítio ($LiTaO_3$) e o KTP ($KTiOPO_4$), entre outros) que, devido às suas propriedades físicas e químicas [55], são materiais muito utilizados na realização de componentes electro-ópticos, acusto-ópticos e não-lineares. Em alguns destes materiais e, em particular, em $LiNbO_3$, a tecnologia de micro-fabricação está bem desenvolvida, sendo possível obter guias

com pequenas perdas de propagação [56], o que os torna atractivos para a realização de circuitos ópticos integrados.

No caso do $LiNbO_3$ [57, 58], devido ao já referido desenvolvimento da tecnologia de fabricação, à elevada transmissividade na região do vísivel e infravermelho do espectro, à disponibilidade comercial de cristais com boa qualidade óptica e às propriedades físicas que possui, foi possível a demonstração de vários dispositivos integrados [59], alguns dos quais já comercializados. A relativa facilidade e versatilidade da incorporação de iões de terras-raras neste material possibilitou a demonstração de amplificadores e lasers [41, 60, 61], e a posterior combinação de componentes passivos e activos num mesmo substrato [62]. O niobato de lítio é, assim, um material alternativo importante para a implementação de dispositivos ópticos integrados que fornece a possibilidade de realização de várias funções, passivas e activas, num mesmo substrato. Foi o material utilizado nos trabalhos descritos nesta dissertação, dele se fornecendo no seguimento alguma informação genérica.

1.3 - O niobato de lítio

O niobato de lítio é um material cristalino, sintético, preparado pela primeira vez em 1949 por Matthias e Remeika [63]. Monocristais de $LiNbO_3$ foram fabricados em 1964, pela primeira vez, por Ballman [64] e Fedulov [65], independentemente, utilizando a técnica de Czochralski [66]. Presentemente, é possível crescer cristais com diâmetro máximo de 125 mm; no entanto, os diâmetros típicos são 50 e 75 mm. Os cristais formados por esta técnica possuem, em geral, uma estrutura multidomínio, pelo que é necessário orientar os domínios através da aplicação de um campo eléctrico. Apesar de ser referido apenas pela sua fórmula estequiométrica ($LiNbO_3$), o nome representa uma família de sólidos caracterizados por uma determinada razão entre os números de moles de Li e de Nb. Esta razão varia desde 50/50, para o material estequiométrico, até 45/55; para aplicações em óptica integrada, a composição mais adequada é a congruente (cristais que têm a mesma composição que a mistura que lhes dá origem), caracterizada pela razão 48.4/51.6, dando origem a cristais com melhor homogeneidade [56].

A estrutura cristalina do $LiNbO_3$ é caracterizada uma simetria rotacional ternária em torno do eixo óptico (eixo c), pertencendo, por isso, ao sistema cristalográfico trigonal; possui, ainda, simetria de espelho em torno de três planos que contêm esse eixo [67]. Estas duas operações de simetria permitem classificá-lo no grupo de simetria 3m (ou C6v na notação de Schonflies). Na figura 3 ilustram-se a célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$ e os planos de simetria, e representa-se o sistema de eixos ortogonal geralmente usado para descrever as suas propriedades [67]. Em [69, 67, 68] apresenta-se, em pormenor, a estrutura cristalina, incluindo as dimensões da célula unitária hexagonal e respectiva variação com a temperatura, e as posições dos planos de clivagem, entre outras características, bem como algumas das propriedades físicas básicas. Trata-se de um cristal ferroeléctrico, exibindo a temperaturas menores do que a temperatura de Curie (Tc) uma polarização eléctrica espontânea [69]. A Tc depende da composição, diminuindo

com a diminuição da quantidade de Li_2O, desde ≈1210 °C em cristais estequiométricos, até ≈1050 °C em cristais com ≈46 mol% de Li_2O; para a composição congruente, Tc é 1142 °C [69]. Das suas propriedades interessantes para a realização de dispositivos integrados e outros, salientam-se as características electro-ópticas, acusto-ópticas, piro-eléctricas, piezo-eléctricas, piezo-eléctricas inversas, fotoelásticas, fotovoltaicas e fotorefractivas. Em [67] pode encontrar-se, para além de uma descrição qualitativa e quantitativa destes efeitos, o valor dos coeficientes característicos destas propriedades no material. Na tabela 1 encontra-se um resumo das principais propriedades físicas do $LiNbO_3$. Também importantes são as propriedades ópticas não-lineares [55, 56], que permitem a realização de dispositivos tais como geradores de segundo harmónico e osciladores paramétricos.

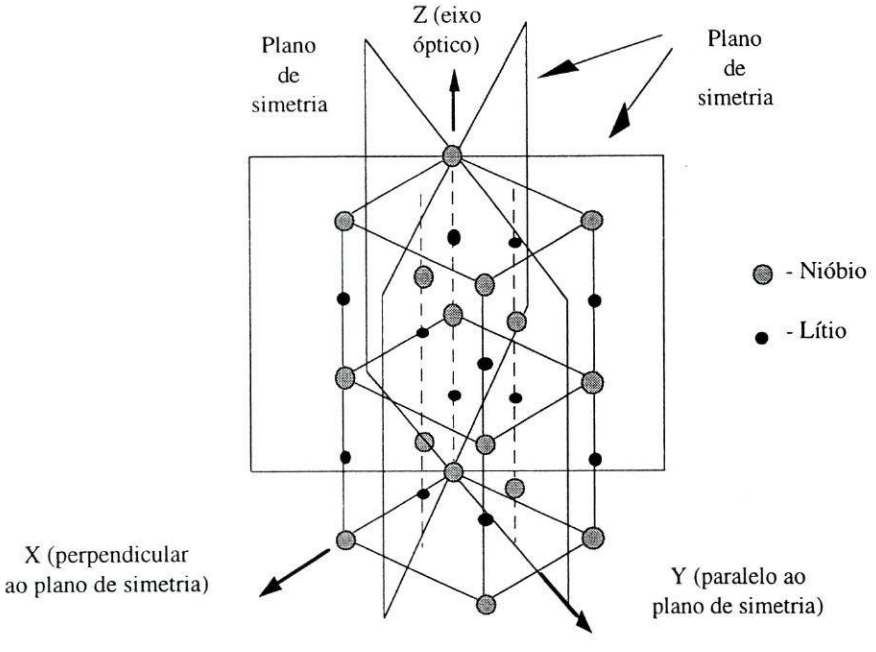


Figura 3: Célula unitária hexagonal, planos de simetria e sistema de eixos ortogonal [67].

Os dispositivos ópticos fabricados em $LiNbO_3$ apresentam problemas devido ao efeito fotorefractivo, pelo que é usual o crescimento de cristais dopados com MgO ou Zn [56, 57], onde se podem propagar potências ópticas mais elevadas. É também usual a fabricação de cristais dopados com Fe [70] destinados à realização de dispositivos fotorefractivos. Filmes finos de $LiNbO_3$ podem ser formados em substratos de Si_2O, MgO ou Al_2O_3, pelas técnicas de "Liquid Phase Epitaxy", "RF sputtering", ablação laser, "Molecular Beam Epitaxy", "Chemical Vapour Deposition" e sol-gel [56].

O $LiNbO_3$ é um material birefringente, uniaxial negativo ($n_e<n_o$). Os respectivos índices de refracção ordinário (n_o) e extraordinário (n_e) foram medidos numa grande região do espectro electromagnético [71]. Equações de Sellmeier explícitas para materiais estequiométrico e congruente podem se encontradas em [72] e [73, 74, 75], respectivamente. O $LiNbO_3$ possui transmissividade elevada (>80 %) de 0.4 a 5 μm [69]. Sendo um material cristalino não-centrosimétrico, possui propriedades electro-ópticas de 1ª ordem (efeito de Pockels) [55],

utilizadas na realização de dispositivos electro-ópticos, tais como moduladores.

Densidade (25 °C)	4.65 gcm^{-3}	Coeficientes electro-ópticos ($x10^{-12}$ mV^{-1}) §	r_{51} = 18.2, r_{22} = 3.4
Massa molar	147.85 g		r_{13} = 7.7, r_{33} = 28.8
Calor específico (25 °C)	0.15 $calg^{-1}°C^{-1}$		(a 633 nm))
Condutividade térmica (25 °C)	0.01 $calcm^{-1}s^{-1}C^{-1}$	Coeficientes piezo-eléctricos ($x10^{-11}$ CN^{-1})	d_{15} = 6.9, d_{22} = 2.1
Temperatura de fusão (congruente)	1250 °C		d_{31} = -0.1, d_{33} = 0.6
Dureza	5 Mohs	Coeficientes fotoelásticos ($x10^{-2}$)	p_{11} = -2.6, p_{33} = 7.1
Índices de refracção	a 633 nm (25 °C)		p_{44} = 14.6, p_{12} = 9.0
(congruente)	no = 2.2866 ne = 2.2028		p_{13} = 13.3, p_{14} = -7.5
(estequiométrica)	no = 2.2910 ne = 2.2005		p_{31} = 17.9, p_{41} = -15.1

§ - Medições com cristal fixo (campo eléctrico de frequência elevada).

Tabela 1: Principais propriedades físicas do $LiNbO_3$ [56, 67].

Materiais cristalinos, tais como o KTP e o $LiTaO_3$, e os polímeros constituem alternativas ao $LiNbO_3$ para a realização de dispositivos integrados, dado que possuem, também, propriedades físicas relevantes para a implementação de funções activas. Saliente-se a vantagem de o KTP e o $LiTaO_3$ serem menos susceptíveis ao efeito fotorefractivo do que o $LiNbO_3$, e o facto das propriedades não-lineares de alguns polímeros serem mais importantes do que neste material. Todavia, o estado de desenvolvimento da tecnologia de fabricação em $LiNbO_3$ e a quantidade de dispositivos eficientes já demonstrados, favorecem a escolha deste material para a realização de dispositivos complexos.

1.4 - Tecnologias da óptica integrada em $LiNbO_3$

Dadas as já referidas qualidades ópticas e propriedades físicas e químicas, a fabricação de dispositivos neste material tem sido objecto de investigação desde o início da década de 70. A micro-fabricação de dispositivos neste material envolve técnicas variadas [76, 77]: crescimento de cristais dopados, orientação dos substratos, corte e polimento de amostras, formação de guias de onda (planares ou em canal) recorrendo a microlitografia, dopagem com terras-raras ou outros metais, inversão periódica de domínios, deposição de eléctrodos, filmes anti-reflectores e espelhos dicroicos [24, 31, 56, 78].

Na generalidade dos laboratórios, este material é adquirido na forma de substratos planares já orientados, dopados ou não, que são, eventualmente, cortados em amostras de menores dimensões. No caso da fabricação de amplificadores e lasers integrados iniciada em amostras não dopadas, estas podem ser dopadas por difusão térmica de um filme metálico ou por implantação de iões, antes da realização de qualquer estrutura na sua superfície, dadas as elevadas temperaturas de difusão típicas dos dopantes.

Guias de onda em $LiNbO_3$ podem ser fabricados por técnicas diversas [79]. A generalidade

dos dispositivos são baseados em guias fabricados por difusão de titânio ou por permuta de protões, dado que estas técnicas estão bem desenvolvidas e conduzem a guias com pequenas perdas de propagação (<0.5 $dBcm^{-1}$). Na figura 4 encontra-se um esquema simplificado dos processos de fabricação de guias de onda em canal pelos dois métodos referidos.

A primeira técnica consiste, basicamente, na difusão a elevada temperatura (entre 1000 e 1100 °C) de um filme fino de Ti com algumas dezenas de nanometros de espessura, durante algumas horas, em atmosferas de gases como O_2, N_2, Ar ou ar [56]. Esta técnica conduz a aumentos de índice de refracção da ordem de 0.01, para ambas as direcções principais, permitindo a propagação de modos TE e TM. Perdas de propagação menores do que 0.1 $dBcm^{-1}$ foram demonstradas [56]. O processo é acompanhado, geralmente, pela difusão de Li_2O, responsável por um aumento de índice em toda superfície dos substratos, o que conduz a uma diminuição do confinamento dos modos e a perda por acoplamento de energia a modos do guia planar. Existem, todavia, métodos que permitem reduzir a magnitude deste problema.

A técnica da permuta de protões, $H^+ \leftrightarrow Li^+$, consiste na imersão dos substratos em compostos, tais como ácido benzoico, que constituem uma fonte de protões [80], a temperaturas entre 150 e 250 °C. O processo de permuta conduz a aumento elevado do índice de refracção extraordinário (≈0.1 a 633 nm), e à diminuição do índice ordinário. Devido às elevadas perdas dos guias, que podem atingir a dezena de $dBcm^{-1}$, estes são submetidos, posteriormente, a um tratamento térmico na ausência da fonte de protões, que possibilita a diminuição para valores menores do que 0.5 $dBcm^{-1}$ [80]. A fabricação de guias de onda por difisão de Ti e permuta de protões num mesmo substrato (guias TIPE) [79], fornece um grau de liberdade adicional no projecto, permitindo, por exemplo, controlar a birrefringência e aumentar a banda espectral onde existe ajuste de fase para a geração de segundo harmónico.

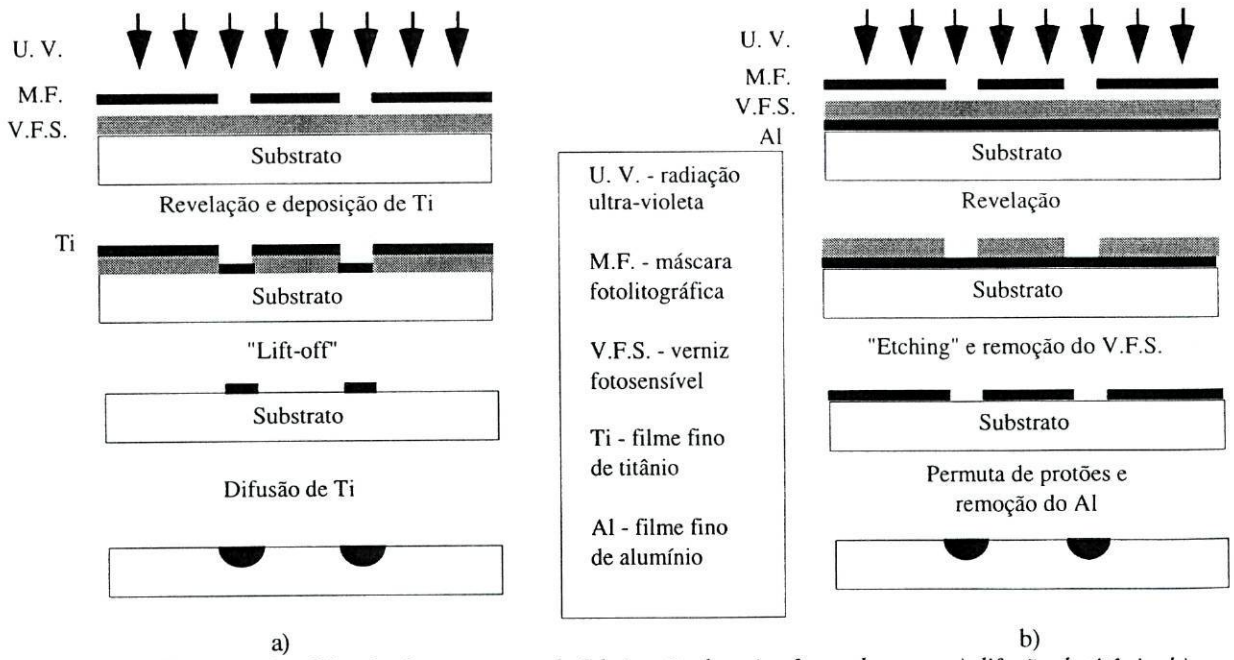


Figura 4: Esquema simplificado dos processos de fabricação de guias formados por: a) difusão de titânio, b) permuta de protões.

A técnica de difusão de Ti é mais apropriada do que a permuta de protões para a fabricação de amplificadores e lasers integrados, dado que permite a operação em ambas as polarizações e conduz, em geral, a menores perdas de propagação [59].

Um problema associado ao $LiNbO_3$ é a danificação óptica (efeito fotorefrâctivo) originada por densidades de potência relativamente elevadas que facilmente ocorrem em guias de onda, mesmo para potências médias relativamente baixas, especialmente na região vísivel do espectro [57]. Guias fabricados em cristais com grande pureza ou dopados com MgO ou Zn, e guias fabricados por permuta de protões, são menos susceptíveis a este efeito [81]. O efeito fotorefractivo pode ser reduzido submetendo os cristais a tratamentos térmicos a temperaturas da ordem de 300 a 500 °C durante várias horas, em atmosfera de O_2 húmido [82]. O efeito fotorefractivo é devido à foto-ionização de impurezas, tais como o Fe, e subsequente separação de cargas eléctricas que originam campos que, por efeito electro-óptico, causam variações de índice de refracção [57]. Sendo este um material dieléctrico, a recombinação das cargas eléctricas é lenta; no entanto, se as amostras forem aquecidas, é fornecida às cargas energia cinética adicional para se difundirem e mais rapidamente se recombinarem.

A deposição de eléctrodos e outros filmes, metálicos ou não, é efectuada posteriormente à fabricação dos guias. A implementação de eléctrodos utilizados quando se recorre ao efeito electro-óptico no material, requer, geralmente, a formação de micro-estruturas fabricadas em filmes compostos por várias camadas metálicas e dieléctricas, alinhadas com os guias [76, 77].

O polimento óptico dos topos das amostras finaliza, geralmente, o processo de fabricação, e destina-se a permitir o acoplamento e desacoplamento de radiação aos guias. Pode ser seguido, no caso de lasers integrados, da deposição de filmes dicroicos reflectores nessas extremidades, com o objectivo de formar uma cavidade laser.

No caso de dispositivos electro-ópticos, os eléctrodos fabricados na superfície das amostras devem ser ligados a fontes de sinal. Tal é feito, em geral, por micro-soldadura de fio de Au ou Al, com espessuras da ordem de 15 a 50 μm, em zonas dos eléctrodos destinadas a esse fim [76].

1.5 - Dispositivos integrados em $LiNbO_3$

Uma grande variedade de dispositivos integrados foi demonstrada em $LiNbO_3$, podendo citar-se, como exemplos, divisores de sinal, moduladores de fase e de amplitude, filtros acústicos, analisadores de espectros e geradores de segundo harmónico [57]. A dopagem com iões activos de terras-raras possibilitou a demonstração de amplificadores ópticos e de lasers integrados [60, 61]. A integração num mesmo substrato de moduladores electro-ópticos, filtros acústicos ou cavidades acopladas em substratos activos conduziu já a dispositivos interessantes, tais como divisores de sinal sem perdas ou mesmo com ganho, lasers a operar em regime de "Q-switching" ou "Mode-locking", lasers sintonizáves ou com redução de largura da linha de

emissão.

Os moduladores de fase são, provavelmente, os dispositivos electro-ópticos mais simples, conceptualmente e em termos de fabricação [24, 83]. A aplicação de um campo eléctrico temporalmente variável na região do guia de onda, através de eléctrodos depositados na superfície, introduz variações nos índices de refracção por efeito electro-óptico, que se traduzem por modulações de fase. A largura de banda eléctrica destes componentes é aumentada recorrendo à configuração em onda progressiva ("travelling wave"). Tensões eléctricas entre 5 e 10 V (para obter uma diferença de fase de π) e larguras de banda da ordem das várias dezenas de GHz, são valores demonstrados.

A configuração geralmente utilizada para obter modulação de amplitude é a do interferómetro de Mach-Zehnder, promovendo interferência controlada, com actuação por efeito electro-óptico na região de recombinação dos dois guias do interferómetro [24]. Dispositivos do tipo Mach-Zehnder são vistos como alternativos aos lasers semicondutores modulados em corrente, na realização de fontes de sinal óptico moduladas a elevada frequência e com grande pureza espectral e estabilidade espacial [84], evitando-se, assim, os problemas associados à modulação directa de lasers semicondutores. Foram demonstrados moduladores com algumas dezenas de GHz de largura de banda [85].

Acopladores direccionais e comutadores em "X" (comutadores espaciais) permitem o re-direccionamento óptico de sinais a taxas elevadas, para aplicação em comunicação e em computação óptica. Diferentes tipos de comutadores foram demonstrados, após a apresentação por Papuchon et al [86] do primeiro destes componentes, estando alguns disponíveis comercialmente; em [87] encontra-se uma compilação bastante completa dos vários tipos de configurações demonstradas. A geometria mais simples e comum consiste em dois guias idênticos, colocados paralelos a uma pequena distância um do outro, num certo comprimento (comprimento de acoplamento). A aplicação um campo eléctrico modifica o comprimento de acoplamento, obtendo-se, assim, o direccionamento activo de sinais. O acoplamento completo pode ocorrer em distâncias da ordem de 200 μm, tornando possível a integração de matrizes de comutação de 32x32 [88]. Dada a dependência da eficiência de acoplamento entre os guias no comprimento de onda, este tipo de componente pode ser aplicado, ainda, na realização de muiltiplexadores e desmultiplexadores de comprimento de onda [24].

Um outro tipo de componente com aplicação no controle de polarização é o conversor de modos TE-TM [57], por efeito electro-óptico ou acusto-óptico; neste caso ocorre uma variação de frequência óptica [89], útil em aplicações tais como sistemas heterodinos e anulação de fase em sistemas giroscópicos em fibra óptica [57]. Estes componentes podem ser aplicados, ainda, na realização de dispositivos relativamente complexos, tais como filtros de comprimento de onda sintonizáveis [90], redução da largura do espectro de emissão de lasers ou lasers sintonizáveis[91].

Os efeitos não-lineares em $LiNbO_3$, como a geração de segundo harmónico (SHG) e a

geração das frequências soma ou diferença têm sido utilizados para realizar fontes laser compactas a emitir a comprimentos de onda na região visível do espectro, em particular em conjunto com laser semicondutores [92].

A tecnologia de fabricação em $LiNbO_3$ conduziu, nos últimos anos, à comercialização de vários dispositivos ópticos integrados. Como exemplos, salientam-se moduladores e comutadores para sistemas de CATV e telecomunicações [93] e redes WDM [94]. De citar o recente anúncio da eventual comercialização, num futuro próximo, de fontes laser sintonizáveis baseadas em osciladores paramétricos (OPO) e SHG de radiação de díodos laser, ambos fabricados em $LiNbO_3$ [95], sendo o ajuste de fase conseguido pela técnica de "Quasi Phase Matching" (QPM) em cristais com inversão periódica de domínios [78].

É importante notar que, do ponto de vista da fabricação e do projecto e realização de sistemas complexos, as dimensões dos dispositivos deverão ser pequenas. No entanto, elas estão limitadas, nomeadamente, pelo raio de curvatura dos guias, uma vez que a sua diminuição implica o aumento das perdas, e pelos valores máximos das tensão aplicadas. Em geral, a razão entre a área dos dispositivos e a área realmente utilizada é grande, pelo que a densidade de integração é pequena. Têm sido explorados métodos para diminuir as dimensões dos dispositivos [96], utilizando geometrias em serpentina, através da inversão do sentido de propagação com reflectores depositados nos topos dos substratos ou redes de difracção, e reduzindo o raio de curvatura dos guias.

Um dos problemas dos dispositivos integrados em $LiNbO_3$, relevante em aplicações práticas e produtos comerciais, é a possível relativa instabilidade das suas características, do que resulta a variação lenta (desde alguns minutos a alguns meses) das propriedades ópticas e electro-ópticas [56]. Apesar das consequências não serem, em geral, destrutivas, a recuperação pode ser lenta; algumas razões para essas instabilidades podem ser identificadas. Variações de temperatura podem dar origem a fenómenos de interferência (devido às reflexões de Fresnel serem elevadas) e, portanto, a variações da potência de saída. A exposição a radiação, vísivel ou ultra-violeta, induz variações de índice de refracção, por via do efeito fotorefractivo. Diferenças de potencial podem ser induzidas por efeito piro-eléctrico, devido a variações de temperatura, e ser responsáveis por efeito electro-óptico parasita. As propriedades ópticas e eléctricas do $LiNbO_3$ são afectadas pela humidade presente na atmosfera ambiente, pelo que devem ser utilizadas camadas de passivação e selagem. O tempo de vida de componentes com guias por permuta de protões é estimado em 13 anos, à temperatura de 125 °C [97]; para a generalidade das aplicações, tempos de vida desta ordem de grandeza e a repetitividade dos processos de fabricação [98], permitem aplicações práticas e a comercialização de vários dispositivos.

1.6 - Amplificadores ópticos e lasers integrados

Amplificadores e lasers integrados numa configuração planar constituem um relativamente novo tipo de dispositivo, cuja investigação foi motivada pelo sucesso dos dispositivos baseados em fibras ópticas dopadas com terras-raras, em particular Er e Nd [99]. Uma variedade de vidros (silicatos, fosfatos e fluoretos, por exemplo) [100, 101] e de materiais cristalinos ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$, YAG, Al_2O_3 e CaF_2, entre outros), têm sido investigados recentemente como potenciais substratos para a realização de dispositivos dopados com terras-raras. Todavia, os dispositivos mais interessantes são aqueles que integram, num mesmo substrato, secções com ganho óptico e componentes que realizam funções passivas e activas, algumas das quais mencionadas atrás. Dada a relativa complexidade que envolve a realização de tais dispositivos, nomeadamente a compatibilização de várias técnicas de micro-fabricação, os materiais mais relevantes são os vidros e o $LiNbO_3$ [102].

É possível, em lasers fabricados em substratos cristalinos, a emissão em vários comprimentos de onda, desde o azul ao infravermelho próximo, através da escolha apropriada do material hospedeiro e do elemento activo, o que oferece a possibilidade de aplicação destes componentes em áreas como comunicação óptica, armazenagem óptica de informação, sensores e espectroscopia.

Comparados com os díodos laser, os lasers integrados em substratos planares e os lasers de estado sólido possuem, entre outras, as vantagens do espectro, potência de emissão e perfil de intensidade do modo serem mais estáveis com variações de temperatura, e da perda no acoplamento com fibras ópticas ser menor. Apesar de terem sido demonstrados díodos laser, fabricados em ligas III-V e II-VI, a emitirem em comprimentos de onda na região entre 400 e 500 nm, o tempo de vida destes componentes é, presentemente, da ordem de 100 h [103]. Por outro lado, foi demonstrada a emissão laser estável, e com potências da ordem da dezena de miliwatt, em comprimentos de onda nesta região, e mesmo inferiores a 400 nm [104], através de SHG de radiação emitida por lasers de estado sólido ou por díodos laser, através da técnica de QPM [78], implementada em cristais de $LiNbO_3$ [92] ou em guias de onda de Ti neste material [105], onde se fabricaram estruturas periódicas de domínios invertidos. A SHG em substratos planares de, por exemplo, $LiNbO_3$ é, assim, uma alternativa vantajosa para a realização de fontes laser compactas a emitir no visível.

A investigação e desenvolvimento de amplificadores ópticos e lasers integrados em substratos planares foi incentivada pelas excelentes propriedades dos materiais [106], pelo grande desenvolvimento da tecnologia de lasers de estado sólido [107], e pelas numerosas demonstrações de emissão, em particular em sistemas excitados por díodos laser [108]. Tal como os lasers em fibra óptica, os lasers ópticos integrados em substratos planares são estruturas onde a radiação está confinada nos guias de onda, não ocorrendo, portanto, perdas por difracção, inerentes aos lasers de estado sólido implementados em configuração óptica convencional. Este confinamento possibilita uma intensidade elevada na região onde existe material activo, mesmo

para uma pequena potência acoplada ao guia, reduzindo, assim, o limiar de emissão destes componentes em relação a lasers realizados com componentes ópticos convencionais e facilitando a bombagem com lasers semicondutores.

Os lasers integrados em substratos planares permitem atingir, em alguns aspectos e em relação aos lasers em fibra óptica, algumas vantagens funcionais. As propriedades físicas de materiais e processos de microfabricação utilizados permitem a implementação de vários componentes no mesmo substrato, tais como cavidades múltiplas e controlo activo da emissão, o que conduziu à demonstração de lasers compactos sintonizáveis [109], "Q-switched" [110] e "Mode-locked" [111], integrados num único substrato. A sílica, sendo um material inerentemente passivo, dificulta a realização de componentes activos.

Apesar de poderem ser fabricadas fibras ópticas a partir de vários materiais vítreos [15] ou cristalinos, fibras de boa qualidade e pequenas perdas são fabricadas, geralmente, em sílica. Dado que as características espectroscópicas e, em particular, os espectros de emissão dos elementos activos, dependem do hospedeiro, os lasers em fibra estão, em parte, limitados pelas propriedades dos elementos activos na matriz de sílica. Os dispositivos integrados em substratos planares, podendo ser fabricados numa variedade de materiais, oferecem outras possibilidades.

Devido ao facto da radiação ser guiada, em geral, perto da superfície dos substratos é possível, em princípio, a interacção eficiente com outros componentes. A exploração de tal facto permitiu a integração de detectores de GaAs [112] e lasers de AlGaAs [113] com guias de onda em $LiNbO_3$ ou em vidro.

Os processos de micro-fabricação em substratos planares permitem a interligação de vários componentes fabricados num único substrato e tornam possível a produção em massa desses dispositivos, o que potencializa, em princípio, baixos custos, e bom desempenho. Daí resultam vantagens atractivas dos amplificadores ópticos e lasers integrados.

1.7 - Organização da dissertação

O objectivo deste trabalho foi a investigação e desenvolvimento de amplificadores ópticos e lasers integrados em guias de onda implementados em substratos planares de $LiNbO_3$ dopado (com as terras-raras neodímio, érbio e itérbio, e com crómio). Colocou-se particular ênfase na fabricação, caracterização óptica e optimização de dispositivos fabricados em substratos dopados com elementos activos, por difusão térmica de filmes finos metálicos.

O projecto e optimização de amplificadores e lasers integrados requer o estabelecimento de modelos que simulem o funcionamento destes dispositivos, a partir do conhecimento das características ópticas e das propriedades do material, tais como o perfil de índice de refracção e as perdas dos guias de onda, o perfil de concentração do elemento activo e as propriedades espectroscópicas do meio activo.

A técnica de dopagem por difusão de filmes superficiais é importante por permitir a optimização das características dos dispositivos e a integração monolítica de componentes activos

e passivos. Motivo pelo qual se procedeu à modelização e caracterização do processo de difusão dos elementos activos, com o objectivo de determinar as respectivas grandezas características, possibilitando, assim, o projecto dos perfis de concentração do dopante com as características estabelecidas.

Nos dispositivos ópticos integrados, as características ópticas dos guias de onda condicionam o seu desempenho final. Tal facto motivou a modelização e caracterização óptica de guias de onda planares fabricados pelas técnicas de difusão de titânio e de permuta de protões, determinando-se, assim, as grandezas necessárias ao projecto de guias de onda em canal com as características requeridas.

A medição das características espectroscópicas do $LiNbO_3$ dopado com os elementos referidos (tais como os espectros de absorção e de fluorescência) é importante, nomeadamente para a escolha do comprimento de onda de bombagem dos dispositivos e para a determinação do comprimento de onda de emissão ou de maior ganho dos lasers ou amplificadores. A partir destas medidas são extraídos parâmetros, tais como as secções eficazes de absorção e de emissão, e tempos de vida de fluorescência, necessários para projectar e optimizar os dispositivos.

Assim:

- No capítulo 2 encontra-se uma revisão do estado da arte na área de amplificadores e lasers integrados, dando-se especial relevância aos dispositivos fabricados em vidros e em $LiNbO_3$. São apresentados modelos teóricos que simulam o funcionamento dinâmico e em estado estacionário destes dispositivos integrados, para sistemas de 3 e 4 níveis.

- No capítulo 3 descreve-se a teoria de difusão relevante na dopagem de $LiNbO_3$ por difusão de filmes finos, sendo apresentadas soluções analíticas e resoluções numéricas da equação de difusão em situações de interesse específico. Partindo dos resultados da caracterização experimental dos processos de dopagem com érbio e crómio, é efectuada a extracção de parâmetros recorrendo aos modelos de difusão.

- No capítulo 4 é apresentada uma revisão da literatura sobre técnicas de fabricação de guias de onda em niobato de lítio, particularmente por difusão de titânio e permuta de protões, e sobre as técnicas de caracterização óptica de guias de onda. São apresentados resultados experimentais sobre as relações entre os perfis de índice de refracção de guias de onda planares e as respectivas condições de fabricação, para guias fabricados por difusão de titânio e por permuta de protões. As relações obtidas são analisadas e comentadas, tendo em conta a revisão da literatura referida. Destas relações são extraídos parâmetros que possibilitam o projecto de guias de onda tridimensionais com as características desejadas.

- No capítulo 5 são apresentadas as grandezas espectroscópicas medidas. É descrita, sumariamente, a teoria que, partindo das medições efectuadas, permite o cálculo de valores de outras grandezas, tais como as secções eficazes de emissão e de absorção e o tempo de vida de fluorescência dos elementos activos na matriz de $LiNbO_3$. Sempre que possível, é feita a

comparação com resultados publicados.

- No capítulo 6 são expostos os resultados experimentais obtidos na caracterização óptica de amplificadores e lasers integrados em substratos dopados com as terras-raras érbio e neodímio que, sempre que possível, são comparados com os publicados e com as previsões dos modelos descritos no capítulo 2.

- No capítulo 7 são apresentadas as conclusões do trabalho realizado e avançadas sugestões para investigação subsequente.

Referências

1 Kao C.K., Hockham G.A., "Dielectric fibre surface waveguides for optical frequencies", Proc. IEE, **113**, 1151 (1966).

2 Gordon J.P., Zeiger H.J., Townes C.H., "Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH_3", Phys. Rev., **95**, 282 (1954).

3 Gordon J.P., Zeiger H.J., Townes C.H., "The Maser - new type of microwave amplifier, frequency standard and spectrometer", Phys. Rev., **99**, 1264 (1955).

4 Schawlow A.L., Townes C.H., "Infrared and optical Masers", Phys. Rev., **112**, 1940 (1958).

5 Maiman T.H., "Stimulated optical radiation in ruby masers", Nature, **187**, 493 (1960).

6 Kapron F.P., Keck D.B., Maurer R.D., "Radiation losses in glass optical waveguides", Appl. Phys. Lett., **17**, 423 (1970).

7 Giallorenzi, T.G., "Optical communications research and and technology fiber optics", Proc. IEEE, **66**, 744 (1978).

8 Jeunhomme L.B., "Single Mode Fiber Optics: Principles and Applications", Marcel Dekker, 1990.

9 Zory P.S., "Quantum Well Lasers", Academic Press, 1993.

10 Gowar J., "Optical Communication Systems", 2ª edição, Prentice Hall, 1993.

11 J. Light. Tech., dedicado a "Optical Interconnections for Information Processing", **13**, Nº 6, (1995).

12 J. Light. Tech., dedicado a "Multiwavelength Optical Technology and Networks", **14**, Nº 6, (1996).

13 Dakin J., Culshaw B., "Optical Fiber Sensors: Principles and Components", vol. **1**, e "Optical Fiber Sensors: Systems and Applications", vol **2**, Artech House, 1989.

14 Armenise M.N., Passaro V.M., "Optical signal processors and applications", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

15 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.

16 Dagenais M., Leheny R.E., Crow J., "Integrated Optoelectronics", Academic Press, 1995.

17 Nolting H.P., "Integrated optics applications for telecomunications", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

18 Forghieri F., Bononi A., Zhang J., Prucnal P., Pivvhi G., Prati G., "Architectures and techniques for all optical networks", Fiber and Integrated. Opt., **13**, 165 (1994).

19 Glesk I., Solokoff J., Prucnal P., "All optical address recognition and self routing in a 250 $Gbits^{-1}$ packet switched network", Electron. Lett., **30**, 1322 (1994).

20 Selec. Areas in Commun., dedicado a "Optical Networks", **14**, Nº 5, (1996).

21 Blotekjaer K., "Fiber Optics Sensor Multiplexing", em "Fundamentals of Fiber Optics in Telecommunication and Sensor Systems", editor Pal B.B., Wiley Eastern, 199

22 Tomlinson W.J., Brackett C.A., "Telecomunications applications of integrated optics and optoelectronics", Proc. IEEE, **75**, 1512 (1987).

23 J. Light. Tech., dedicado a "Systems and Network Applications of Optical Amplifiers", **13**, Nº 5, (1995).

24 Azar M.T., "Integrated Optics, Microstructures, and Sensors", Kluwer Academic Press, 1995.

25 Hutcheson L.D., "Integrated Optical Circuits and Components", Marcel Dekker, 1987.

26 Syms R., Cozens J., "Optical Guided Wave and Devices", McGraw hill, 1992.

27 Voges E., Neyer A., "Integrated optic devices on $LiNbO_3$ for optical communication", J. Ligh. Tech., **5**, 1229 (1987).

28 Thylém L., "Integrated optics in $LiNbO_3$: recent developments in devices for telecommunications", J. Light. Tech., **6**, 847 (1988).

29 Miller S.E., "Integrated optics: an introduction", Bell Sys. Tech. J., **48**, 2059 (1969).

30 Selec. Top.in Quantum Electron., dedicado a "Integrated Optics", **2**, N° 2, (1996).

31 Nishihara H., Haruna M., Suhara T., "Optical Integrated Circuits", McGraw-Hill, 1989.

32 Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., editores "Advances in Integrated Optics", Plenum Press, 1994.

33 Quillec M., "Materials for Optoelectronics", Kluwer Academic Pub., 1996.

34 Sochtig J., Schutz H., Widmer R., Corsini R., Hiller D., Carmannini C., Consonni G., Bosso S., Gobbi L., "Monolithically integrated DBR waveguide laser and intensity modulator in erbium doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **32**, 899 (1996).

35 Adams M.J., "An Introduction to Optical Waveguides", John Wiley, 198

36 Marcuse D., "Theory of Dielectric Optical Waveguides", Academic Press, 199

37 Hunsperger R.G., "Integrated Optics: Theory and Technology", Springer Verlag, 1984.

38 Najafi S.I., "Introduction to Glass Integrated Optics", Artech House, 1992.

39 Srivastava R., "Integrated optics by ion exchange", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

40 Digonnet M.J.F, "Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers", Marcel Dekker, 1993.

41 Lallier E., "Rare earth doped glass and $LiNbO_3$ waveguide lasers and optical amplifiers", Appl. Opt., **31**, 5276 (1992).

42 Hornak L.A., "Polymers for Lightwave and Integrated Optics Technology and Applications", Marcel Dekker, 1992.

43 Bailey S.A., Jones C.A., Nield M.W., Cooper K., Hall I.P., Thurlow A.R., "Recent advances in fibre to fibre and fibre to waveguide interconnect technology", Inter. J. Optoelectron., **9**, 171 (1994).

44 Michelotti F., "Linear anr nonlinear optical properties of polymer waveguides", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

45 Kawachi M., "Silica waveguides on silicon and their applications to integrated optic components", Opt. Quantum Electron., **22**, 391 (1990).

46 Levy R.A., "Novel Silicon Based Technologies", série E, **193**, Kluwer Academic Publishers, 199

47 Kawachi M., Yasu M., Edahiro T., "Fabrication of SiO_2-TiO_2 glass planar waveguides by flame hydrolysis deposition ", Electron. Lett., **19**, 583 (1983).

48 Pearton S.J., "Dry etching techniques and chemistries for III-V semiconductors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **216**, 277 (1991).

49 Syms R.R., "Silica on silicon integrated optics", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

50 Valette S., "Integrated optics on silicon: IOS technologies", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

51 Adachi S., "Physical Properties of III-V Semiconductors Compounds: InP, InAs, GaAs, GaP, InGaAs and InGaAsP", John Wiley, 1992.

52 Bhattacharya P., "Semiconductor Optoelectronics Devices", Prentice Hall, 1994.

53 De La Rue R.M., Marsh J.H., "Integration technologies for III-V semiconductor optoelectronics based on quantum well waveguides", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

54 Marsh J.H. e De La Rue R.M., editores "Waveguide Optoelectronics", Kluwer Academic Publishers, Serie E, **226** (1992).

55 Yariv A., Yeh P., "Optical Waves in Crystals", John Wiley, 1984.

56 Saulnier J., "Lithium niobate for optoelectronic applications", em "Materials for Optoelectronics", editor Quillec M., Kluwer Academic Pub., 1996.

57 Lawrence M., "Lithium niobate integrated optics", Rep. Prog. Phys., **56**, 363 (1993).

58 Delacourt D., "Integrated optics on lithium niobate", em "Advances in Integrated Optics", editores Martellucci S., Chester A., Bertolotti M., Plenum Press, 1994.

59 McCaughan L., " Critical materials issues in the performance and manufacturability of $LiNbO_3$ integrated optics", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

60 Shi L., Speiekman L.H., Leijtens X.J.M., editores, "European Conference on Integrated Optics (ECIO '95)", Delft, Holanda, 1995.

61 "European Conference on Integrated Optics (ECIO '97)", Stockholm, Suécia, 1997.

62 Brinkmann R., Baumann I., Dinand M., Liefeld C., Sohler W., Suche H., "Acoustically tunable wavelength filter with gain", IEEE Photon. Tech. Lett, **6**, 519 (1994).

63 Matthias T., Remeika J.P., "Ferroelectricity in the elmenite structure", Phys. Rev., **76**, 1886 (11949).

64 Ballman A.A., "Growth of piezoelectric and ferroelectric crystals by Czochralski technique", J. Am. Ceram. Soc., **48**, 112 (1965).

65 Fedulov S.A., Shafiro Z.I., "The growth of crystals of $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ and $NaNbO_3$ by the Czochralski method", Sov. Phys. Crys., **10**, 218 (1965).

66 Muchy D.C., "Growth of piezoelectric crystals by Czochralski method", J. de Physique IV, **4**, C2-33 (1994).

67 Weis R.S., Gaylord T.K., "Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure", Appl. Phys. A, **37**, 191 (1985).

68 Rauber A., "Chemistry and physics of lithium niobate", em Current Topics in Materials Science, **1**, editado por E. Kaldis, North Holland Pub. Co., 1978.

69 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., "Physics and chemistry of crystalline lithium niobate", Adam Hilger, 1990.

70 Ohiram M., "Crystal growth of $LiNbO_3$:Fe and its photorefractive properties", Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2326 (1991).

71 Palik E.D, "Lithium niobate ($LiNbO_3$)", em "Handbook of Optical Constants of Solids", editor Palik E.D., Academic Press, 1985.

72 Hobden M.V., Warner J., "The temperature dependence of the refractive indices of pure lithium niobate", Phys. Lett., **22**, 243 (1966).

73 Schlarb U., Betzler K., "Refractive indices of lithium niobate as a function of wavelength and composition", J. Appl. Phys., **73**, 3472 (1993).

74 Nelson D.F., Mikulyak R.M., "Refractive indices of congruently lithium niobate", J. Appl. Phys., **45**, 3688 (1974).

75 Edwards G., Lawrence M., "A temperature dependent dispersion equation for congruently grown lithium niobate", Opt. Quantum Electron., **16**, 373 (1984).

76 Morgan D.V., Board K., "An Introduction to Semiconductor Microtechnology", John Wiley, 1990.

77 Thompson L.T., Wilson C.G., Bowden M.J., "Introduction to Microlithigraphy: Theory, Materials, and Processing", American Chemical Soc., 1983.

78 Houé M., Townsend P.D., "An introduction to methods of periodic poling for second harmonic generation", J. Phys. D, **28**, 1747 (1995).

79 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., Khachaturyan O.A., "Ferroelectric Thin-Film Waveguides in Integrated Optics and Optoelectronics", Cambridge International Science Publishing, 1996

80 Pun E.Y.B., "Proton exchange technology for integrated optics application", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

81 Fujiwara T., Srivastava R., Cao X., Ramaswamy R.V., "Comparison of photorefractive index change in proton exchange and Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguides", Opt. Lett. Lett., **18**, 346 (1993).

82 Betts G.E., O'Donnell F.J., Ray K.G. "Effect of annealing on photorefractive damage in titanium indiffused $LiNbO_3$ modulatores", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 211 (1994).

83 Korotky S.K., Alferness R., "Ti:$LiNbO_3$ integrated optic technology: fundamentals, design considerations and capabilities", em "Integrated Optical Circuits and Components", editor Hutcheson L.D., Marcel Dekker, 1987.

84 Bossi D., Ade R.W., "Integrated optic modulators benefit high speed fiber links", Laser Focus World, 135, Setembro 1992.

85 Noguchi K., Mitomi O., Miyazawa H., Seki S., "A broadband Ti:$LiNbO_3$ optical modulator with a ridge structure", J. Light. Tech., **13**, 1146 (1995).

86 Papuchon M., Combemale Y., Mathieu X., Ostrowsky D.B., Reiber L., Roy A.M., Sejourne B., Werner M., "Electrically switched optical directional coupler: Cobra", Appl. Phys. Lett., **27**, 289 (1975).

87 Selvarajan A., Midwinter J.E., "Photonic switches and switch arrays on $LiNbO_3$", Opt. Quantum Electron., **21**, 1 (1989).

88 Okayama H., Kawahara M., "Prototype 32x32 optical switch matrix", Electron. Lett., **30**, 1128 (1994).

89 Stolte R., Ulrich R., "Integrated optical gigahertz frequency shifter for 5 μm signals", Electron. Lett., **33**, 1217 (1997).

90 Herrmann H., Leififeld C., Reimann V., Ricken R., Rust U., Sohler W., "Polarization independent integrated optical acoustically tunable double stage wavelength filter in $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

91 Brinkmann R., Baumann I., Dinand M., Liefeld C., Sohler W., Suche H., "Acoustically tunable wavelength filter with gain", IEEE Photon. Tech. Lett, **6**, 519 (1994).

92 Pruneri V., Koch R., Kazansky P.G., Clarkson W., Russell P.S.J., Hanna D.C., "49 mW of CW blue light generated by first order quasi phase matched frequency doubling of a diode pumped 946 nm Nd:YAG laser", Opt. Lett., **20**, 2375 (1995).

93 Leonberger F., "Optical modulators find wider use in CATV and telecommunications", Laser Focus World, 135, Julho 1995.

94 Pan J.J., Liang F., "Optoelectronic components make WDM networks practical", Laser Focus World, 111, Janeiro 1994.

95 Pierce J., "Periodically poled materials & devices", Lasers & Optronics, 25, Maio 1997.

96 Lu R., Liao Y., Lin H., Wang W., "Design and fabrication of wide angle abrupt bends on lithium niobate", Selec. Top.in Quantum Electron., **2**, 215, (1996).

97 Lewis D.K., "Long lifetime projections for annealed proton exchanged waveguide devices", IEEE Photon. Tech. Lett., **7**, 200 (1995).

98 Jungbluth E.D., "Practical integrated optical devices command new respect", Laser Focus World, 85, Novembro 1993.

99 Bjarklev A., "Optical Fiber Amplifiers", Artech House, 1993.

100 Kitagawa T., "Rare earth doped planar waveguide amplifiers", Optical Amplifiers and their Applications, MC1, 136 (1993).

101 Hempstead M., "The erbium doped planar amplifier: from laboratory to local loop", Optical Amplifiers and their Applications, FD1, 176 (1995).

102 Hanna D.C., "Rare earth doped planar waveguide lasers", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

103 Itoh S., Tanigushi S., Hino T., Imoto R., Nakano K., Nakayama N., Ikeda M., "Room temperature laser operation of wide band gap II-VI laser diodes", Mater. Sci. and Eng. B, **43**, 55 (1997).

104 Lu Y., Lu Y., Xue C., Zheng J., Chen X., Luo G., Ming N., Feng B., Zhang X., "Fentosecond violet light generation by quasi phase matched frequency doubling in optical superlattice $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 3155 (1996).

105 Amin J., Pruneri V., Webjorn J., Russel P.S.J., Hanna D.C., Wilkinson J.S., "Blue light generation in a periodically poled Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide", Opt. Comm., **135**, 41 (1997).

106 Kaminskii A.A., " Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, 1996.

107 Payne S.A., Pollock C.R., editores, "Advanced Solid State Lasers", em "Trends in Optics and Photonics", **1**, OSA, 1996.

108 Selec. Top.in Quantum Electron., dedicado a "Diode Pumped Solid State Lasers", **3**, N° 1, (1997).

109 Amin J., Hempstead M., Román J.E., Wilkinson J.S., "Tunable coupled cavity waveguide laser at room temperature in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **19**, 1541 (1994).

110 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., "Short pulse, high power Q switched Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **29**, 175 (1993).

111 Suche H., Wessel R., Westenhofer S., Sohler W., Bosso S., Carmannini C., Corsini R., "Harmonically mode locked Er:Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser", Opt. Lett., **20**, 596 (1995).

112 Yan A., Chan W., Gmitter T., Florez L., Jackel J., Yablonovitch E., Bhat R., Harbison J., "Grafted GaAs detectors on lithium niobate and glass optical waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **1**, 379 (1989).

113 Yanagisawa M., Terui H., Shuto K., Miya T., Kobayashi M., "Film level hybrid integration of AlGaAs laser diode with glass waveguide on Si substrate", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 21 (1994).

2

Amplificadores ópticos e lasers integrados

É apresentada uma revisão da literatura sobre amplificadores ópticos e lasers integrados em substratos planares de vidros e de niobato de lítio. São descritos modelos teóricos que permitem representar e simular a operação destes dispositivos integrados, em funcionamento dinâmico e em estado estacionário, para sistemas laser de 3 e 4 níveis, e apresentados alguns resultados de simulações computacionais.

2.1 - Introdução

A realização de amplificadores ópticos e lasers integrados em vidros, niobato de lítio e outros materiais, dopados com neodímio, érbio ou outros elementos activos, tem sido objecto de trabalho de diversos grupos de investigação anos recentes.

Dispositivos realizados em fibras ópticas fabricadas em vidros silicatos ou fluoretos, ou em guias de onda planares realizados em vidros, silicatos ou fosfatos, ou em materiais cristalinos, tais como $LiNbO_3$ e $LiTaO_3$ foram demonstrados. Da utilização de guias de onda monomodo resulta um bom confinamento óptico que conduz a pequenas potências de bombagem limiares de emissão laser e a ganhos elevados, o que permite que esses dispositivos sejam excitados por lasers semicondutores. Os primeiros amplificadores e lasers utilizando guias de onda foram fabricados em fibras ópticas [1, 2]. No entanto, as fontes de radiação laser fabricadas em geometrias planares permitem a realização de dispositivos com dimensões muito pequenas e, simultaneamente, a integração monolítica de várias funções num mesmo substrato. Por outro lado, estes dispositivos são candidatos à produção em massa, usando técnicas análogas às utilizadas na fabricação de circuitos electrónicos integrados, difíceis de implementar no caso de componentes em fibra óptica. Materiais, tais como $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ e KTP, a partir dos quais são fabricados os substratos planares, têm importantes propriedades electro-ópticas, acusto-ópticas e não-lineares, que proporcionam a realização de dispositivos activos num só substrato, tais como, geradores de segundo harmónico, lasers sintonizáveis e a operação em "mode-locking" ou em "Q-switching", e o estreitamento da linha de emissão, sem ser necessário usar dispositivos externos à cavidade [3]. Os vidros usados na fabricação de fibras ópticas não possuem estas propriedades, facto que condiciona a realização de componentes activos implementados só em fibra.

O iões de terras-raras possuem várias bandas de emissão e de absorção na região do visível

e do infravermelho próximo, sendo os comprimentos de onda dessas transições, as secções eficazes e os tempos de vida dependentes do material hospedeiro. Os iões mais utilizados na fabricação de amplificadores e lasers em fibra são Nd, Er, Pr, Tm e Yb. Em substratos planares, uma grande parte dos dispositivos demonstrados é baseada em Nd, Er e Yb, introduzidos, principalmente, em substratos de vidro e de $LiNbO_3$.

Os lasers implementados em substratos planares oscilam, geralmente, num só modo transversal. Em geral, o espectro de emissão tem uma largura da ordem de décimos de nanometro, possuindo vários modos longitudinais devido ao alargamento das transições ser, em parte, não-homogéneo.

Os dispositivos baseados na dopagem com Er têm interesse devido, em particular, à banda de emissão destes iões na região da "terceira janela" das telecomunicações ópticas. Ganhos mais elevados podem ser atingidos em materiais dopados com Nd, funcionando em comprimentos de onda de cerca de 1 μm. Estes comprimentos de onda são interessantes em sistemas de comunicação local, onde não é importante minimizar as perdas de propagação das fibras, em sistemas espectroscópicos, sensores e em impressoras ópticas (utilizando o segundo harmónico da emissão). Foram demonstrados lasers em fibra dopada com Nd a emitir a ≈1.3 μm ("segunda janela" de telecomunicações) sendo ainda necessário, no entanto, optimizar as suas propriedades, escolhendo o material hospedeiro mais apropriado.

Para projectar e optimizar amplificadores ópticos e lasers integrados são necessários modelos que representem e simulem o funcionamento destes dispositivos, a partir do conhecimento das características ópticas dos seus componentes e das propriedades do material onde estes são implementados, tais como o perfil de índice de refracção e as perdas dos guias de onda, o perfil de concentração do elemento activo e as propriedades espectroscópicas do material. Esses modelos simulam o funcionamento dinâmico e em estado estacionário destes dispositivos integrados, para sistemas de 3 e 4 níveis.

2.2 - Configurações básicas de sistemas planares

A configuração básica de um amplificador óptico num substrato planar inclui fontes de bombagem e de sinal, um dispositivo de combinação (WDM) das respectivas emissões, e o acoplamento ao dispositivo integrado, figura 2.1.

Idealmente, a fonte de bombagem será um laser semicondutor. O dispositivo WDM poderá ser realizado em tecnologia microóptica convencional, por um acoplador em fibra óptica, ou integrado no substrato do amplificador. O desacoplamento e eventual desmultiplexagem óptica poderão ser realizados de forma análoga. Na medida do possível, há vantagem numa integração monolítica dos componentes (WDM e amplificador), já demonstrada na tecnologia de sílica [4]. No entanto, a situação mais comum nos dispositivos demonstrados é a da utilização de WDM em fibra.

Quer a bombagem quer o sinal são, geralmente, acoplados numa das extremidades do

dispositivo, propagando-se ambos no mesmo sentido, figura 2.2 a); todavia, outras configurações são possíveis. A bombagem e o sinal podem ser acoplados em extremidades opostas, propagando-se em sentidos opostos, figura 2.2 b). Esta configuração tem a vantagem de permitir na saída uma maior supressão da potência da bombagem. Na configuração habitual de bombagem unidireccional, esta é absorvida ao longo do guia e, eventualmente, na extremidade oposta haverá regiões do guia onde não há inversão de população; se a bombagem for acoplada em ambas as extremidades, a inversão de população é mais uniforme ao longo do dispositivo e o ganho maior. Uma outra configuração consiste em acoplar a bombagem e o sinal numa das extremidades de um dispositivo, no qual se deposita, na extremidade oposta, um espelho com grande reflectividade, figura 2.2 c), que tem a finalidade de reflectir a parte da bombagem não absorvida na primeira passagem conjuntamente com o sinal, que será amplificado na segunda passagem; esta configuração em dupla passagem pode aumentar o ganho para o dobro em amplificadores fabricados em Er:$LiNbO_3$ [5]. Tal como em amplificadores em fibra [6], outras configurações serão possíveis em dispositivos planares.

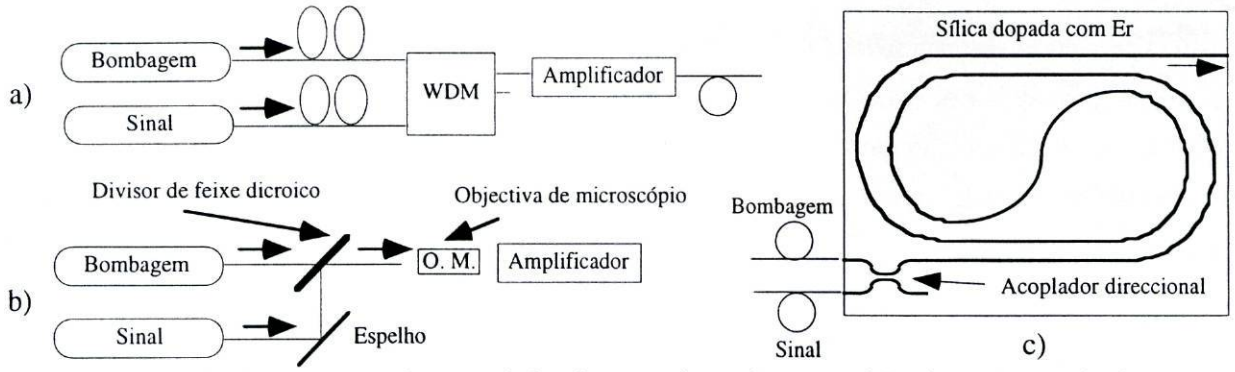


Figura 2.1: Multiplexagem e acoplamento da bombagem e do sinal a um amplificador óptico: multiplexagem exterior; a) com WDM em fibra, b) com componentes ópticos convencionais; c) multiplexagem integrada [4].

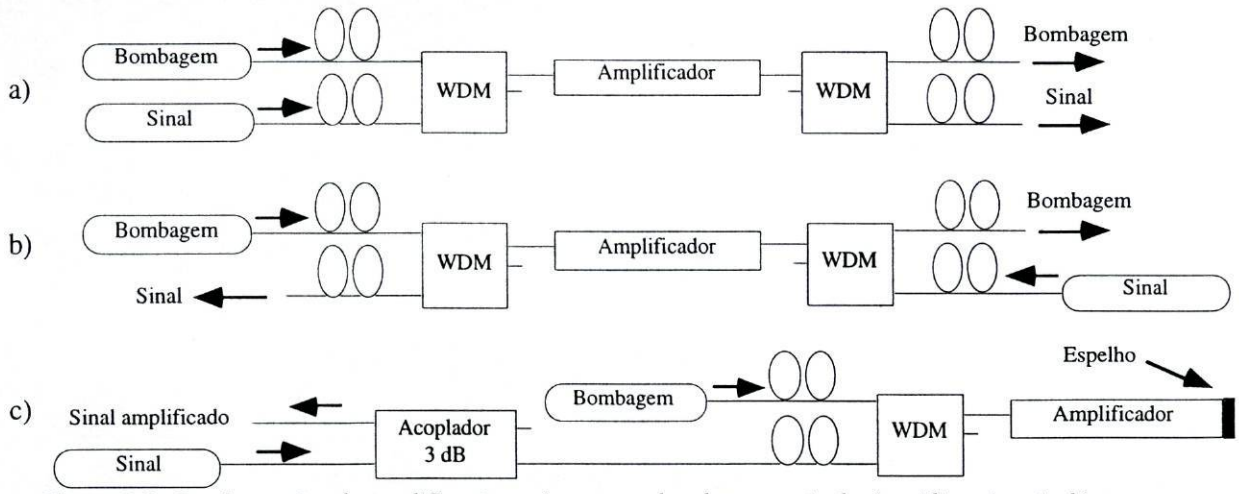


Figura 2.2: Configurações de amplificação mais comuns, bombagem e sinal: a) unidireccionais, b) em contra propagação, c) bidireccionais [5].

Para realizar lasers integrados é necessário que o meio amplificador seja re-alimentado; existem vários processos de re-alimentação, dos quais o mais comum e simples de implementar em laboratório, por não requerer elaborados processos de fabricação, é utilizar espelhos dicroicos

de pequena espessura (<500 μm) em contacto com os topos do substrato, fixados com líquidos viscosos (habitualmente líquido de adaptação de índices). Dos problemas associados a este método salienta-se a pequena resistência mecânica dos espelhos, a dificuldade de alinhamento quando as amostras são pouco espessas (< 1 mm) ou os espelhos demasiado pesados, a repetibilidade do alinhamento e o facto da estrutura se desalinhar com vibrações mecânicas. Em alternativa, podem ser utilizados espelhos com maiores dimensões, colocados a certa distância das amostras, sendo nesse caso necessário utilizar objectivas de microscópio para acoplar a radiação; estas devem ser alinhadas com precisão, de modo a que a dimensão e a forma do modo no comprimento de onda de emissão se mantenham quando este é re-acoplado ao guia de onda. Um processo alternativo consiste em depositar várias camadas de filmes finos dieléctricos nos topos das amostras, de modo a formar reflectores dicroicos. O processo envolve vários passos de microfabricação, mas não sofre dos problemas inerentes aos métodos anteriores. Apesar da relativa complexidade de implementação, este é o processo mais simples e imediato de realizar cavidades laser na generalidade dos materiais activos, numa perspectiva de produção em massa de dispositivos.

A formação de cavidades laser com reflectores de Bragg [6] é interessante, pois facilita a integração monolítica de vários componentes e permite a diminuição da largura do espectro de emissão. No entanto, enquanto os processos acima descritos podem ser utilizados para formar cavidades em dispositivos fabricados na generalidade dos materiais, a fabricação de reflectores de Bragg requer processos específicos para cada material.

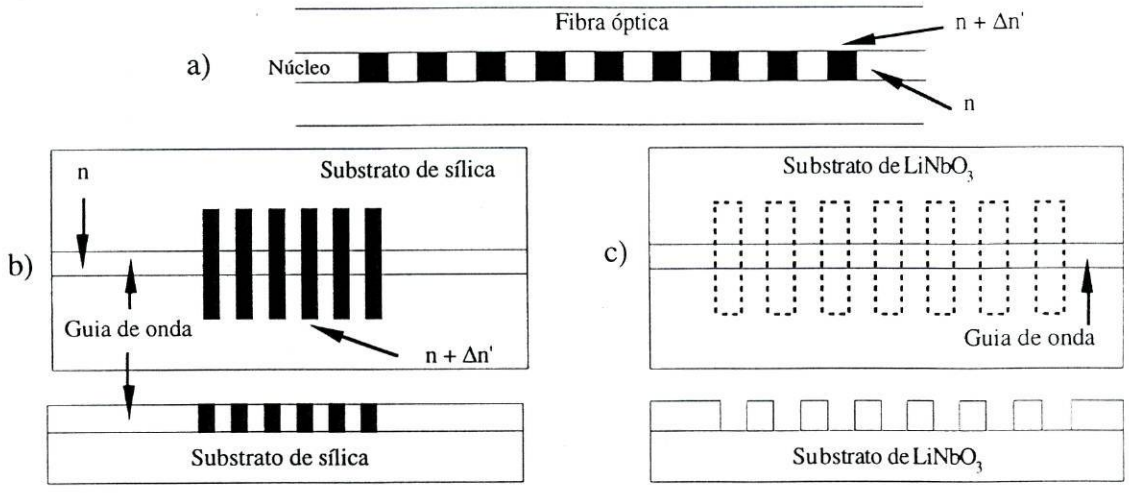


Figura 2.3: Reflectores de Bragg em: a) fibra óptica, b) substrato de sílica, c) $LiNbO_3$.

Em fibras ópticas com elevada concentração de Ge, os reflectores de Bragg são realizados por exposição do núcleo da fibra a um padrão de radiação ultra-violeta [7]. O índice de refracção das regiões expostas à radiação aumenta, gerando-se, assim, uma estrutura com variação periódica de índice, conforme ilustrado na figura 2.3. Tal padrão pode ser gerado por interferência de dois feixes mutuamente coerentes; o ângulo entre os feixes determina o período do padrão de interferência e, portanto, o da estrutura de Bragg. Outro processo de realizar tal

estrutura consiste em gerar um padrão de interferência a partir das ordens +1 e -1 difractadas por uma máscara de fase, fabricada em sílica através de processos de micro-fabricação (litografia de feixe de electrões e "Dry-etch"). A dopagem com hidrogénio aumenta a sensibilidade à radiação ultra-violeta, não só em fibras mas também em substratos planares [7, 8].

Em dispositivos realizados em substratos de vidros ou de sílica dopada depositada sobre silício, a fabricação de reflectores de Bragg pelos processos descritos foi demonstrada, obtendo-se estruturas análogas às ilustradas na figura 2.3 [9]. Em $LiNbO_3$, os cristais para aplicações em óptica integrada não devem possuir impurezas, pelo que as variações de índice de refracção induzidas por efeito fotorefractivo não são permanentes, o que seria possível através da dopagem com iões de Fe. Redes de difracção integradas em $LiNbO_3$ podem ser fabricadas pelo processo descrito em [10], que consiste basicamente na remoção selectiva de material à superfície, por técnicas análogas às utilizadas para fabricar máscaras de fase, podendo ser obtidas estruturas com períodos da ordem de 350 nm. As estruturas obtidas em $LiNbO_3$ apresentam secções aproximadamente rectangulares, periodicamente espaçadas, figura 2.3.

Lasers integrados sofisticados, por exemplo lasers a emitir impulsos "mode-locked" ou "Q-switched", ou lasers sintonizáveis ou com redução da largura do espectro de emissão, podem ser realizados utilizando componentes ópticos convencionais exteriores à cavidade ou, mais convenientemente, integrando dispositivos, tais como moduladores electro-ópticos, filtros acusto-ópticos e interferómetros de Mach-Zehnder num mesmo substrato, ou utilizando cavidades múltiplas.

A diminuição da largura do espectro de emissão pode ser obtida em cavidades em "Y" assimétrico [11]; se a diferença de percurso óptico entre as duas cavidades acopladas for suficientemente grande, o dispositivo comporta-se como uma cavidade de Fox-Smith ou de Michelson [12]. A cavidade em "Y" entra em oscilação apenas em frequências que satisfaçam a condição de ressonância de modos de Fabry-Pérot das cavidades individuais, simultaneamente [13, 14, 15]. Com o aumento do não-balanceamento da cavidade, mais modos de Fabry-Pérot das cavidades individuais são suprimidos e mais estreita se torna a banda de ressonância da cavidade composta. Assim, este tipo de cavidade pode ser utilizado para obter a emissão num só modo longitudinal.

A sintonização da emissão pode ser realizada em cavidades acopladas em "Y", controlando o comprimento de onda de ressonância da cavidade composta. A ressonância pode ser sintonizada variando a diferença de percursos entre as cavidades acopladas, através do controlo da fase do modo que se propaga num dos ramos por efeito electro-óptico. Se a diferença de percursos variar ligeiramente, as cavidades individuais terão frequências de ressonância diferentes e, então, a frequência de ressonância da cavidade composta variará também. Filtros de comprimento de onda, sintonizáveis por efeito acusto-óptico [16], permitem, também, a realização de lasers integrados sintonizáveis. Um dispositivo deste tipo requer a implementação simultânea de transdutores acusto-ópticos, absorvedores da onda acústica e polarizadores TE e

TM integrados.

Lasers "Q-switched" são fabricados a partir de interferómetros de Mach-Zehnder, acopladores direccionais ou cavidades acopladas. Numa junção em "Y", por exemplo, se a diferença de percursos entre as cavidades individuais for tal que a separação entre os modos de ressonância da cavidade composta é maior do que a largura de banda do ganho do meio activo, a ressonância da cavidade pode ser sintonizada para frequências situadas fora da banda de ganho, utilizando um modulador de fase electro-óptico, colocado num dos ramos da cavidade. Nesta situação, não há emissão laser e a inversão de população aumenta. Se a frequência de ressonância da cavidade composta for colocada rapidamente dentro da banda de ganho, os iões decaem rapidamente para o nível laser inferior, sendo emitido um impulso "Q-switched". Lasers "mode-locked" integrados podem ser realizados através da modulação da fase do modo que se propaga, com uma frequência harmónica da frequência de separação dos modos axiais da cavidade.

O conhecimento das características espectroscópicas dos meios activos é fundamental para a compreensão do funcionamento dos dispositivos activos. Pela sua relevância neste trabalho apresenta-se o caso do $Er:LiNbO_3$ e do $Nd:LiNbO_3$.

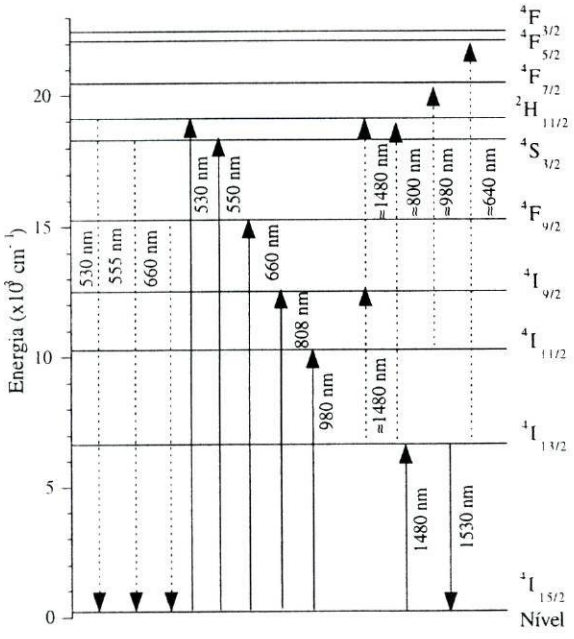


Figura 2.4: Esquema de níveis de energia de $LiNbO_3$ dopado com iões de Er [18].

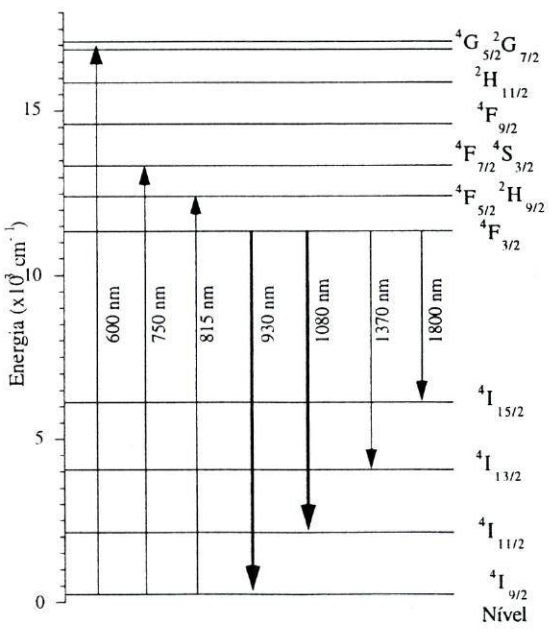


Figura 2.5: Esquema de níveis de energia de $LiNbO_3$ dopado com iões de Nd [18].

Na figura 2.4 encontra-se um esquema simplificado dos níveis de energia de $LiNbO_3$ dopado com iões de Er até ao nível $^4F_{3/2}$ com a energia aproximada de $2.3x10^4$ cm^{-1} [17]. As setas contínuas que apontam no sentido ascendente representam possíveis transições induzidas por bombagem óptica destinada a popular (após decaimentos rápidos) o nível metaestável $^4I_{13/2}$. O comprimento de onda mais conveniente para a bombagem óptica do sistema $Er:LiNbO_3$ é 1.48 μm; comprimentos de onda na região visível do espectro (entre 530 e 660 nm, aproximadamente) e na região do infra-vermelho próximo (≈0.80 a ≈0.98 μm) conduzem a

importantes fenómenos de absorção da radiação de bombagem a partir de um estado excitado (ESA), indicados na figura pelas setas ascendentes a tracejado. Para estes fenómenos de ESA, vários canais de decaimento são possíveis para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ (radiativos e não-radiativos), estando indicados pelas setas descendentes a tracejado [18]. Estes processos, que não são importantes na bombagem a 1.48 μm [18], diminuem o ganho óptico, pois reduzem a densidade de população do nível laser superior $^4I_{13/2}$. Uma outra razão para preferir a bombagem a ≈1.48 μm reside no facto de ser simples fabricar guias de onda com funcionamento monomodo nos comprimentos de onda de bombagem e de sinal, optimizando, assim, o ajuste entre os modos. Está indicada na figura 2.4 a transição a 1.5 μm, do nível $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{15/2}$.

A figura 2.5 representa um esquema de níveis de energia simplificado para $LiNbO_3$ dopado com iões de Nd [17]. Dos vários comprimentos de onda de bombagem possíveis para popular o nível metaestável $^4F_{3/2}$ (representados pelas setas ascendentes da figura 3.8), os que se situam na região visível do espectro devem ser evitados por serem mais susceptíveis de provocar efeito fotorefractivo, sendo o comprimento de onda de ≈0.8 μm o mais conveniente. As setas descendentes da figura representam possíveis canais de decaimento radiativo a partir do nível laser superior $^4F_{3/2}$, dos quais os mais importantes ocorrem a ≈0.9 e 1.08 μm.

2.3 - Revisão do estado da arte

2.3.1 - Amplificadores e lasers integrados em vidros

Os substratos de vidro são atractivos para a implementação de amplificadores e lasers dadas as suas características físicas químicas, facilidade de manuseamento, disponibilidade comercial a baixo custo, e a existência de tecnologias de fabricação que permitem a realização de dispositivos complexos, tais como multiplexadores, baseados em guias de onda cujos modos são semelhantes aos das fibras ópticas. Os espectros de absorção e de fluorescência das terras-raras em vidros são caracterizados por bandas extensas, devido ao alargamento não-homogéneo da transição, permitindo obter ganho em intervalos relativamente amplos do espectro. Sendo os vidros materiais essencialmente isotrópicos, as suas propriedades, e as dos dispositivos neles fabricados, não dependem, à partida, da polarização da radiação óptica. Por outro lado, e devido a essa característica, os coeficientes não-lineares de primeira ordem são nulos, não possuindo propriedades electro-ópticas e piezo-eléctricas. Em [19] encontra-se uma revisão das características de guias em SiO_2 e da sua aplicação na realização de componentes ópticos integrados, e em [20] apresenta-se uma revisão sobre vidros utilizados na implementação de lasers integrados.

2.3.1.1 - Vidros dopados com Nd

A emissão laser em contínuo em guias fabricados em vidro silicato (Si_2O) foi demonstrada pela primeira vez em 1989 por Hibino [21], num dispositivo fabricado pela técnica de "Flame Hydrolysis Deposition" (FHD) [22], seguida de dopagem a partir de uma solução, para formar

uma camada de vidro SiO_2-P_2O_5 dopado com Nd sobre um substrato de Si. Guias em canal foram seguidamente fabricados por "Reactive Ion Etching" (RIE). A nucleação de iões de Nd é um problema associado a esta técnica, sendo parcialmente resolvido pela adição de P. No entanto, devido a este processo, a fluorescência tem o máximo a 1.06 μm em vez de a 1.09 μm, como acontece em Nd:SiO_2. Este conjunto de técnicas permite a realização de guias com baixas perdas de propagação, da ordem de 0.017 $dBcm^{-1}$ [23]. O dispositivo referido, de 5 cm de comprimento, possuia guias multimodo com um coeficiente de atenuação de 0.85 $dBcm^{-1}$ a 1060 nm, sendo a cavidade formada por espelhos depositados nas extremidades das fibras de acoplamento. A emissão foi observada a 1051.5 nm com um limiar de 150 mW de bombagem a ≈800 nm e uma eficiência de 0.12 %. O mesmo grupo demonstrou, posteriormente, um dispositivo a emitir a 1053 nm, bombeado por um díodo laser [24], tendo a técnica de fabricação sido melhorada, o que permitiu reduzir as perdas para 0.4 $dBcm^{-1}$ e o limiar de emissão para 25 mW. Usando dois díodos laser, um a emitir em contínuo, para posicionar o dispositivo no limiar, e outro modulado, o mesmo grupo demonstrou a operação em regime de "Q-switching", obtendo impulsos de 1 mW de potência instantânea e uma largura de 480 ns a meia altura com uma taxa de repetição de 150 kHz [25]. Uma revisão sobre o projecto, técnicas de fabricação e características ópticas de lasers fabricados por esta técnica pode ser encontrado em [26].

A formação do filme de SiO_2 dopado pode ser feita num só passo, introduzindo os iões de Nd na fase vapor [27]. Neste trabalho, os guias em canal foram formados removendo partes da superfície da amostra com uma serra de diamante, de onde resultaram grandes perdas de propagação, 1 $dBcm^{-1}$. A dopagem selectiva dos substratos, em profundidade e ao longo da superfície, é possível utilizando a técnica de dopagem por aerosol [28], possibilitando a integração monolítica. Usando esta técnica, foram demonstrados lasers em sílica dopada com Nd com 20 mW de potência absorvida no limiar de emissão [29, 30].

A deposição de um filme de vidro dopado com Nd, pela técnica de "sputtering", num substrato de Si, foi utilizada para realizar guias de onda [31] de boa qualidade óptica. A emissão a 1055 nm foi observada num guia com 4 mm de comprimento e 10 μm de largura, tendo sido medido o limiar de 100 mW de potência lançada a 590 nm.

Foram também demonstrados lasers integrados em vidros dopados com iões de Nd, utilizando a técnica da permuta iónica para formar os guias, que é de fácil implementação, permitindo obter pequenas perdas. A emissão a 1057 nm foi obtida em guias de onda multimodo fabricados por permuta $K^+ \leftrightarrow Na^+$ assistida por campo eléctrico em vidro silicato dopado com Nd [32], tendo sido medidas uma potência absorvida no limiar de 31 mW a 528 nm e uma eficiência de 0.5 %, num guia de 8 μm de largura. A emissão a 1057 nm tinha polarização TE mas, para potências superiores a 72 mW, foi observada emissão simultânea em modos TE e TM, a 1059 e 1061 nm. As diferenças entre os comprimentos de onda de emissão e os valores do limiar entre modos TE e TM devem ser devida às maiores perdas dos modos TM. A emissão laser foi também obtida num guia com 12 mm de comprimento, sendo a cavidade formada por

espelhos exteriores, aumentando o seu comprimento para 146 cm [33]. Colocando um modulador acusto-óptico na cavidade, foram obtidos impulsos "mode-locked" com 80 ps de largura, para uma potência absorvida de 72 mW. A operação em "Q-switching" foi conseguida introduzindo na cavidade um modulador electro-óptico de $LiNbO_3$, tendo sido obtidos impulsos de 1.2 W com uma largura de 75 ns a meia altura. Colocando uma rede de difracção na cavidade externa, foi possível sintonizar a emissão de 1050 a 1074 nm e, utilizando um "étalon" de 1 mm de espessura, reduzir a largura do espectro de emissão a meia altura para 50 MHz.

Lasers realizados em cavidades acopladas [15], a emitir a 1057 nm, foram fabricados em vidro dopado com Nd, onde se implementaram guias com 4 μm de largura inicial, formados por permuta iónica assistida por campo eléctrico [34]. Neste trabalho os autores obtiveram emissão numa cavidade constituida por uma junção em "Y", com 24 mm de comprimento; o feixe de bombagem foi acoplado na extremidade simples da junção, e a emissão ocorreu através das outras duas extremidades. Foi observada uma pequena diminuição da largura do espectro de emissão devida, provavelmente, a um eventual não-balanceamento das duas secções da junção. Quando operado como amplificador, este dispositivo constitui um divisor de sinal sem perdas. Numa cavidade com a mesma geometria em "Y", fabricada no mesmo material mas introduzindo uma diferença de percurso de 0.62 mm, foi medida, para a emissão centrada a 1057.3 nm, a largura de 0.4 nm, dez vezes menor do que a largura da emissão numa junção balanceada [11]. A diferença de percursos pôde ser aumentada para 6.4 cm, colocando os espelhos a uma certa distância dos topos da amostra, reduzindo-se a largura espectral para 0.2 nm.

Foi demonstrada a emissão laser em guias de onda fabricados por difusão de Ag^+ em vidros fosfatos (ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-NaF, "ZBLAN"), a 906, 1057 e 1358 nm [35], a 1054 nm [36] e a 1325 nm [37]. Num dispositivo de 10 mm foi medido o ganho de 3.4 dB, quando excitado por um laser de Argon [38]. Neste tipo de vidros foi demonstrada, ainda, a operação em regime de "Q-switching" [39]. A emissão a comprimentos de onda superiores a 1310 nm indica que a absorção a partir de um estado excitado em vidros fosfatos dopados com Nd é reduzida pela incorporação de iões de Ag.

Em vidros silicatos, a emissão laser em guias monomodo foi obtida pela primeira vez em vidro BK-7 dopado com iões Nd [40]. Em guias de 3 μm de largura, fabricados por permuta $K^+ \leftrightarrow Na^+$, foi medida a potência limiar de 7.5 mW a 807 nm, e a eficiência de 6 %. A máxima potência de saída observada a 1059 nm foi de 1.1 mW, devido ao aquecimento da amostra. O ganho de 15 dB a 1.06 μm foi obtido em guias fabricados por permuta $K^+ \leftrightarrow Na^+$ numa amostra de 8 mm de comprimento, bombeada a 532 nm [41]. O valor relativamente elevado do ganho é devido à elevada concentração de Na_2O da amostra (16 %), que se traduz num bom confinamento do modo, e à elevada concentração de Nd (2 %). Um estudo detalhado sobre lasers em vidro BK-7 dopado com Nd é apresentado em [42], onde se encontram considerações sobre o projecto de lasers em sistemas de 4-níveis. Em [43] é apresentado um estudo da variação da potência limiar e da eficiência da emissão com a largura inicial dos guias,

para dispositivos fabricados em vidro silicato e guias formados por permuta $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$.

Foi obtida emissão laser numa cavidade acoplada com a forma de "Y" simétrico fabricado em vidro BK-7, onde se implementou um modulador termo-óptico num dos guias da cavidade, constituido por um aquecedor de Al [44]. A operação em regime de "Q-switching" foi demonstrada; a aplicação de um sinal de tensão quadrado com a frequência de 100 Hz ao modulador de fase faz variar periodicamente a diferença de percurso óptico, tendo resultados impulsos de 5 μs e 70 mW de potência instantânea.

Em [45] foi realizada uma rede de Bragg, com 90 % de reflectividade, num dos topos de uma amostra de vidro silicato dopado com Nd, recorrendo a um processo holográfico e à técnica de "Dry-etch". A rede assim construida tinha o comprimento de 5.5 mm e o período de 0.35 μm. O feixe de bombagem era acoplado por uma extremidade através de um espelho dicroico; o espectro de emissão tinha o máximo a 1053.6 nm e a largura de 37.5 MHz, correspondendo a um modo longitudinal. Cavidades deste tipo foram também implementadas em vidros fosfatos [46].

2.3.1.2 - Vidros dopados com Er

O primeiro laser integrado em substrato de sílica foi demonstrado por Kitagawa et al. [47] em 1991, usando um processo de FHD e RIE e dopagem a partir de uma solução. Num guia de 25 μm de largura foram medidas perdas de 0.1 $dBcm^{-1}$, um limiar de emissão de 11 mW a 980 nm, e uma eficiência de 6 % em relação à potência absorvida. Apesar do máximo do espectro de fluorescência se situar a 1.535 μm, a emissão laser só foi observada a 1.6 μm devido à re-absorção do sinal. Um amplificador foi posteriormente demonstrado pelo mesmo grupo [48] e estudada a dependência do ganho na concentração de Er e no comprimento do dispositivo (aumenta linearmente com o comprimento à taxa de 0.65 $dBcm^{-1}$, para amostras com dopagem optimizada). Das medições do limiar de bombagem em função da largura do guia, os autores concluiram que aumenta linearmente com a largura para valores maiores do que 8 μm, de onde se conclui que o limiar pode ser reduzido optimizando o confinamento da bombagem [49]. O ganho de 7.4 dB a 1.533 μm foi medido numa amostra de 23 cm de comprimento, para uma potência acoplada de 68 mW a 980 nm, proveniente de dois díodos laser [50].

A integração monolítica de dispositivos a operar a 1.5 μm pode ser baseada em lasers em anel, cuja cavidade não necessita de espelhos convencionais. Em [51] foi demonstrado um laser deste tipo; a cavidade em anel, com 9.2 cm de comprimento, inclui um multiplexador de comprimento de onda com uma pequena razão de acoplamento no comprimento de onda da bombagem e uma grande razão no do sinal; um guia colocado próximo da cavidade em anel permite desacoplar o sinal.

A emissão em cavidades acopladas em "Y" foi demonstrada em [52], com um dispositivo fabricado por um processo idêntico. O divisor em "Y" funciona sem perdas para uma potência de bombagem de 60 mW a 980 nm, tendo sido medido o ganho máximo de 8 dB. Para obter

oscilação laser, foram depositados espelhos dicroicos nos topos da amostra, tendo sido obtido o limiar de 100 mW e a eficiência de 4.3 %. A emissão sintonizada entre 1533 e 1543 nm foi conseguida variando a diferença de percurso óptico entre as duas cavidades acopladas, recorrendo a um aquecedor de Cr num dos ramos.

Foi demonstrada amplificação num dispositivo fabricado em Si_2O depositada em Si por FHD, constituido por um guia de 47 cm de comprimento e um acoplador direccional que permite que o sinal e a bombagem sejam acoplados em entradas separadas [4]. Foi obtido um ganho de 27 dB a 1.5 μm para uma potência acoplada de 264 mW a 980 nm.

A fim de produzir reflectores de Bragg integrados, substratos de sílica previamente dopada com Er e P_2O_5 foram sujeitos a um processo de difusão com H_2 numa câmara, a pressão elevada [53]. As extremidades de amostras com 4 cm de comprimento foram expostas à radiação ultra-violeta de um laser de excímeros, através de máscaras de fase. As redes de Bragg, com 5 mm de comprimento, tinham reflectividade de 97 % a 1546 nm e largura de 0.5 nm a meia altura. Os autores observaram que a cavidade emitia num só modo longitudinal no comprimento de onda de Bragg, com um limiar de 60 mW a 976 nm.

Encontram-se descritos na literatura dispositivos fabricados usando processos que combinam a técnica FHD com "Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition" (PECVD) [54, 55, 56], deposição por feixe de electrões [57] ou "RF sputtering" [58, 59] para formar guias de Si_2O dopada com Er e outros elementos não-activos. As camadas inferior e superior ao núcleo do guia são formadas por FHD ou oxidando a superfície do substrato de Si, sendo o núcleo do guia formado pelas técnicas referidas, que possibilitam, em geral, um melhor controle da espessura do filme. Um estudo da dependência na concentração de Er, de algumas características (tais como o ganho e o tempo de vida do nível laser superior), de amplificadores fabricados por estas técnicas pode ser encontrado em [60, 61]. Foi recentemente descrita a realização de um amplificador de 6 cm de comprimento que apresenta um limiar de ganho de apenas 8 mW a 980 nm [62] e o ganho de 4.5 dB (medido entre as fibras de acoplamento) para 80 mW de potência de bombagem. O dispositivo foi fabricado por deposição de um filme de vidro silicato dopado com Er, com 1.4 μm de espessura, pela técnica de "sputtering", em substratos de sílica. As propriedades deste dispositivo são devidas ao bom confinamento dos modos, dado que a diferença de índice entre o guia e o substrato é de 3 %, e à diminuição da concentração de Er ($0.7x10^{20}$ cm^{-3}), o que evita a interacção ião-ião, responsável, em trabalhos anteriores [61], pela diminuição do tempo de vida do nível laser superior.

A localização dos iões activos em vidros não é simples de realizar, facto que se traduz numa eventual desvantagem deste tipo de dispositivo, particularmente em sistemas de 3 níveis como o Er, dada a re-absorção do sinal nas regiões do guia onde não há inversão de população. Apesar das desvantagens da dopagem homogénea em sistemas de 3 níveis, foi obtida emissão laser em vidro BK-7 dopado homogeneamente com 0.5 % de Er_2O_3 [63], onde se fabricaram guias com 36 mm de comprimento por permuta $K^+ \leftrightarrow Na^+$. Num guia com 7.3 μm de largura

foi medido o limiar de emissão de 150 mW de potência acoplada a 980 nm e a eficiência de 0.55 %. A amplificação foi também demonstrada em guias em vidro enterrados pela técnica da dupla permuta iónica [64], em guias fabricados por permuta $Tl^+ \leftrightarrow Na^+$ [65], e em guias fabricados em vidros fosfatos pela técnica da difusão de iões de Ag [66].

A implantação de iões de Er em vidros e Si_2O [67, 68] permite a dopagem localizada nas direcções transversais, optimizando-se a eficiência dos dispositivos, pelo ajuste do perfil de ganho. Tipicamente, são utilizadas energias de implantação entre 500 keV e 3.5 MeV e concentrações superficiais de 0.4 a 9.0 $x10^{16}$ cm^{-2} [69]. Em substratos assim dopados foram fabricados guias de onda por permuta iónica que, possuem, em geral, perdas elevadas devido à danificação causada pela implantação; um ganho da ordem de 1 $dBcm^{-1}$ foi obtido em [70] num dispositivo deste tipo.

2.3.1.3 - Vidros dopados com outras terras-raras

Da co-dopagem de cristais ou outros materiais com várias substâncias activas resultam sistemas laser interessantes [71]. No caso da co-dopagem Er/Yb, o interesse reside na transferência de energia do nível $^2F_{5/2}$ dos iões Yb^{3+} para o nível de energia $^4I_{11/2}$ dos iões Er^{3+}. A inclusão de iões de Yb aumenta a eficiência da absorção no comprimento de onda de bombagem de 980 nm. A emissão laser a 1.5 μm em materiais dopados com Er e Yb foi obtida em dispositivos de pequenas dimensões, bombeados por díodos laser, fabricados em vidros fosfatos [72] e em fibras ópticas de sílica [73].

Em 1992, Jackel et al observaram fluorescência na região visível do espectro em duas bandas (480-490 nm e 520-560 nm) em guias de onda fabricados por permuta iónica em vidro silicato codopado com 0.3 % de Er_2O_3 e 15 % de Yb_2O_3 [74]. A emissão laser não foi demonstrada devido, provavelmente, à pequena concentração de Er, e à energia dos fonões do vidro utilizado ser demasiado pequena para permitir a transferência eficaz de energia dos iões de Yb para os iões de Er. Os vidros silicatos, codopados com Er e Yb, são considerados pouco interessantes para a operação a 1.5 μm devido à pequena energia dos fonões do hospedeiro, responsável pela transferência de energia no sentido inverso (dos iões Er para os iões Yb) [75]. No entanto, Romám et al obtiveram emissão laser a 1.5 μm em guias fabricados por permuta com iões de Tl em vidro borosilicato sem P, dopado com 1 % de Er_2O_3 e 5 % de Yb_2O_3 [76, 77]. Foi demonstrado nestes trabalhos que, para pequenas razões entre as concentrações de Yb e Er, a transferência de energia no sentido oposto não é muito grande, apesar do espectro de Raman do material não possuir bandas de maior energia. Para a razão entre as secções eficazes de absorção dos iões de Yb e dos iões de Er a 977 nm foi medido o valor de 8.4. O ganho de 1.7 dB foi medido num guia de 3.4 cm de comprimento para a potência acoplada de 26 mW a 978 nm. Formando a cavidade com espelhos exteriores, foi obtida a emissão laser com um limiar de 5 mW e uma eficiência de 2 %. Um dispositivo semelhante foi realizado em vidro silicato dopado com 1.5 % de Er_2O_3 e 17 % de Yb_2O_3 [78] possuindo um limiar mais elevado,

15 mW a 966.6 nm.

Os vidros fosfatos têm a vantagem sobre os silicatos, de possuir fonões com maior energia. Em [79] foi medido o ganho de 5 dB a 1540 nm para uma potência acoplada de 95 mW, em guias de 4.1 cm de comprimento, fabricados em vidro fosfato dopado com 2.5 % de Er_2O_3 e 3 % de Yb_2O_3. Estas medições indicam que as propriedades dos dispositivos baseados na co-dopagem Er/Yb em vidros fosfatos são comparáveis às dos fabricados em vidros silicatos, se a dopagem e composição química destes for optimizada [77].

Amplificadores e lasers a operar nas regiões visível e infra-vermelha do espectro foram fabricados em fibras de vidros silicatos e fluoretos dopados com outras terras-raras. Por exemplo, lasers em fibras ópticas dopadas com Tm [80, 81] a emitir a 1.9 μm, e em fibras dopadas com Ho [82] e Tm/Ho [83] a emitir a 2.04 μm, têm sido investigados com a finalidade de fabricar fontes para comunicações ópticas, sensores, aplicações médicas e radar. A dopagem de fibras ópticas com Pr [84, 85, 86] e Yb/Pr [87, 88] permite a operação de dispositivos em fibra em várias bandas entre 610 e 1310 nm. Foi também demonstrada a emissão a 1.9 μm em guias planares fabricados por implantação de iões em vidros germanatos (Ge_2O) dopados com Tm, com um limiar de 10 mW a 790 nm [89]; este foi o primeiro dispositivo planar a emitir na região de 2 μm. Tem sido, também, objecto de alguma atenção a investigação de guias fabricados por permuta iónica em vidros fluoretos dopados com Pr, com a finalidade de realizar amplificadores e lasers a 1.3 μm [90].

2.3.2 - Amplificadores e lasers integrados em $LiNbO_3$

Tal como no caso dos vidros tem havido um grande esforço na investigação e desenvolvimento de amplificadores ópticos e lasers integrados em $LiNbO_3$ dopado com terras-raras e em alguns aspectos da sua integração monolítica com outros componentes como, por exemplo, redes de Bragg.

Para além das frequências ópticas directamente geradas pelo $LiNbO_3$ dopado com terras-raras, é possível a geração de radiação visível através de interações não-lineares em substratos planares, pelo método de "Quasi Phase-Matching", que pode ser implementado pela técnica de inversão peródica de domínios ferroeléctricos. No apêndice A apresenta-se uma revisão de trabalhos sobre "Quasi Phase-Matching" e redes de Bragg em $LiNbO_3$.

Contrariamente aos vidros, os espectros de absorção e de fluorescência do $LiNbO_3$ dopado dependem da polarização da radiação e da orientação cristalina e são, em geral, estreitos. Uma revisão sucinta deste tópico encontra-se em [91] que está desactualizada, devido à recente actividade de investigação nesta área.

2.3.2.1 - Dopagem com Nd

A emissão laser em $LiNbO_3$ dopado com iões de Nd foi demonstrada em 1975 por Kaminow e Stulz [92]. A eficiência da emissão em contínuo foi condicionada pelo efeito

fotorefractivo, induzido pelo laser de Kr de bombagem. A dopagem adicional com Mg, ou o aumento da temperatura do cristal, permitem aliviar este problema, como foi demonstrado posteriormente [93, 94].

A possibilidade de fabricar guias de onda em $LiNbO_3$, por permuta de protões e com baixas perdas, foi demonstrada [95], o que conduziu à realização de lasers em guias de onda monomodo em cristais dopados homogeneamente com Nd e Mg [96]. Amostras de 10 mm de comprimento e com espelhos dieléctricos depositados nos topos foram bombeadas por um laser de corantes ou por um díodo laser. Nestes dispositivos, os autores mediram o limiar de emissão de 1.5 mW de potência absorvida a 814 nm, a eficiência de 13 % e as perdas de 0.6 $dBcm^{-1}$. Melhorando a qualidade dos espelhos depositados e optimizando os parâmetros de fabricação dos guias, de modo a aumentar o confinamento dos modos e diminuir as perdas (0.3 $dBcm^{-1}$), foi medido o limiar de 2.7 mW, a eficiência de 34 % e a potência máxima de 14 mW, para a emissão em contínuo a 1084 nm [97, 98, 99]. Medições de amplificação foram efectuadas em guias de 5.9 mm de comprimento, tendo sido usada bombagem a 814 nm; um laser integrado fabricado em material idêntico ao do amplificador era a fonte de sinal. O ganho máximo de 7.5 dB foi medido para a potência de bombagem acoplada de 22 mW.

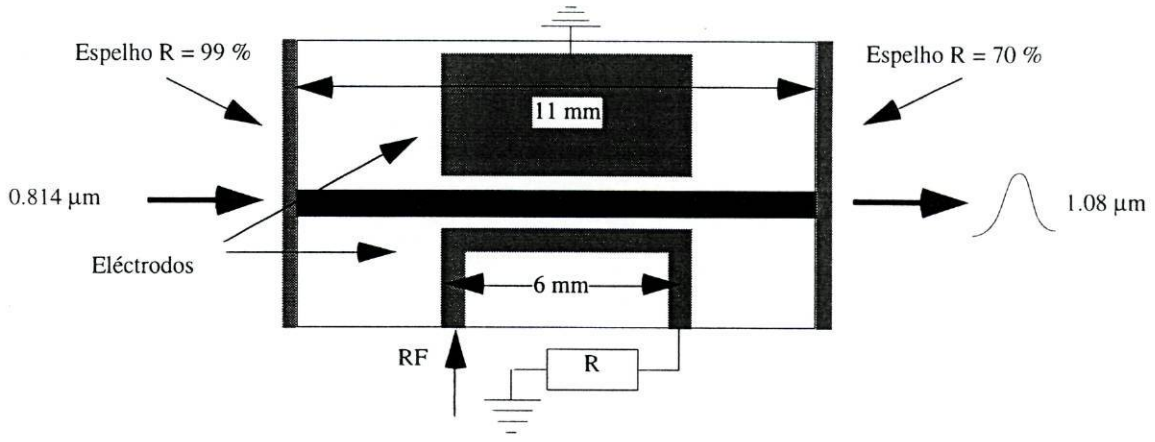


Figura 2.6: Diagrama de um laser "mode-locked" integrado [100].

Foi posteriormente demonstrada, pelo mesmo grupo, a operação "mode-locked" em dispositivos constituidos por um guia de onda e um modulador de fase, fabricados num mesmo substrato de $LiNbO_3$ dopado com Nd e MgO [100]. Após a fabricação dos guias de onda por permuta de protões foi depositado, na amostra, um filme de Si_2O de 0.2 μm de espessura onde, posteriormente se definiram eléctrodos coplanares assimétricos de 6 mm de comprimento, figura 2.6. As características da emissão em contínuo destes dispositivos eram idênticas às dos lasers anteriormente demonstrados, indicando que a integração do modulador não introduziu perdas adicionais na cavidade. Bombeando o dispositivo a 814 nm e aplicando ao modulador um sinal eléctrico de 7 V rms, à frequência de 6.2 GHz (correspondente ao tempo para um percurso completo na cavidade), foram obtidos impulsos no comprimento de onda de 1085 nm com 8 ps de largura e 250 mW de potência instantânea, para 45 mW de potência absorvida.

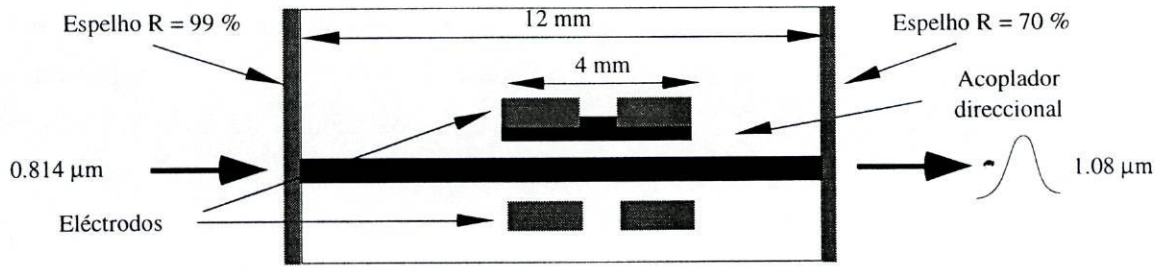


Figura 2.7: Diagrama de um laser "Q-switched" integrado [101].

Foi também demonstrada a emissão em regime de "Q-switching" num dispositivo fabricado no mesmo material [101], baseado num acoplador direccional, com um dos guias interrompido com o objectivo de aumentar as perdas da cavidade quando se direcciona a radiação para esse guia, figura 2.7. O acoplador foi projectado de modo a que, quando não existe tensão aplicada aos eléctrodos, não haja acoplamento do modo a 1.08 μm ao guia interrompido; aplicando tensão aos eléctrodos, o modo de sinal é parcialmente acoplado ao guia interrompido, as perdas da cavidade aumentam impedindo a emissão estimulada e aumentando, consequentemente, a inversão de população. Quando a tensão se anula, o acoplamento deixa de se efectuar e é emitido um impulso "Q-switched". Devido a problemas no projecto e fabricação, o acoplamento ao guia interrompido não estava optimizado e não podia ser mantido durante um intervalo de tempo suficiente, o que diminuiu a inversão de população e deteriorou a qualidade dos impulsos, tendo sido verificada, ainda, a existência de emissão em contínuo no intervalo de tempo entre impulsos. Foram obtidos, no entanto, impulsos de 2.5 W de potência instantânea com a largura de 1.5 ns, para 10 mW de potência absorvida. Este dispositivo foi posteriormente modificado, usando diferentes parâmetros para a fabricação dos guias de onda e optimizando o acoplador direccional [102]; foi assegurado que 60 % da radiação é permanentemente acoplada ao guia interrompido, aumentando as perdas da cavidade em 8 dB e permitindo uma razão da modulação das perdas da ordem de três. Verificou-se uma geração mais eficiente de impulsos, atingindo-se 350 W de potência instantânea e 300 ps de largura para 15 mW de potência absorvida; demonstrou-se, assim, a possibilidade de utilização de lasers semicondutores disponíveis comercialmente como fonte de bombagem.

Foram também demonstrados lasers em guias fabricados pela técnica da difusão de Ti em Nd:MgO:$LiNbO_3$. Em [103], por exemplo, é apresentado um laser com 8 mm de comprimento, bombeado por um laser semicondutor, no qual se mediu o limiar de 2.1 mW de potência absorvida e a eficiência de emissão de 16 %; devido à má qualidade dos guias e ao efeito fotorefractivo, não foi obtida emissão estável em contínuo.

Lasers em $LiNbO_3$ dopado com iões de Nd por difusão térmica a partir de um filme metálico foram demonstrados em 1992 por Hempstead et al [104], com guias de onda de Ti. Este método de dopagem tem a vantagem de possibilitar a definição da região dopada através de processos fotolitográficos, fornecendo um grau de liberdade adicional no projecto de dispositivos

monolíticos. Os autores utilizaram as grandezas características do processo de difusão de Nd em $LiNbO_3$, publicadas anteriormente [105], para calcular os parâmetros de fabricação convenientes à difusão do filme com a densidade de 2 $\mu g cm^{-2}$. A difusão dos iões da terra-rara deve preceder a dos iões de Ti, uma vez que os primeiros possuem menores coeficientes de difusão. O filme, depositado numa amostra "x-cut", foi difundido durante um tempo total de cerca de 400 h a temperaturas da ordem de 1050 °C, de modo a obter uma superfície não-rugosa. A concentração efectiva de iões de Nd foi estimada em 10^{20} cm^{-3}, por comparação dos espectros de absorção desta amostra e de uma outra dopada homogeneamente com uma concentração conhecida. Foram medidas perdas dos guias de 0.4 $dBcm^{-1}$; a amostra, de 38 mm de comprimento, bombeada a 814 nm, possuia o limiar de 13 mW de potência absorvida e a eficiência de 55 %, para re-alimentação da cavidade dada pelas reflexões de Fresnel; isto indica que o ganho deve ser, no mínimo, de 2 $dBcm^{-1}$. A amostra teve de ser montada num aquecedor, à temperatura de 225 °C, para minimizar as consequências do efeito fotorefractivo.

A emissão a 1.08 μm, temporalmente estável em contínuo, em substratos dopados por difusão térmica à temperatura ambiente, foi demonstrada posteriormente [106] numa cavidade em "Y". Bombeando o dispositivo com um laser de $Ti:Al_2O_3$ a 816 nm, foi obtida emissão laser com a re-alimentação resultante das reflexões de Fresnel. Um conjunto de dispositivos foi fabricado num substrato "x-cut" de 45 mm onde se depositou um filme de 13±2 nm, difundido posteriormente a 1090 °C durante 240 h, após o que se fabricaram guias, a partir de um filme de Ti de 95 nm, difundido a 1005 °C durante 9 h. Na figura 2.8 representa-se o esquema do dispositivo fabricado. Os guias A e C tinham a largura de 3 μm, podendo o guia B ter as larguras de 2, 3, 4, 5 e 6 μm, de modo a variar a diferença de percurso óptico entre as duas cavidades acopladas. Paralelamente ao guia C, foram depositados eléctrodos de Al com 10 mm de comprimento e 50 μm de largura, separados de 10 μm, permitindo o controlo da diferença de percurso óptico. Para a largura de 6 μm do guia B, e com a re-alimentação dada pelas reflexões de Fresnel, sem tensão aplicada aos eléctrodos, foi observada a emissão a 1092.7 nm, com o limiar de 39 mW e a eficiência de 35 %, tendo sido obtido 100 mW de potência de saída máxima, sem instabilidade devida ao efeito fotorefractivo. Com espelhos de 95 % de reflectividade a 1060 nm, colocados nas extremidades dos três guias, a potência limiar diminuiu para 4.2 mW e a eficiência para 2.6 %. Não foi conseguida qualquer diminuição da largura do espectro de emissão por ser difícil obter uma diferença de percursos suficiente (deveria ser da ordem de 3:1, ou maior [106]) num substrato com as dimensões referidas, sem recurso a uma cavidade externa. Aplicando aos eléctrodos uma tensão contínua, compreendida entre -25 e +25 V, a diferença de percursos entre as cavidades acopladas varia, tendo sido observada emissão sintonizada entre 1091 e 1094 nm [107]. Aplicando aos eléctrodos do dispositivo da figura 2.8 um sinal sinusoidal, com a frequência de 2.2 MHz e a amplitude de 10 V, resultou a emissão de impulsos "Q-switched", de 20 ns de largura e 120 mW de potência instantânea, separados de 0.9 μs [107]. Os autores referem que o factor de qualidade não pôde ser reduzido

suficientemente para impedir a emissão em contínuo, facto que deteriorou a operação "Q-switched".

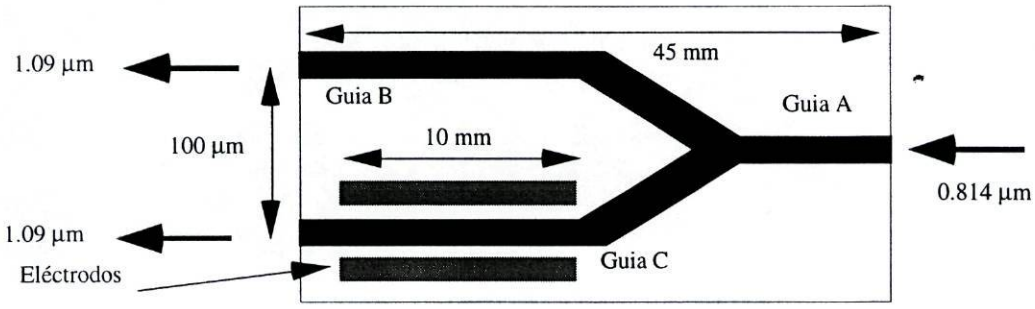


Figura 2.8: Esquema do dispositivo descrito em [106].

Foi também demonstrada a emissão em substratos dopados por difusão, onde foram fabricados guias de onda por permuta de protões [108], com perdas de propagação, relativamente elevadas, da ordem de 1 $dBcm^{-1}$, a 830 nm. A emissão a 1084 nm foi observada numa amostra de 33 mm, bombeada a 814 nm. Com a re-alimentação dada pelas reflexões de Fresnel, os autores mediram o limiar de 22 mW de potência absorvida e a eficiência de 50 %. Nestes dispositivos não foi observado o efeito fotorefractivo; todavia, a emissão foi obtida apenas em substratos dopados com MgO, apesar da menor sensibilidade ao efeito fotorefractivo dos guias fabricados por permuta de protões [109]. Embora este efeito seja mais importante para pequenos comprimentos de onda, foi demonstrada a emissão laser em guias fabricados por permuta de protões em substratos de Nd:MgO:$LiNbO_3$, utilizando na bombagem um laser a 592 nm [110], com a potência máxima de 2.8 mW, sem que fosse observado o efeito fotorefractivo.

A fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$ por implantação de iões não é afectada pela presença de outros iões, tais como Nd ou Cr [111]. Em substratos dopados homogeneamente com Nd e Mg foram fabricados guias planares, com 8 mm de comprimento, por implantação de iões He^+, onde se observou a emissão a 1.08 μm com o limiar de potência absorvida de apenas 17 mW a 814 nm, apesar dos guias não possuirem confinamento lateral [112], também neste caso o efeito fotorefractivo inibiu a emissão em contínuo. As elevadas perdas de propagação (>1 $dBcm^{-1}$) dos guias fabricados por esta técnica tornam-na pouco atractiva para a realização de lasers integrados; no entanto, a técnica foi utilizada para fabricar lasers nos sistemas materiais Nd:YAG, Yb:YAG, Nd:YAP e Nd:GGG.

A diminuição da largura do espectro de emissão é, como se viu, difícil de obter recorrendo a uma cavidade em "Y". Em [113] descreve-se um laser composto por um meio amplificador de InGaAsP e um acoplador direccional activo fabricado em $LiNbO_3$, figura 2.9. O espectro de emissão tem o máximo a 1.5 μm e uma largura de 100 kHz. Os eléctrodos colocados na região de interacção do acoplador permitem um controlo electro-óptico da eficiência de acoplamento. Três dos outros eléctrodos são utilizados para variar o percurso óptico das cavidades individuais. O quarto eléctrodo permite modular a fase do feixe de saída. A cavidade composta entra em

ressonância para frequências que satisfaçam a condição de ressonância de modos de Fabry-Pérot das quatro cavidades individuais, simultaneamente. Este tipo de cavidade poderia ser utilizado para fabricar lasers integrados em $LiNbO_3$ com uma pequena largura espectral, dopando selectivamente, por difusão térmica, um dos braços do acoplador.

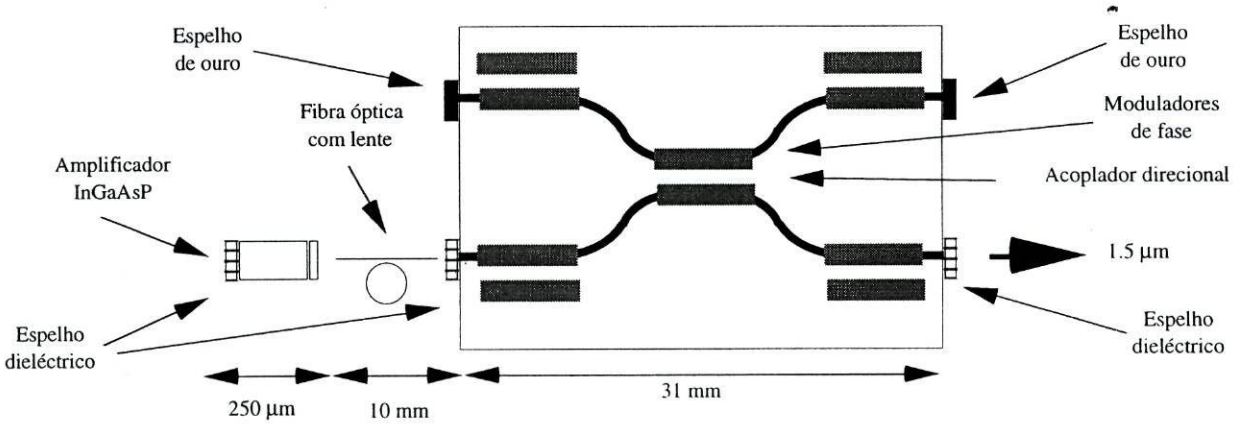


Figura 2.9: Laser híbrido com uma largura espectral de 100 kHz [113].

A emissão laser na região de 900 nm, em $Nd:LiNbO_3$ possibilita a realização de dispositivos a emitir radiação visível (azul), integrando num mesmo substrato duas funções: emissão laser e geração de segundo harmónico (SHG). Um sistema deste tipo foi realizado na geometria convencional de óptica não-guiada em cristais de Nd:YAG. A emissão a 473 nm (100 mW) e a 237 nm foi obtida por geração do segundo e do quarto harmónico de um feixe a 946 nm de um laser de Nd:YAG bombeado por um díodo laser de 2 W, utilizando um cristal de $KNbO_3$ [114]. Emissão de 50 mW a 473 nm, também por SHG de um laser de Nd:YAG [115], foi obtida utilizando o método de ajuste de fase por inversão periódica do sinal do coeficiente não-linear envolvido na interacção, "Quasi Phase Matching" (QPM) [116]. A técnica foi implementada num cristal de $LiNbO_3$ de 200 μm de espessura e 6 mm de comprimento, onde se formou uma estrutura de domínios invertidos com o período de 4.6 μm, por aplicação de uma tensão de 4.5 kV durante 300 ms, segundo um método idêntico ao descrito em [117]. Em guias de onda de Ti em substratos onde posteriormente se forma uma estrutura periódica de inversão de domínios idêntica à descrita [118] é possível a emissão de radiação azul, por SHG de radiação infra-vermelha usando o método QPM. É possível, ainda, a inversão de domínios, pelo processo referido, em substratos de $LiNbO_3$ dopados com iões de Nd por difusão térmica [119].

A emissão laser na região de 900 nm foi demonstrada recentemente num substrato de $LiNbO_3$ de 2 mm de comprimento, dopado com Nd por difusão térmica de um filme de 8 nm de espessura, difundido à temperatura de 1090 °C durante 240 h [120]. Com a cavidade formada por espelhos de 99 % de reflectividade e a bombagem dada por um laser de $Ti:Al_2O_3$, a emitir a 814 nm em regime pulsado, foi observada a emissão nos comprimentos de onda de 889, 902, 915 e 927 nm, correspondentes a transições para diferentes sub-níveis de Stark do nível $^4I_{13/2}$, com um limiar da ordem de 35 mW. Não foi medida, no entanto, a eficiência do dispositivo, dadas a instabilidade e pequena duração da emissão (≈1 s), causadas pelo efeito fotorefractivo,

apesar das amostras terem sido submetidas a um tratamento térmico para reduzir a sensibilidade a este efeito [121]. Os problemas principais destes lasers são a emissão parasita a 1.08 μm, caracterizada por um ganho maior que dificulta a emissão a ≈900 nm, e o efeito fotorefractivo. Este tipo de dispositivo é discutido em maior pormenor no capítulo 6.

2.3.2.2 - Dopagem com Er

Vários dispositivos baseados em guias de onda em $LiNbO_3$ dopado com iões de Er, a operar no comprimento de onda de 1.5 μm, foram desenvolvidos nos últimos anos [146]. Guias de onda monomodo, com pequenas perdas de propagação (0.3 $dBcm^{-1}$), foram fabricados por difusão de Ti em substratos dopados com iões de Er, quer homogeneamente [122], quer por implantação [123], tendo sido estudadas algumas propriedades espectroscópicas na região de 1.5 μm. Substratos "z-cut" foram implantados com iões de Er com a energia de 200 keV e concentração da ordem de 10^{16} cm^{-2}, e posteriormente tratados termicamente (a 1050 °C durante 45 h) para re-cristalizar o cristal e difundir os iões; os parâmetros de difusão usados foram derivados do estudo efectuado por Buchal et al [105]. Depois do tratamento térmico, o perfil de concentração torna-se gradual, caracterizado por uma profundidade de 1.8 μm (a 1/e do valor máximo) e por um valor à superfície de $6x10^{19}$ cm^{-3}. Foram fabricados guias por difusão de linhas de Ti, com 95 nm de espessura inicial, a 1060 °C durante 9 h. Utilizando um laser "colour centre" a emitir a 1.48 μm na bombagem e uma fonte de luz branca para o sinal, foram efectuadas medições de amplificação e obtido ganho a 1.53 μm, nas amostras dopadas por implantação. Medições de amplificação foram também efectuadas por Helmfrid et al [124] em amostras dopadas por implantação segundo um processo idêntico ao anterior. Após o tratamento térmico, o perfil de concentração nas amostras, medido por SIMS, tinha uma profundidade de 2.5 μm e um valor à superfície de $4.2x10^{19}$ cm^{-3}. Medições do tempo de vida em guias de Ti, com larguras de 6 a 12 μm, conduziram ao valor de 2.4±0.2 ms; nas medições de amplificação foi utilizado na bombagem um laser de InGaAs a emitir a 1.48 μm. Foi medida a diminuição máxima de absorção de 0.75 dB para 4.8 mW de potência transmitida, num guia de 12 μm de largura e 2 cm de comprimento.

A técnica da implantação de iões é útil na dopagem com iões de terras-raras de uma grande variedade de materiais, cristalinos ou não, dado que o perfil de concentração pode ser ajustado aos modos dos guias. A implantação de iões de Er em $LiNbO_3$ foi estudada por Fleuster et al [125, 126, 127], tendo sido demonstrado teoricamente que a potência de bombagem limiar deve ser menor neste tipo de substratos do que em cristais dopados por difusão térmica. Os autores verificaram não existir "quenching" para concentrações até $\approx 10^{20}$ cm^{-2}. No entanto, não foram ainda demonstrados amplificadores eficientes fabricados em substratos dopados por esta técnica. Todavia, foi medido o ganho de 2.3 dB a 1.48 μm para 9 mW de potência acoplada, em guias fabricados em filmes de safira (Al_2O_3) depositados em Si_2O, nos quais os iões de Er foram introduzidos por implantação, o que mostra que em alguns materiais é possível utilizar esta

técnica para realizar dispositivos activos [128].

A generalidade dos dispositivos dopados com Er baseiam-se na fabricação por difusão térmica. O primeiro laser a emitir a 1.53 μm em contínuo foi realizado em 1991 por Brinkmann et al [129] . Um filme de Er, de 10.7 nm, foi depositado por feixe de electrões e difundido a 1060 °C durante 80 h, tendo os autores calculado que o perfil de concentração deveria ser gaussiano, com a profundidade de 5 μm e a concentração à superfície de $9x10^{18}$ cm^{-3}. O tempo de vida do nível laser superior foi medido e encontrado um valor idêntico ao de cristais dopados durante o crescimento, 2.6 ms. Nestes substratos foram fabricados guias de Ti em canal, depositados espelhos (um dieléctrico, com reflectividade maior do que 90 %; o outro, um espelho de Au). O espectro de emissão tinha o máximo a 1532 nm e a largura de 0.3 nm, com bombagem por um laser "colour centre" a emitir a 1477 nm. Foram medidos o limiar de 8 mW de potência de bombagem absorvida e a eficiência de 0.4 %, e observada fluorescência verde-avermelhada, devida a um processo de absorção a partir do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o nível $^4I_{9/2}$, e deste para o nível $^4H_{11/2}$.

Investigação teórica e experimental subsequente levou à optimização da cavidade, do perfil de concentração de Er e do ajuste deste aos modos do guia, o que conduziu à demonstração de vários amplificadores e lasers integrados neste sistema material [130, 131, 132, 133, 134, 135]. Foi apresentado recentemente um estudo teórico sobre a influência das características dos guias de Ti e do comprimento de onda de bombagem na eficiência da oscilação laser [136]. O processo de difusão foi caracterizado, tendo sido determinados os coeficientes de difusão e a solubilidade de iões de Er, em ambas as orientações cristalinas, usando as técnicas de SIMS e RBS. A optimização do processo permitiu a realização de guias com perdas menores do que 0.1 $dBcm^{-1}$ em ambas as polarizações. Os autores verificaram que o ajuste entre o perfil de concentração e o dos modos é optimizado para difusão a 1130 °C durante 100 h. A elevada temperatura de difusão não parece alterar os domínios ferroeléctricos, como acontece na difusão de Ti. A emissão laser foi demonstrada a 1563, 1576 e 1602 nm; foram medidos os ganhos de 14.7 dB numa amostra de 4.8 cm, em configuração de bombagem em dupla passagem, e de 13.8 dB numa amostra de 7 cm em configuração de passagem única. Um laser bastante eficiente foi fabricado em Er:$LiNbO_3$, optimizando a reflectividade dos espelhos [137], com um limiar de 20 mW de potência lançada a 1480 nm e a eficiência de 40 %.

Dos resultados experimentais publicados conclui-se que o ganho máximo que é possível obter em guias em $LiNbO_3$ é superior ao ganho em guias em sílica, respectivamente, $3.4x10^{-2}$ $dBcm^{-1}mW^{-1}$ e $2.1x10^{-3}$ $dBcm^{-1}mW^{-1}$ [4], devido, principalmente, ao facto da secção eficaz de emissão a 1.5 μm ser 3.5 vezes superior em $LiNbO_3$. No entanto, os amplificadores em $LiNbO_3$ estão limitados pelo máximo comprimento possível da cavidade. Contudo, a dopagem localizada dos substratos de $LiNbO_3$ pode melhorar a qualidade dos dispositivos e facilitar a integração monolítica de dispositivos activos e passivos.

Para além de lasers com cavidade de Fabry-Pérot e amplificadores, dispositivos mais

sofisticados realizados neste sistema material foram demonstrados pelo grupo da Universidade de Paderborn. Foi realizado, em substratos dopados por difusão, um dispositivo de filtragem de comprimento de onda e conversor de polarização com possibilidade da amplificação, baseado no efeito acusto-óptico [138]. O dispositivo incorpora um transdutor acústico interdigital unidireccional, fabricado a partir de um filme de Al com 500 nm de espessura, é um absorvedor da onda acústica que limita o comprimento de interacção dos modos ópticos e acústicos a 2 cm. O comprimento de onda de operação foi sintonizado em 1531 nm (com a finalidade de maximizar o ganho do dispositivo) por aplicação de uma onda acústica à frequência de 174.94 MHz, com uma potência eléctrica de 17 dBm. Para a potência de bombagem acoplada de 147 mW, a largura a meia altura do espectro de transmissão era de 2.4 nm, com uma supressão relativa dos máximos secundários de 9.7 dB. O dispositivo tem, assim, a função de filtro passa-banda, com o ganho máximo de 4.3 dB para 160 mW de potência acoplada. Implementando dois filtros no mesmo substrato, foi possível realizar um laser sintonizável [139], integrando um polarizador de modos TM, um conversor de modos TM-TE, um polarizador de modos TE e um conversor de modos TE-TM. A conversão de modos TM-TE-TM assegura que a variação de frequência introduzida na primeira conversão é compensada por uma segunda variação oposta na segunda conversão de polarização, para que nos modos que se propagam na cavidade não ocorram variações de frequência num percurso completo. A largura a meia altura do espectro de transmissão, nesta configuração em duplo filtro, foi reduzida a 1.7 nm, e a supressão dos máximos laterais aumentada para 15 dB. Foram depositados espelhos dieléctricos para formar a cavidade, caracterizada por um limiar de 110 mW a 1480 nm. Aplicando aos eléctrodos um sinal com a potência eléctrica de 28 dBm e frequência entre 171 e 176 MHz, foi obtida sintonização discreta numa região de 12 nm.

O mesmo grupo demonstrou, ainda, a operação "mode-locked" [140, 141]. Os dispositivos foram realizados em substratos "z-cut" dopados por difusão, nas extremidades dos quais foram depositados, alternadamente, filmes de SiO_2 e TiO_2, para formar os espelhos da cavidade; após a fabricação dos guias em Ti, a superfície foi coberta com um filme de SiO_2 para evitar a absorção dos modos TM nos eléctrodos metálicos do modulador de fase. O limiar de emissão a 1602 nm foi medido em 9 mW de potência incidente a 1480 nm; aplicando aos eléctrodos um sinal a 5.124 GHz, com a potência de 31.5 dBm, foi obtido "mode-locking" no quarto harmónico da frequência de separação dos modos axiais da cavidade. No entanto, o dispositivo revelou-se mais estável quando operado no terceiro harmónico (3.843 GHz), dado que os eléctrodos foram optimizados para esta frequência, conseguindo-se, assim, impulsos de 3.8 ps de largura. Um dispositivo análogo foi operado como analisador de espectros óptico integrado [142].

Em [143, 144] foi demonstrada a emissão laser com a potência máxima de 3.3 mW a 1561 nm, com o limiar de 40 mW de potência incidente a 1484 nm, numa configuração constituida por uma região dopada de 38.6 mm de extensão e por uma rede reflectora de Bragg

de 16 mm de comprimento e 352.4 nm de período, implementada na região não-dopada; na extremidade oposta à rede de difracção, foi depositado um espelho dicroico com 90 % de reflectividade; a reflectividade da rede era de 60 % a 1561 nm, com a largura a meia altura de 0.19 nm. O laser emitiu em um ou dois modos longitudinais, separados de 3.6 GHz. Um dispositivo deste tipo foi ainda realizado, integrando também um modulador de amplitude numa geomeria de Mach-Zehnder [145]. Com excitação por um laser semicondutor, os autores verificaram que emitia num só modo longitudinal, com o limiar de 55 mW e a eficiência de 0.7 %. Usando o coeficiente electro-óptico r_{31}, a comutação do modulador era feita por um sinal de 20 V, valor que poderia ser diminuido se fosse utilizado o coeficiente r_{33}. Recentemente foi demonstrada a emissão a 1.5 μm num só modo longitudinal, com a largura de 8 kHz a meia altura, num dispositivo onde foi fabricado, numa das extremidades, um reflector de Bragg com 346 nm de período, e na extremidade oposta se depositou um espelho dicroico [146].

A maior eficiência da bombagem de lasers e amplificadores em fibra a 980 nm, comparada com a bombagem a 1480 nm, foi demonstrada [6]; em dispositivos integrados em vidros, a bombagem a 980 nm é também mais eficiente. Uma desvantagem da bombagem de amplificadores e lasers a 1.48 μm reside nas bandas de absorção e de emissão na região de 1.5 μm estarem sobrepostas, sendo o estado excitado parcialmente despopulado pela radiação de bombagem; assim, inversão de população completa não pode ser atingida nesta situação. Em $LiNbO_3$, o efeito fotorefractivo, devido não só à radiação de bombagem a um comprimento de onda relativamente pequeno, mas também à fluorescência na região visível do espectro, resultante da absorção a partir do estado excitado $^4I_{11/2}$, pode dificultar a realização de dispositivos excitados neste comprimento de onda. A redução do ganho devida ao efeito fotorefractivo é evidente na demonstração de amplificação em guias de Ti em Er:$LiNbO_3$, bombeados a 980 nm [147]. Uma comparação teórica entre as características de amplificadores bombeados a 980 e a 1480 nm encontra-se em [148].

Foi medido o ganho de 2.7 dB a 1532 nm, para uma potência de bombagem acoplada ao guia de 80 mW a 980 nm, num guia de 1.7 cm [147], ocorrendo intensa fluorescência verde. As dimensões dos guias (6 a 9 μm de largura), a espessura do filme de Ti (80 nm) e os parâmetros de difusão conduzem, provavelmente, a uma optimização do ganho para este tipo de bombagem, que se traduz por um bom ajuste entre os modos de bombagem e o modo do sinal. Um laser a emitir a 1531 nm, excitado a 980 nm, foi realizado recentemente [149], fabricado num substrato "x-cut" dopado por difusão, em propagação segundo o eixo z (para minimizar o efeito fotorefractivo). A re-alimentação da cavidade foi dada por um espelho com reflectividade de 99 % a 1531 nm e pela reflexão de Fresnel na outra extremidade; o dispositivo emitiu 1.2 mW a 1531 nm, para uma potência absorvida de 25 mW a 980 nm.

2.3.2.3 - Dopagem com outras terras-raras

O interesse da co-dopagem Er/Yb reside, como foi referido anteriormente, na eventual

transferência de energia do nível $^2F_{5/2}$ dos iões Yb^{3+} para o nível de energia $^4I_{11/2}$ dos iões Er^{3+}, melhorando a eficiência da absorção a 980 nm. Algumas propriedades espectroscópicas de $LiNbO_3$ dopado homogeneamente com Er e Yb foram descritas recentemente [150]; a presença deste ião aumenta a população do nível $^4I_{13/2}$ dos iões de Er (nível laser superior) em relação a amostras fabricadas em substratos dopados apenas com Er e excitados em idênticas condições, por um factor de ≈5.5 para a bombagem com polarização π, e de ≈2.5 para a polarização σ. Foi medida uma eficiência da transferência de energia de 56 %, valor relativamente pequeno, todavia acompanhado por um significativo aumento na eficiência de absorção. É também importante o facto da banda de absorção de Yb na região de 980 nm ter uma largura da ordem de 20 nm, valor maior do que o da banda de absorção de Er (≈3 nm), aumentando assim a tolerância na escolha da fonte de bombagem. É de esperar, num futuro próximo, a realização de amplificadores e lasers baseados neste sistema material, excitados a 980 nm. Note-se que, dado ser este um sistema de 3 níveis, os dispositivos deverão ser fabricados em substratos dopados por difusão térmica, o que requer a prévia caracterização do processo de difusão de Yb em $LiNbO_3$, ainda não estudado.

Foi obtida emissão laser na região de 1 μm em substratos dopados com Yb por difusão térmica [151]. Um filme metálico de Yb de 35 nm de espessura foi depositado num substrato "x-cut", posteriormente difundido a 1100 °C durante 255 h, após o que foram fabricados guias de Ti. Usando os coeficientes de difusão de Er, os autores estimaram a concentração média de $\approx 10^{20}$ cm^{-3}. Com bombagem a 956 nm, foi medido o limiar de emissão de 15 mW numa amostra de 14 mm; a eficiência não pôde ser avaliada devido à instabilidade da emissão (observada a 1008, 1030 e 1060 nm), causada pelo efeito fotorefractivo.

A emissão na região de 1.8 μm em cristais de $Tm:LiNbO_3$, à temperatura de 77 K, foi demonstrada em 1969 [152]. Foi recentemente demonstrada a emissão laser a 1.81 e 1.85 μm, em dispositivos integrados dopados com iões de Tm por difusão térmica de um filme metálico de 40 nm de espessura, a 1210 °C durante 255 h [153, 154]. Dado este processo de difusão não estar caracterizado, a concentração média da amostra foi estimada por comparação da absorção de uma amostra dopada por difusão com a absorção de uma amostra dopada homogeneamente com uma concentração conhecida, como sendo $\approx 2.4 \times 10^{20}$ cm^{-3}. A bombagem foi efectuada a 0.8 μm, correspondendo à excitação dos iões do nível fundamental $^3H_6$ para o nível $^3H_4$. Foi medido para tempo de vida do nível laser superior, $^3F_4$, o valor de 2.7 ms, análogo ao medido em cristais dopados homogeneamente [155, 156]. Num guia de Ti com 6 mm de comprimento e 14 μm de largura, com espelhos de 99.9 % de reflectividade a formar a cavidade, resultou o limiar de emissão de 42 mW de potência acoplada a 792 nm e a eficiência de 1 %. Foi observada a estabilidade da emissão, sem sinais de efeito fotorefractivo.

Os iões de Pr são interessantes como activadores de alguns materiais hospedeiros, dada a relativa complexidade dos espectros de absorção e de fluorescência. A emissão laser baseada nestes iões foi demonstrada em fibras ópticas [175]. Algumas das propriedades espectroscópicas

de cristais de $LiNbO_3$ dopados com iões de Pr foram descritas [157], tendo sido medidos os espectros de absorção e de fluorescência, a partir dos quais foi construido um diagrama de níveis de energia de iões Pr^{3+} nesta matriz. Os espectros apresentam diferenças importantes em relação a outros hospedeiros: a secção eficaz de emissão e o tempo de vida (0.45 μs) do nível metaestável $^3P_0$ são menores do que em outros hospedeiros; a fluorescência mais intensa ocorre a ≅600 nm, devido à transição do nível $^1D_2$ para o nível fundamental $^3H_4$. A perspectiva do nível $^1D_2$ poder funcionar como nível laser superior não é boa, dado o pequeno tempo de vida, 33 μs, a possibilidade de decaimento não-radiativo e o decaimento por interacção ião-ião, para concentrações superiores a 0.1 mol%.

2.3.3 - Amplificadores e lasers integrados noutros hospedeiros

Amplificadores ópticos e lasers em substratos planares foram realizados noutros cristais, tais como $LiTaO_3$, YAG, GGG e YAP.

O $LiTaO_3$ é um material interessante para a realização de dispositivos integrados dado existirem tecnologias de fabricação de guias de onda bem estabelecidas, similares às utilizadas em $LiNbO_3$, possuindo em relação a este a vantagem de apresentar um maior limiar de danificação óptica. Foi demonstrada a emissão a 1092 nm em substrados de $LiTaO_3$ dopados com iões de Nd por difusão térmica de um filme metálico, onde se fabricaram guias de Ti [158]. Um filme metálico de Nd foi depositado em amostras "z-cut" e difundido a 1400 °C durante 120 h; na superfície foram fabricados guias por difusão de Ti (com a espessura inicial de 100 nm e largura de 8 a 15 μm), a 1500 °C durante 2 h. Em amostras de 20 mm e com a bombagem a 750 nm, os autores mediram o limiar de emissão de 100 mW e a eficiência de 0.1 % com a cavidade formada por espelhos de 99.6 % de reflectividade a 1.09 μm. A oscilação foi também demonstrada em substratos dopados homogeneamente, onde se fabricaram guias por permuta de protões [159], sendo referidos o limiar de 42 mW e a eficiência de 27 % para bombagem a 816 nm e espelhos de 99 e 70 % de reflectividade. Os autores concluiram que o desempenho destes dispositivos é degradado pela qualidade dos substratos e dos guias, possuindo, em geral, piores características do que os lasers fabricados em $LiNbO_3$. Todavia, resultados mais recentes [160] mostram que, optimizando as características dos guias, é possível fabricar lasers em Nd:$LiTaO_3$ com qualidade análoga à dos lasers em Nd:$LiNbO_3$, tendo sido medidos o limiar de 2.9 mW de potência absorvida e a eficiência de 30 %.

A primeira demonstração de emissão laser em guias de onda fabricados por implantação de iões foi realizada em cristais de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) dopados com iões de Nd [161]. Nestes substratos foi implantada uma dose de $7x10^{16}$ cm^{-2} de iões H^+ com a energia de 8 MeV, obtendo-se um guia planar com o coeficiente de atenuação de 1.5 $dBcm^{-1}$ para o comprimento de onda de emissão, 1.06 μm. Formando a cavidade com espelhos de 99 e 99.7 % de reflectividade, foi medido o limiar de 50 mW de potência lançada a 590 nm e a eficiência de 1.7 % numa amostra de 10 mm de comprimento. A realização de lasers baseados em guias

fabricados por implantação de iões requer a optimização desta técnica. Em [2.162] foram estudados o perfil de índice de refracção e as perdas de propagação em função da dose de iões H^+ e respectiva energia, e das temperaturas da implantação e do tratamento térmico subsequente; tal permitiu a optimização de lasers fabricados em substratos de YAG dopado com Nd, onde se formaram guias planares e em canal [163]. Em dispositivos baseados em guias em canal, a potência limiar diminuiu para o valor de 7 mW de potência absorvida, numa amostra de 4 mm.

Foi demonstrada a emissão a 946 nm num guia planar constituido por um filme fino de YAG dopado com iões de Nd, fabricado por crescimento epitaxial em fase líquida (LPE) num substrato de YAG puro [164]. Sobre esta estrutura foi formado um segundo filme de YAG, que constituiu o superestrato. O aumento de índice necessário para obter guiagem pode ser dado pelos próprios iões de Nd; no entanto, esse aumento é insuficiente para formar guias quando a espessura do filme é da ordem de alguns micrometros (10^{-4} para uma concentração de 1 % de iões de Nd). Para aumentar o índice de refracção dos filmes, foi introduzido 12 % de iões de Ga e, ainda, 35 % de iões de Lu para compensar a diferença de dimensões entre os iões de Al e de Ga, que causa tensões na rede cristalina. Foram obtidas, assim, variações de índice de 1.4×10^{-2}. O limiar de emissão medido foi de apenas 1.2 mW de potência absorvida a 588 nm, numa amostra de 0.95 mm de comprimento, com espelhos de 95 % de reflectividade a formar a cavidade. O pequeno limiar é devido, entre outros factores, às pequenas perdas de propagação dos guias, 0.1 a 0.2 $dBcm^{-1}$.

A emissão a 1.03 μm foi demonstrada em cristais de YAG dopado com Yb [165]. A dopagem com iões de Yb tem algumas vantagens em relação à dopagem com iões de Nd pois os iões de Yb não absorvem a partir do estado excitado e não ocorre transferência de energia entre iões. A banda de absorção do Yb é razoavelmente larga, o que introduz uma certa liberdade na escolha do comprimento de onda de bombagem. Saliente-se, no entanto, que sendo este um sistema de 3 níveis, poderão existir problemas de re-absorção de sinal em regiões não bombeadas até à transparência, que conduzem a um eventual aumento do limiar de emissão; este problema torna atractiva a realização de lasers integrados. Em [166] descreve-se um laser em Yb:YAG onde se fabricou um guia de onda planar pela técnica da implantação de iões de H^+, com uma concentração de 3×10^{16} cm^{-2} e a energia de 2.65 MeV. Numa amostra de 1.65 mm de comprimento e com a cavidade formada por espelhos de 83 % de reflectividade a 1.03 μm, os autores observaram emissão a 1.03 μm com um limiar de 75 mW de potência absorvida e a eficiência de 19 %, para bombagem a 941 nm.

Em [167] foi demonstrada a emissão a 1.03 μm numa estrutura planar constituida por um filme epitaxial de YAG dopado com Yb, sobre um substrato de YAG não dopado, pela técnica LPE. Iões de Lu e um excesso de iões de Ga foram introduzidos na mistura a partir da qual foi formado o filme para aumentar o índice de refracção. Sobre esta estrutura foi depositado um segundo filme de YAG puro, para formar o superestrato, do que resultaram modos simétricos; a espessura da região activa era 14 μm. Numa amostra de 1.6 mm de comprimento, e com a

cavidade formada por espelhos de 97 % de reflectividade a 1.03 μm, os autores mediram o limiar de 60 mW de potência absorvida e a eficiência de 30 %. Este dispositivo tem, assim, características melhores do que o laser fabricado em YAG dopado homogeneamente. Saliente-se que ambos os dispositivos são baseados em guias planares; no entanto, a técnica de implantação permite fabricar guias com confinamento lateral, pelo que será possível optimizar as características da emissão neste sistema material.

Outros óxidos cristalinos em que foi demonstrada a emissão laser numa geometria planar são $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) e $YAlO_3$ (YAP). Num substrato de GGG de 2.5 mm de comprimento, dopado homogeneamente com iões de Nd, foi realizado um laser baseado num guia planar com ≈5 μm de espessura, fabricado por implantação de iões H^+ [168]. A emissão foi observada a 1.06 μm, com o limiar de 8 mW de potência absorvida a 805 nm e 30 % de eficiência. Para um dispositivo baseado num guia planar a potência limiar é já relativamente pequena, pelo que é de esperar que dispositivos baseados em guias em canal formados por implantação possuam características bastante interessantes. Foram demonstrados guias planares constituidos por um filme de GGG depositado por ablação laser em substratos de YAG [169]. Esta técnica de deposição proporciona uma alternativa à formação de guias planares por implantação, evitando-se assim as relativamente elevadas perdas inerentes a esta técnica.

Em cristais de Nd:YAP, a emissão foi obtida a 1073 e 1080 nm [170]. Tal como em YAG e em GGG, guias planares foram formados por implantação de iões, tendo sido observada a emissão numa amostra com apenas 0.66 mm de comprimento. O elevado limiar de emissão de 50 mW de potência absorvida a 590 nm é, segundo os autores, devido às perdas do guia serem grandes, 15 $dBcm^{-1}$.

Cristais como YAG e GGG são interessantes para a realização de lasers integrados. Todavia, a tecnologia de formação de guias de onda nestes materiais recorre, conforme referido acima, a equipamentos sofisticados e dispendiosos, e os guias assim fabricados apresentarem, geralmente, características piores do que os guias em $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ e vidros.

2.4 - Modelização de amplificadores ópticos e lasers integrados

Os amplificadores ópticos e lasers integrados, tal como os amplificadores e lasers em fibra óptica, são sistemas que combinam as propriedades de guias de onda (em geral monomodo) e de materiais dopados (homogeneamente ou não) com elementos activos (tipicamente terras-raras). As propriedades físicas básicas dos guias de onda [171], dos materiais [172] e, em particular, dos materiais activos [173] e da amplificação óptica e emissão laser [174] são bem conhecidas. A combinação destas propriedades num dispositivo integrado apresenta características específicas, cuja análise requer o desenvolvimento de modelos apropriados.

Foram desenvolvidos modelos relativamente complexos de amplificadores e lasers em fibra óptica [6, 175]. Diferenças importantes entre dispositivos em fibra e planares conduzem à necessidade do desenvolvimento de modelos específicos para simular mais correctamente o

funcionamento dos últimos, baseados, todavia, nos aplicáveis aos dispositivos em fibra. Das diferenças mais importantes entre estes dispositivos, responsáveis pela introdução de modificações nos modelos, salienta-se as propriedades espectroscópicas dos materiais e as características dos guias em substratos planares que têm, em geral, modos com simetria que exige a utilização de descrições mais complexas. Outras diferenças importantes são: o tipo de perfil de índice de refracção e de dopante (os guias planares apresentam, frequentemente, perfis graduais, obtidos por difusão); a concentração do elemento activo (normalmente mais elevada em dispositivos planares, podendo ser responsável por fenómenos de transferência de energia); e as maiores perdas de propagação nos dispositivos planares, que devem ser tidas em conta.

Os elementos activos introduzidos nos materiais hospedeiros têm, geralmente, uma estrutura complexa de níveis constituídos por vários sub-níveis. No entanto, a análise do comportamento da generalidade dos sistemas materiais pode ser simplificada tendo em conta apenas transições entre 3 ou 4 níveis de energia; em determinadas situações, o problema pode ser ainda mais simplificado, considerando apenas transições entre 2 níveis. A estrutura discreta dos níveis é tida em conta, todavia, quando se considera a dependência espectral das secções eficazes de transição entre níveis.

Os casos mais simples estão ilustrados na figura 2.10, para sistemas de 4 e 3 níveis, respectivamente. Considera-se a absorção da radiação de bombagem (R_a) a partir do estado fundamental 1 (GSA), que induz a transição para o nível de maior energia; este é despopulado através de transições espontâneas rápidas (A_{43} ou A_{32}, respectivamente), radiativas ou não-radiativas, para o nível metaestável (3 ou 2, respectivamente). A radiação de sinal é amplificada por emissão estimulada (w_e) de fotões devida a transições para o nível inferior. Consideram-se também as transições espontâneas (A_{32} ou A_{21}, respectivamente), radiativas ou não-radiativas, do nível metaestável para o nível inferior. No caso dos sistemas de 4 níveis, há que ter em conta a transição espontânea rápida A_{21}, do nível 2 para o nível 1; a população do nível 2 é pequena, pelo que se considera desprezável a re-absorção do sinal. Por outro lado, em sistemas de 3 níveis, como a população do nível 1 pode ser significativa, há que ter em conta a re-absorção do sinal (w_a). Em sistemas de 4 níveis, se as transições espontâneas 4→3 e 2→1 forem muito rápidas, o problema pode ser simplificado considerando-se apenas transições entre dois níveis. Da mesma maneira, em sistemas de 3 níveis, se a transição espontânea 3→2 for rápida, a população do nível 3 é pequena o problema resume-se, também, à análise de um sistema de 2 níveis.

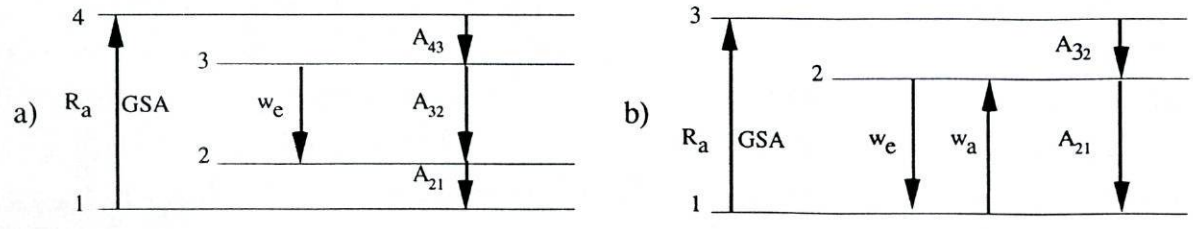


Figura 2.10: Diagramas de níveis de energia simplificados e transições para sistemas de: a) 4 níveis, b) 3 níveis.

Em determinados sistemas materiais, uma análise mais completa do processo de amplificação óptica requer que se considerem outros níveis de energia e outras transições, figura 2.11. Esse é o caso quando existe absorção da radiação da bombagem, do sinal ou de ambas, a partir de um estado excitado (ESA, representado pelas setas a tracejado), o que deteriora a qualidade dos dispositivos. A absorção da radiação da bombagem por ESA diminui a eficiência da bombagem, contribuindo para a diminuição da inversão de população (e, portanto, para a diminuição do ganho e para o aumento do limiar de ganho); ESA no comprimento de onda do sinal diminui directamente o ganho do dispositivo.

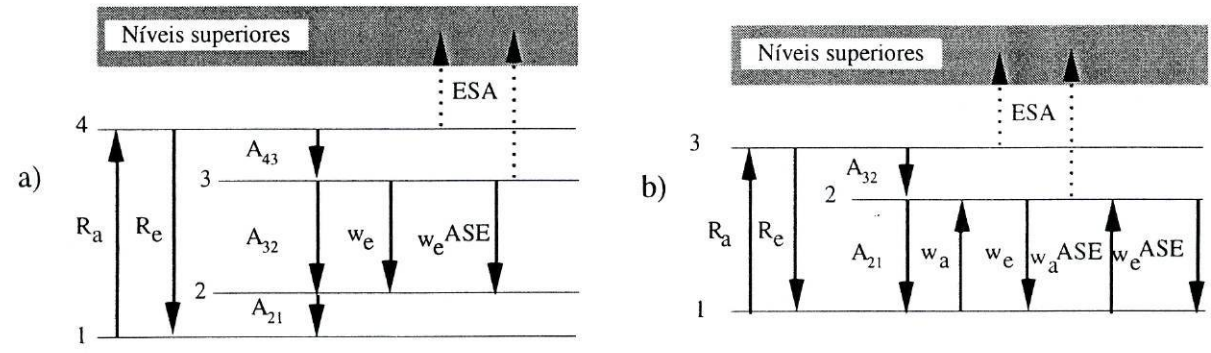


Figura 2.11: Diagramas de níveis de energia e transições incluindo ESA e ASE para sistemas de: a) 4 níveis, b) 3 níveis.

Para além da emissão estimulada no comprimento de onda de sinal é necessário ter em conta, por vezes, a emissão estimulada no comprimento de onda da bombagem (R_e) que contribui, também, para a despopulação do nível metaestável com a correspondente diminuição do ganho; esta situação ocorre quando o comprimento de onda de bombagem está contido no espectro de ganho do material.

A emissão radiativa devida às transições espontâneas (3→2 ou 2→1, respectivamente) pode, tal como a radiação do sinal, ser amplificada por emissão estimulada (w_e^{ASE}) sendo, nos sistemas de 3 níveis, parcialmente re-absorvida (w_a^{ASE}) [176]. A análise da amplificação da emissão espontânea é importante quando a respectiva potência se torna da mesma ordem de grandeza da potência do sinal amplificado, degradando a relação sinal-ruído.

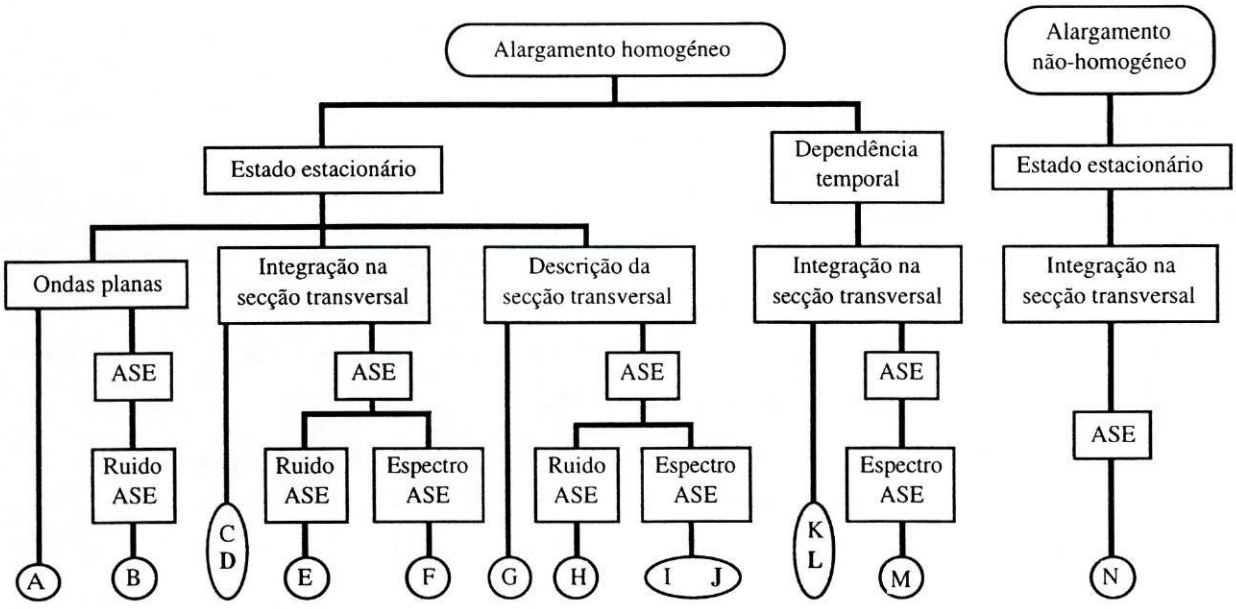
O comprimento dos guias de onda planares está limitado, tipicamente, a alguns centímetros, e as perdas de propagação são relativamente elevadas; para obter ganho, a concentração dos elementos activos deverá ser maior neste tipo de dispositivo do que em dispositivos em fibra. Em ambos os tipos de dispositivos [177, 178], concentrações de dopagem elevadas conduzem a interacção entre iões, prejudicial para o seu funcionamento. Por exemplo, a transferência de energia entre dois iões, inicialmente no estado excitado, pode resultar na transição de um dos iões para um nível superior e na consequente relaxação do outro para níveis inferiores ("up-conversion"), com diminuição da eficiência da bombagem e redução do ganho. Um outro tipo de interacção entre iões pode ocorrer, no qual um ião excitado transfere parte da sua energia para outro, inicialmente no estado fundamental, decaindo ambos em seguida para o

estado fundamental ("cross-relaxation").

2.4.1 - Modelos de funcionamento

Uma grande variedade de modelos foi desenvolvida nos últimos anos, a maior parte deles no contexto dos amplificadores em fibra, baseiados nas equações de evolução temporal de ocupação dos níveis e nas equações de propagação longitudinal da radiação de bombagem e de sinal. Esses modelos diferem em grau de complexidade; a figura 2.12 ilustra, de forma resumida, os vários modelos desenvolvidos e o seu grau de complexidade relativa.

Num dispositivo integrado, a radiação de bombagem e de sinal propagam-se num guia de onda com perfis de índice de refracção (na frequência de bombagem e na de sinal) complexos, geralmente graduais e eventualmente anisotrópicos. No caso da bombagem, trata-se da propagação modal num guia com absorção; o perfil transversal de índice complexo resulta das técnicas utilizadas na fabricação do guia passivo e na dopagem do meio activo. A amplitude do modo de bombagem decai na propagação, donde resulta uma diminuição longitudinal da inversão de população e, logo, do ganho ao longo do dispositivo. No caso do sinal, a propagação ocorre num guia com perfil transversal de índice de refracção complexo resultante da técnica de fabricação do guia passivo, bem como do perfil de ganho/perda derivado da inversão de população devida à propagação da bombagem (e que é variante longitudinalmente).



Os modelos D, J e L correspondem a dispositivos planares

A. [179], B. [180], C. [181, 182, 183], D. [207, 208], E. [2, 184, 201], F. [185, 204, 205], G. [187, 188], H. [2], I. [189], J. [206], K. [190], L. [191, 200], M. [192], N. [193]

Figura 2.12: Ilustração que resume a relação entre vários modelos de amplificadores (ideia extraída de [2]).

Em materiais com uma estrutura ordenada, tal como cristais perfeitos, os iões activos ocupariam eventualmente as mesmas posições na matriz sendo, assim, todos eles afectados da mesma maneira pelo campo eléctrico gerado pela rede envolvente; o resultado é que o conjunto dos iões possui as mesmas propriedades espectrais que cada um dos iões individuais e o

alargamento das transições é dito homogéneo. Na realidade, os materiais cristalinos possuem defeitos, deslocações e impurezas, e os materiais vítreos uma estrutura amorfa; cada ião estará, assim, sujeito a campos eléctricos diferentes, introduzindo-se uma componente aleatória no efeito de Stark, o que conduz a flutuações na energia dos sub-níveis e, consequentemente, nas características das transições dipolares eléctricas; daí resultam espectros com alargamento não-homogéneo [6]. Assumindo que o alargamento das transições é não-homogéneo, a modelização da amplificação óptica e da emissão laser é uma tarefa bastante complexa; um modelo que parte de tal princípio é apresentado no capítulo 1 de [6], desenvolvido no âmbito de dispositivos em fibra dopada com iões de Er. Todavia, a comparação dos resultados experimentais com as previsões dos modelos baseados na hipótese de alargamento homogéneo é muito razoável, para uma grande quantidade de materiais [6], justificando a aplicação de modelos baseados na hipótese de alargamento homogéneo. Este grupo de modelos divide-se entre aqueles que consideram o sistema em estado estacionário e os que contemplam variações no tempo.

O primeiro trabalho publicado descrevia a bombagem e o sinal como ondas planas e não tinha em consideração ASE [179]; um outo modelo, também baseado em ondas planas, incluiu ASE sem, no entanto, considerar a sua dependência espectral, substituindo-a por uma banda de ruído equivalente [180]. Estes modelos foram importantes por forneceram expressões simples que permitem avaliar intuitivamente o comportamento dos dispositivos, servindo de ponto de partida para modelos mais complexos.

Foram desenvolvidos modelos que têm em conta as distribuições transversais de intensidade da bombagem e do sinal e o perfil de concentração do elemento activo, quer no âmbito dos amplificadores em fibra [181, 182, 183], quer no contexto de dispositivos planares [207, 208], sem, no entanto, terem em conta ASE. Um modelo que inclui não só os modos fundamentais da bombagem e do sinal mas considera, também, a possibilidade de existirem modos de bombagem de ordem mais elevada, é apresentado em [2]; este modelo não considera a dependência espectral de ASE, incluindo o seu efeito pela introdução de uma banda efectiva de ruído equivalente, tal como nos trabalhos apresentados em [184, 201]. Estes modelos analisam, de forma simplificada, a influência do ajuste entre os perfis de intensidade, dos modos de bombagem e de sinal, ao perfil de concentração do elemento activo, através de uma integração na secção transversal do guia. Tal análise é importante na optimização dos parâmetros dos guias e da distribuição do elemento activo.

A modelização de ASE é importante para calcular o ruído do amplificador e a saturação do ganho causada por ASE [6]. Uma modelização realista consiste em incluir a dependência espectral de ASE, que varia com a configuração do amplificador e com a potência de bombagem [2], foi apresentada pela primeira vez por Desurvire et al [185, 204, 205]; neste trabalho assumiu-se que o alargamento homogéneo das transições entre os níveis é dominante. Com base neste modelo foi desenvolvido um outro, aplicado a amplificadores em $LiNbO_3$, que inclui o facto da emissão espontânea ser polarizada [18].

Os modelos que efectuam integrações na secção transversal, o que corresponde a ter em conta apenas a média correspondente da intensidade dos modos e da inversão de população, introduzem importantes simplificações no cálculo. Para calcular a potência do sinal na saída do amplificador, esta é uma aproximação razoável; no entanto, para calcular a dimensão do respectivo modo, são necessários modelos mais complexos. Em tais modelos o perfil de inversão de população em cada secção deve ser calculado a partir dos perfis de intensidade da bombagem e do sinal nessa secção, que são utilizados para calcular os perfis de ganho do sinal e de absorção da bombagem. A partir desses perfis, calculam-se os perfis de intensidade da bombagem e do sinal da próxima secção que, por sua vez, vão determinar o perfil de inversão de população nessa secção. O cálculo dos perfis de intensidade em cada nova secção pode ser baseado no método BPM [186], no qual se introduz um perfil de índice de refracção complexo, cuja parte real é o perfil de índice de refracção da estrutura passiva e em que a parte imaginária é o perfil local de ganho ou de absorção do meio activo.

Foram desenvolvidos modelos que têm em consideração a distribuição transversal dos modos e do elemento activo não sendo, no entanto, incluido ASE [187, 188]. Um modelo que inclui ASE através de uma banda efectiva de ruído equivalente, é descrito em [2], podendo ser encontrado em [189] um modelo que inclui a dependência espectral de ASE. Na área dos dispositivos planares foi desenvolvido um modelo que inclui a dependência espectral de ASE e que calcula o perfil dos modos através de um método vectorial em elementos finitos [206].

Alguns modelos incluem variações temporais da bombagem ou do sinal, o que foi incentivado por potenciais problemas em sistemas de comunicação óptica, nos quais pode existir amplificação óptica simultânea de vários canais modulados no tempo. De entre os efeitos considerados salienta-se as flutuações de ganho devidas à modulação de amplitude dos sinais ("saturation induced crosstalk"), e a modulação do ganho à frequência de batimento de dois sinais com pequena separação espectral ("intermodulation distortion"). Noutras aplicações, tais como a modulação da bombagem e a comutação do sinal, a modelização das variações temporais do ganho são importantes [2]. De entre este tipo de modelos, nomeiam-se os que não têm em consideração ASE e efectuam a integração na secção transversal do guia, em dispositivos em fibra [190] e em dispositivos planares [191, 200], e aqueles que efectuam a integração na secção transversal do guia e têm em conta a dependência espectral de ASE [192].

Foram ainda desenvolvidos modelos que têm em consideração a não-homogeneidade do alargamento das transições [193], e outros que incluem as interacções ião-ião referidas anteriormente, no âmbito dos dispositivos em fibra [6, 194, 175], e no contexto de amplificadores integrados realizados em sílica dopada com iões de Er [195, 196, 197, 198] e em Y_2O_3 dopado com iões de Er [199].

2.4.2 - Amplificação em sistemas de 3 níveis

Para analisar a amplificação de sinal por emissão estimulada em sistemas de 3 níveis como,

por exemplo, nas regiões de 1.5 μm ou 0.9 μm em $LiNbO_3$ dopado com iões de Er ou iões de Nd, respectivamente, considera-se o diagrama geral de níveis de energia (desprezando os sub-níveis de Stark) e as transições associadas que se apresenta na figura 2.11 b).

As figuras 2.13 e 2.14 ilustram a correspondência entre os níveis do diagrama geral da figura 2.11 b) e os níveis de energia dos iões de Er e de Nd, respectivamente. O nível 1 corresponde ao nível fundamental $^4I_{15/2}$ dos iões de Er ou ao $^4I_{9/2}$ dos iões de Nd.

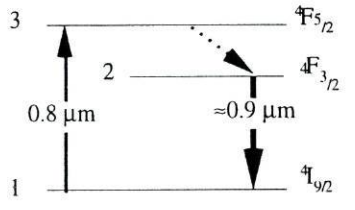


Figura 2.13: Diagramas de níveis de energia para Nd:$LiNbO_3$.

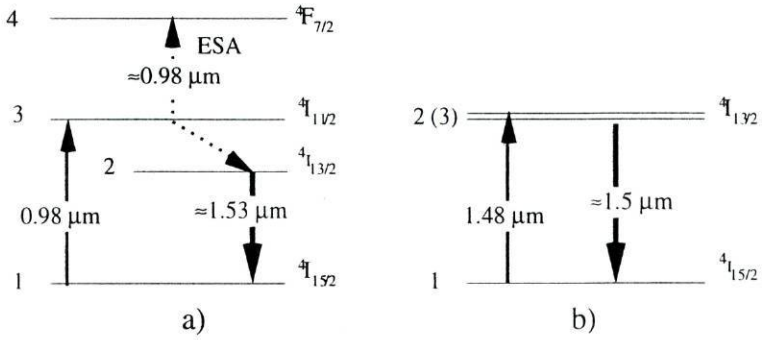


Figura 2.14: Diagramas de níveis de energia para Er:$LiNbO_3$ com bombagem a: a) 0.98 μm, b) 1.48 μm.

No caso da amplificação a 0.9 μm em Nd:$LiNbO_3$, representado na figura 2.13, o nível 2 é o nível metaestável $^4F_{3/2}$ e o nível 3 é o nível de bombagem $^4F_{5/2}$. Para este sistema material são desprezáveis fenómenos de absorção a partir de um estado excitado nos comprimentos de onda da bombagem e do sinal [17, 200], pelo que não se consideram transições ascendentes a partir dos níveis 2 ou 3. No caso da amplificação a 1.5 μm em Er:$LiNbO_3$ quando o sistema é excitado a 0.98 μm, figura 2.14 a), o nível de bombagem 3 é o nível $^4I_{11/2}$ e o nível 2 é o nível metaestável $^4I_{13/2}$. Para este comprimento de onda de bombagem deve ser considerado um fenómeno de ESA [147, 148]; nesse caso deverá ser incluido um quarto nível excitado (nível $^4F_{7/2}$), com uma diferença de energia para o nível 3 aproximadamente igual à energia de um fotão de bombagem. Quando o sistema é excitado a 1.48 μm, caso esquematizado na figura 2.14 b), os níveis 2 e 3 são sub-níveis de Stark do nível $^4I_{13/2}$; nesse caso podem ser desprezados fenómenos de ESA [17, 18]. Este comprimento de onda de bombagem está contido no espectro de fluorescência; assim, pode ser assumido um modelo de 2 níveis [18], em que se tem em consideração a probabilidade não-nula de emissão estimulada no comprimento de onda de bombagem.

2.4.2.1 - Er:$LiNbO_3$ (bombagem a 1.48 μm)

No caso da amplificação a 1.5 μm com bombagem dos iões de Er a 1.48 μm, as transições consideradas estão representadas no diagrama de níveis da figura 2.15. As taxas de variação temporal de ocupação dos níveis 1 e 2 são dadas por [201, 202]:

$$\frac{dN_2}{dt} = w_a N_1 - w_e N_2 - A_{21} N_2 + R_a N_1 - R_e N_2 + w_a^{ASE} N_1 - w_e^{ASE} N_2 \qquad (2.1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{dN_2}{dt} \tag{2.2}$$

onde N_i (x,y,z,t) é a densidade de população do nível i (i = 1, 2), t é o tempo, x e y são as coordenadas no plano perpendicular ao eixo do guia de onda (paralelo a z, figura 2.16), $A_{21}=1/\tau_1$ é a taxa de transição espontânea, τ_2 é o tempo de vida de fluorescência do nível 2, R_a (R_e) é a taxa de absorção (emissão) no comprimento de onda de bombagem, w_a (w_e) é a taxa de absorção (emissão) no comprimento de onda de sinal. As taxas de absorção e de emissão do processo de emissão espontânea amplificada (ASE) são w_a^{ASE} e w_e^{ASE}, respectivamente.

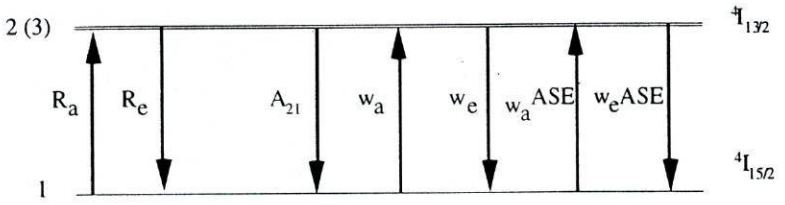


Figura 2.15: Diagrama de níveis de energia para Er:LiNbO$_3$ com bombagem a 1.48 μm.

Considerando que a concentração do elemento activo é invariante em z e atendendo à lei de conservação de massa, tem-se que:

$$N_0(x,y) = N_1(x,y,z,t) + N_2(x,y,z,t) \ , \ \forall_{z,t} \tag{2.3}$$

onde $N_0(x,y)$ é a densidade de população total, correspondente à concentração do elemento activo. Em estado estacionário, das expressões (2.1) e (2.2) obtem-se para N_1 e N_2:

$$N_1(x,y,z) = \frac{A_{21} + R_e + w_e + w_e^{ASE}}{A_{21} + (R_a + R_e) + (w_a + w_e) + (w_a^{ASE} + w_e^{ASE})} N_0(x,y) \tag{2.4}$$

$$N_2(x,y,z) = \frac{R_a + w_a + w_a^{ASE}}{A_{21} + (R_a + R_e) + (w_a + w_e) + (w_a^{ASE} + w_e^{ASE})} N_0(x,y) \tag{2.5}$$

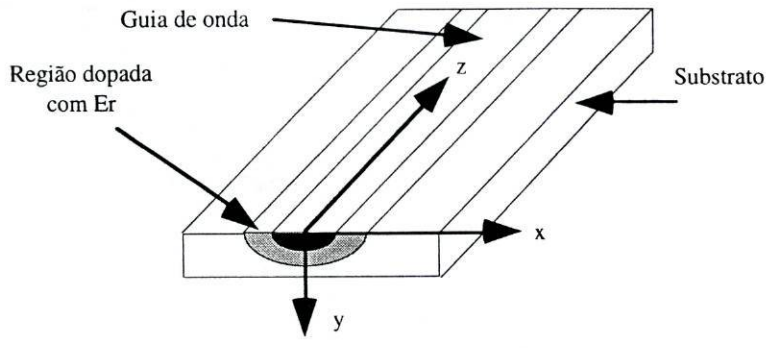


Figura 2.16: Ilustração de um amplificador em Er:LiNbO$_3$ mostrando o sistema de coordenadas usado.

As taxas de transição R_a, R_e, w_a e w_e podem exprimir-se em termos das secções eficazes σ^k, onde k caracteriza a polarização (que pode ser paralela (π) ou perpendicular (σ) ao eixo

óptico do cristal) e das funções que descrevem os modos de bombagem e de sinal, $i_{b(s)}{}^{k}(x,y,z,\lambda)$, definidas como densidades de potência espectral. Para simplificar a notação, o índice k será omitido. Assim, tem-se que as taxas de transição referidas são dadas por [6]:

$$\begin{bmatrix} R_a \\ R_e \\ w_a \\ w_e \end{bmatrix}(x,y,z) = \frac{1}{hc}\int \lambda \begin{bmatrix} \sigma_b^a \\ \sigma_b^e \\ \sigma_s^a \\ \sigma_s^e \end{bmatrix}(\lambda) i_{b(s)}(x,y,z,\lambda)d\lambda \qquad (2.6)$$

onde: σ_b^a (σ_b^e), e σ_s^a (σ_s^e) são as secções eficazes de absorção (emissão) nos comprimentos de onda de bombagem e de sinal, respectivamente; h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz no vácuo. As grandezas $i_{b(s)}$ podem ser expressas da seguinte maneira [18, 203]:

$$i_{b(s)}(x,y,z,\lambda) = P_{b(s)}(0) \begin{bmatrix} b_o(x,y,\lambda) \\ s_o(x,y,\lambda) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b(z) \\ s(z) \end{bmatrix} f_{b(s)}(\lambda) \qquad (2.7)$$

onde $P_{b(s)}(0)$ são as potências de bombagem e de sinal lançadas no guia, b(z) e s(z) são funções normalizadas que representam a evolução da bombagem e do sinal na direcção e sentido de propagação (b(z=0) = s(z=0) = 1). As funções $f_{b(s)}(\lambda)$ descrevem a dependência espectral da bombagem e do sinal e possuem o máximo nos comprimentos de onda $\lambda_{b(s)}$, estando normalizadas de acordo com as condições:

$$\int f_{b(s)}(\lambda)d\lambda = 1 \qquad (2.8)$$

As funções $b_o(x,y,\lambda)$ e $s_o(x,y,\lambda)$ representam os perfis transversais de intensidade dos modos da bombagem e do sinal, sendo normalizadas por integração na secção recta do guia:

$$\iint b_o(x,y,\lambda)dxdy = \iint s_o(x,y,\lambda)dxdy = 1 \qquad (2.9)$$

Assume-se que a dependência espectral destas funções é desprezável, dado que a gama de comprimentos de onda considerada é pequena, e, então:

$$b_o(x,y,\lambda) = b_o(x,y,\lambda_b) \quad ; \quad s_o(x,y,\lambda) = s_o(x,y,\lambda_b) \qquad (2.10)$$

Os perfis de intensidade dos modos de bombagem e de sinal, $I_{b(s)}(x,y,z)$, são dados por:

$$I_{b(s)}(x,y,z) = \int i_{b(s)}(x,y,z,\lambda)d\lambda = P_{b(s)}(0) \begin{bmatrix} b(z)b_o(x,y,\lambda_b) \\ s(z)s_o(x,y,\lambda_s) \end{bmatrix} \int f_{b(s)}(\lambda)d\lambda \qquad (2.11)$$

A emissão espontânea tem polarização aleatória, e é amplificada e absorvida quer no sentido de propagação do sinal (+) quer no sentido oposto (-). As respectivas taxas de absorção e de emissão têm contribuições de ambas as polarizações, sendo dadas por [18]:

$$w_{a(e)}^{ASE}(x,y,z)=\frac{1}{hc}\left[\int \lambda\sigma_{a(e)}^{\pi}(\lambda)i_{ASE}^{\pi}(x,y,z,\lambda)d\lambda+\int \lambda\sigma_{a(e)}^{\sigma}(\lambda)i_{ASE}^{\sigma}(x,y,z,\lambda)d\lambda\right] \quad (2.12)$$

onde $i_{ASE}^{k}(x,y,z,\lambda)$ é a função que descreve a distribuição espacial da densidade espectral de potência da emissão espontânea, para a polarização k, sendo dada por.

$$i_{ASE}^{k}(x,y,z,\lambda)=P_{ASE}(0).a_{o,ASE}^{k}(x,y,\lambda).a^{k}(z,\lambda) \quad (2.13)$$

onde $a^{k}(z,\lambda)$ é uma função normalizada que representa a evolução longitudinal, dada por:

$$a^{k}(z,\lambda)=a_{+}^{k}(z,\lambda)+a_{-}^{k}(z,\lambda) \quad (2.14)$$

sendo $a_{+(-)}^{k}(z,\lambda)$ funções que descrevem a propagação da emissão espontânea nos sentidos positivo e negativo, sujeitas às seguintes condições fronteira:

$$a_{+}^{k}(z=0,\lambda)=0 \text{ e } a_{-}^{k}(z=L,\lambda)=0 \quad (2.15)$$

onde L é o comprimento do dispositivo. A distribuição transversal da densidade espectral da potência de emissão espontânea, $a_{o,ASE}^{k}(x,y,\lambda)$, por simplicidade, é considerada independente do comprimento de onda, e normalizada::

$$\iint a_{o,ASE}^{k}(x,y,\lambda_{ASE})dxdy=1 \quad (2.16)$$

onde λ_{ASE} é o comprimento de onda médio do espectro de fluorescência.

As evoluções longitudinais da bombagem e do sinal são descritas pelas seguintes equações diferenciais [175]:

$$\frac{di_{b(s)}(x,y,z,\lambda)}{dz}=\left[-\tilde{\alpha}_{b(s)}+\sigma_{b(s)}^{e}(\lambda)N_2(x,y,z)-\sigma_{b(s)}^{a}(\lambda)N_1(x,y,z)\right]i_{b(s)}(x,y,z,\lambda) \quad (2.17)$$

onde $\tilde{\alpha}_{b(s)}$ são os coeficientes de atenuação nos comprimentos de onda de bombagem e de sinal. Seguindo o método descrito por Desurvire et al [204, 205], divide-se o espectro de fluorescência em pequenos intervalos de largura $\Delta\upsilon$, sendo, então, possível modelizar a amplificação da emissão espontânea a partir de duas equações diferenciais (uma para cada sentido de propagação), para cada um desses intervalos $\Delta\upsilon$ [206]:

$$\frac{di_{ASE}^{\pm,k}(x,y,z,\lambda)}{dz}=\left[-\tilde{\alpha}^{k}+\sigma_{e}^{k}(\lambda)N_2(x,y,z)-\sigma_{a}^{k}(\lambda)N_1(x,y,z)\right]i_{ASE}^{\pm,k}(x,y,z,\lambda)\pm$$
$$\pm\sigma_{e}^{k}(\lambda).N_2(x,y,z).a_{o,ASE}^{k}(x,y,\lambda_{ASE}).h\upsilon.\Delta\upsilon \quad (2.18)$$

O factor $h\upsilon\Delta\upsilon$ da equação anterior representa a potência de ruído devida à emissão espontânea no intervalo de frequência $\Delta\upsilon$ [204].

Substituindo nas equações (2.17) e (2.26) as populações N_1 e N_2 dadas pelas expressões (2.4) e (2.5) e as expressões de $i_{b(s)}$ e i_{ASE} dadas pelas equações (2.7) e (2.13), e integrando na

secção na secção transversal do guia, tendo em atenção a normalização expressa em (2.9), obtem-se um sistema de equações diferenciais acopladas que pode ser integrado apenas em valores discretos de λ. Para ter em consideração as distribuições espectrais da bombagem, do sinal e da emissão espontânea (ee), os espectros correspondentes devem ser divididos em n_b, n_s, n_{ee+} e n_{ee-} intervalos, dependendo das larguras espectrais consideradas. A evolução da bombagem é descrita por [18]:

$$\frac{1}{\bar{b}_i(z,\lambda_i)}\frac{d\bar{b}_i(z,\lambda_i)}{dz} = -\tilde{\alpha}(\lambda_i) + \sigma_e(\lambda_i)\iint N_2(x,y,z)b_o(x,y,\lambda_b)dxdy - \\ -\sigma_a(\lambda_i)\iint N_1(x,y,z)b_o(x,y,\lambda_b)dxdy \qquad (2.19)$$

onde $\bar{b}_i(z,\lambda_i) = b(z)f_b(\lambda_i)$ e $i = 1,2,...,n_b$; note-se que a bombagem se situar apenas no intervalo $1.47 < \lambda_i < 1.49$ μm), de onde resultam cerca de 40 equações diferenciais, assumindo intervalos com 1 nm de largura (20 para cada polarização).

O sinal evolui de acordo com [18]:

$$\frac{1}{\bar{s}_i(z,\lambda_i)}\frac{d\bar{s}_i(z,\lambda_i)}{dz} = -\tilde{\alpha}(\lambda_i) + \sigma_e(\lambda_i)\iint N_2(x,y,z)s_o(x,y,\lambda_s)dxdy - \\ -\sigma_a(\lambda_i)\iint N_1(x,y,z)s_o(x,y,\lambda_s)dxdy \qquad (2.20)$$

onde $\bar{s}_i(z,\lambda_i) = s(z)f_s(\lambda_i)$, $i = 1,2,...,n_s$ e $1.53 < \lambda_i < 1.64$ μm, obtendo-se, assim, cerca de 200 equações

Para intervalos com a largura referida, resultam cerca de 800 equações diferenciais para descrever a emissão espontânea (200 para cada sentido de propagação e para cada polarização: π^-, π^+, σ^+ e σ^-) na região do espectro de 1440 a 1640 nm:

$$\frac{d\bar{a}^{\pm}_{i,k}(z,\lambda_i)}{dz} = \left[-\tilde{\alpha}_k(\lambda_i) + \sigma^k_e(\lambda_i)\iint N_2(x,y,z)a^k_{o,ASE}(x,y,\lambda_{ASE})dxdy\right]\bar{a}^{\pm}_{i,k}(z,\lambda_i) - \\ -\left[-\tilde{\alpha}_k(\lambda_i) + \sigma^k_a(\lambda_i)\iint N_1(x,y,z)a^k_{o,ASE}(x,y,\lambda_{ASE})dxdy\right]\bar{a}^{\pm}_{i,k}(z,\lambda_i) \pm \\ \pm\frac{1}{P_{ASE}(0)}\frac{hc^2}{\lambda^3}\sigma^k_e(\lambda_i)\iint N_2(x,y,z)a^k_{o,ASE}(x,y,\lambda_{ASE})dxdy \qquad (2.21)$$

onde $\bar{a}^{\pm}_{i,k}(z,\lambda_i) = a^{\pm}_k(z)f_{ASE}(\lambda_i)$, $i = 1,2,...,n_{ee+}$ ou $i = 1,2,...,n_{ee-}$, $1.44 < \lambda_i < 1.64$ μm e $f_{ASE}(\lambda)$ é uma função normalizada que descreve a dependência espectral da emissão espontânea:

$$\int f_{ASE}(\lambda)d\lambda = 1 \qquad (2.22)$$

Este sistema de equações diferenciais acopladas só pode ser resolvido numericamente. Dadas as condições fronteira (2.15), a integração do sistema de equações dever ser feita por um processo iterativo [202]: o primeiro passo é a integração, desde z=0 e no sentido positivo, das equações que descrevem a bombagem, o sinal e a emissão espontânea que se propaga nesse sentido, considerando as condições fronteira b(z=0) = s(z=0) = 1 e $a^k_+(z=0,\lambda) = 0$ e que a

intensidade da emissão espontânea que se propaga no sentido negativo é nula. Os valores obtidos em z=L, $\overline{b}_i(L)$, $\overline{s}_i(L)$ e $\overline{a}^{+}_{i,k}(L)$, e a condição fronteira $a^{k}_{-}(z=L,\lambda)=0$, são os valores iniciais para a integração desde z=L até z=0. De maneira análoga, o resultado obtido para $\overline{a}^{-}_{i,k}(L)$ e as condições fronteira para b(z), s(z) e a^{k}_{+} em z=0, referidas acima, são utilizados na integração seguinte no sentido positivo. O cálculo termina quando a diferença das amplitudes do sinal em z=L, $s(L)f_s(\lambda)$, dadas pelas duas últimas integrações no sentido positivo, for menor do que um determinado valor (10^{-12} em [18]). A potência total da emissão espontânea que se propaga nos sentidos positivo e negativo é dada por, respectivamente:

$$P^{+(-)}_{ASE}(z)=P_{ASE}(0)\int\left[a^{+(-)}_{\pi}(z,\lambda)+a^{+(-)}_{\sigma}(z,\lambda)\right]d\lambda \qquad (2.23)$$

A modelização de dispositivos em que N sinais são amplificados no mesmo dispositivo, bem como da configuração em que a radiação de bombagem se propaga em ambos os sentidos no guia de onda, apresenta alguma complexidade adicional. Esses casos podem ser tidos em consideração modificando as expressões das taxas de transição, R_a, R_e, w_a e w_e [175]:

$$R_{a(e)}(x,y,z)=\frac{\sigma^{a(e)}_{b}}{h\upsilon_b}\left[I_{b+}(x,y,z)+I_{b-}(x,y,z)\right] \qquad (2.24)$$

$$w_{a(e)}(x,y,z)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\sigma^{a(e)}_{s}(\lambda_i)}{h\upsilon_i}I_s(x,y,z,\lambda_i) \qquad (2.25)$$

onde $I_{b+(-)}$ são as intensidades da bombagem que se propaga nos sentidos positivo e negativo, e υ_b e υ_i são as frequências da bombagem e do i-ésimo sinal.

2.4.2.2 - Emissão a 0.9 μm em Nd:$LiNbO_3$

Para analisar a amplificação de sinais a 0.9 μm por emissão estimulada em Nd:$LiNbO_3$, considera-se o diagrama simplificado de níveis de energia da figura 2.17.

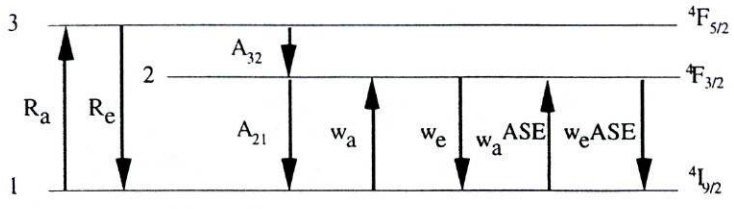


Figura 2.17: Diagrama de níveis de energia para análise da amplificação a 0.9 μm em Nd:$LiNbO_3$.

As taxas de variação temporal de ocupação dos três níveis de energia são dadas por:

$$\frac{dN_3}{dt}=R_aN_1-R_eN_3-A_{32}N_3 \qquad (2.26)$$

$$\frac{dN_2}{dt}=w_aN_1-w_eN_2-A_{21}N_2+A_{32}N_3+w^{ASE}_{a}N_1-w^{ASE}_{e}N_2 \qquad (2.27)$$

$$\frac{dN_1}{dt}=R_eN_3-R_aN_1-w_aN_1+w_eN_2+A_{21}N_2-w^{ASE}_{a}N_1+w^{ASE}_{e}N_2 \qquad (2.28)$$

onde $A_{ij}=1/\tau_i$ é a taxa de transição espontânea, τ_i é o tempo de vida de fluorescência do nível i, tendo as restantes grandezas sido definidas anteriormente. Assumindo que A_{32} é grande, de tal maneira que a população do nível 3 é pequena, e que a secção eficaz de emissão no comprimento de onda de bombagem é pequena, pode ser desprezada a contribuição do termo $R_e N_3$ para o aumento da população do nível 1 e para a diminuição da população do nível 3 por emissão estimulada no comprimento de onda da bombagem. Assim, em estado estacionário, da expressão (2.26) obtem-se:

$$R_a N_1 = A_{32} N_3 \tag{2.29}$$

Substituindo este resultado em (2.27), esta expressão torna-se idêntica à expressão (2.28):

$$R_a N_1 + w_a N_1 - w_e N_2 - A_{21} N_2 + w_a^{ASE} N_1 - w_e^{ASE} N_2 = 0 \tag{2.30}$$

As populações dos níveis 1 e 2 são, então, dadas por:

$$N_1(x,y,z) = \frac{A_{21} + w_e + w_e^{ASE}}{A_{21} + R_a + (w_a + w_e) + (w_a^{ASE} + w_e^{ASE})} N_0(x,y) \tag{2.31}$$

$$N_2(x,y,z) = \frac{R_a + w_a + w_a^{ASE}}{A_{21} + R_a + (w_a + w_e) + (w_a^{ASE} + w_e^{ASE})} N_0(x,y) \tag{2.32}$$

Estas duas expressões são análogas às expressões (2.4) e (2.5), à parte a inexistência em (2.31) e (2.32) do termo R_e que tem em conta a emissão estimulada no comprimento de onda da bombagem. Conforme referido anteriormente, este termo é importante no caso da amplificação a 1.5 μm em Er:$LiNbO_3$ com bombagem a 1.48 μm. Assim, os cálculos e as considerações apresentados na secção anterior são válidos na presente situação se na equação diferencial (2.17) que determina a evolução longitudinal da bombagem, for omitido o termo relacionado com a emissão estimulada de fotões de bombagem. Neste caso, tal equação tem a seguinte forma [175]:

$$\frac{di_b(x,y,z,\lambda)}{dz} = \left[-\tilde{\alpha}_b - \sigma_b^a(\lambda) N_1(x,y,z)\right] i_b(x,y,z,\lambda) \tag{2.33}$$

A equação que determina a evolução da intensidade do sinal é idêntica a (2.17).

2.4.2.3 - Er:$LiNbO_3$ (bombagem a 0.98 μm)

No caso de amplificação a 1.5 μm com bombagem a 0.98 μm, um modelo mais complexo deverá ser aplicado, uma vez que a absorção de fotões de bombagem a partir do estado excitado $^4I_{11/2}$ é importante [18]. Para modelizar esta situação considera-se o diagrama de níveis de energia da figura 2.18 onde, por simplificação, não se considera a amplificação da emissão espontânea e se assume que a emissão estimulada no comprimento de onda da bombagem não é importante. É

incluído um quarto nível excitado, com uma diferença de energia para o terceiro nível igual à energia de um fotão de bombagem.

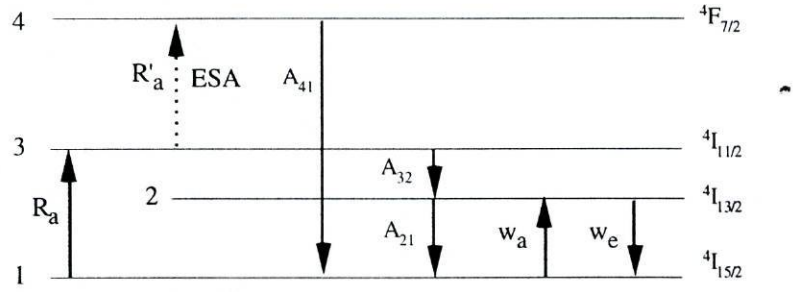


Figura 2.18: Diagrama de níveis de energia para Nd:LiNbO$_3$ com bombagem a 0.98 μm.

As taxas de variação temporal de ocupação dos quatro níveis de energia são dadas por [6]:

$$\frac{dN_4}{dt} = R_a' N_3 - A_{41} N_4 \tag{2.34}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = R_a N_1 - R_a' N_3 - A_{32} N_3 \tag{2.35}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = w_a N_1 - w_e N_2 - A_{21} N_2 + A_{32} N_3 \tag{2.36}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -R_a N_1 - w_a N_1 + w_e N_2 + A_{21} N_2 + A_{41} N_4 \tag{2.37}$$

onde A_{41} é a taxa total de decaimento, radiativo e não-radiativo, a partir do nível 4 e R_a' é a taxa de absorção da bombagem devida ao fenómeno de ESA, dada por:

$$R_a'(x,y,z) = \frac{\sigma_b^{ESA}}{h\upsilon_b} I_b(x,y,z) \tag{2.38}$$

onde σ_b^{ESA} é a secção eficaz de absorção do nível 3 para o nível 4, no comprimento de onda da bombagem.

Neste modelo não são considerados decaimentos, radiativos ou não-radiativos, do nível 4 para os níveis 2 e 3, que teriam o efeito de re-popular parcialmente o nível metaestável. Essa é a situação considerada por Desurvire em vidros dopados com iões de Er (ver apêndice N de [6]), que, por outro lado, não assume qualquer decaimento do nível 4 para o nível fundamental. No entanto, em $LiNbO_3$, foi observada (neste trabalho e por outros autores [147, 148]) fluorescência intensa na região visível do espectro, compatível com a existência de transições iniciadas no nível 4 e terminando no nível fundamental.

Em estado estacionário, das equações (2.34) a (2.37) é possível calcular as populações dos níveis de energia 1 a 4. As equações diferenciais que determinam a evolução longitudinal das intensidades da bombagem e do sinal têm a seguinte forma [203]:

$$\frac{di_b(x,y,z,\lambda)}{dz} = \left[-\tilde{\alpha}_b - \sigma_b^{ESA}(\lambda) N_3(x,y,z) - \sigma_b^a(\lambda) N_1(x,y,z)\right] i_b(x,y,z,\lambda) \tag{2.39}$$

$$\frac{di_s(x,y,z,\lambda)}{dz} = \left[-\tilde{\alpha}_s + \sigma_s^e(\lambda)N_2(x,y,z) - \sigma_s^a(\lambda)N_1(x,y,z)\right] i_s(x,y,z,\lambda) \qquad (2.40)$$

O termo $\sigma_b{}^{ESA}N_3$ da equação (2.39) representa uma diminuição de eficiência da bombagem (resultante de fotões de bombagem não serem utilizados para popular o nível metaestável

2.4.2.4 - Modelo implementado para sistemas de 3 níveis

Foi desenvolvido um modelo de um amplificador de 3 níveis, a partir das equações (2.19) a (2.21), introduzindo as seguintes simplificações: solução em regime estacionário, sinal de pequena intensidade, eliminação das coordenadas transversais por integração, tendo em conta as distribuições de intensidade dos modos de bombagem e de sinal e do ião activo, independência espectral dos modos de bombagem e de sinal, eliminação de ESA e de ASE, bombagem unidireccional no sentido de propagação do sinal. Nesta situação, a evolução longitudinal da bombagem e do sinal resulta da resolução de duas equações diferenciais acopladas, obtida por métodos numéricos no caso geral. Para algumas situações limite existe, todavia, solução analitica exacta.

O modelo é válido, assim, no caso da amplificação a 0.9 μm em $Nd:LiNbO_3$ e é aplicável ao caso da amplificação a 1.5 μm em $Er:LiNbO_3$, excitado a 1.48 μm ou a 0.98 μm desprezando a emissão estimulada no comprimento de onda de bombagem. São apresentados exemplos que ilustram a evolução de grandezas relevantes para o caso concreto do sistema $Er:LiNbO_3$, que foram utilizados para validar a implementação do modelo por comparação com resultados publicados.

Dadas as simplificações referidas, as populações dos níveis 1 e 2 (fundamental e metaestável, respectivamente) são dadas por:

$$N_1(x,y,z) = \frac{A_{21} + w_e}{A_{21} + R_a + (w_a + w_e)} N_0(x,y) \qquad (2.41)$$

$$N_2(x,y,z) = \frac{R_a + w_a}{A_{21} + R_a + (w_a + w_e)} N_0(x,y) \qquad (2.42)$$

As taxas de transição R_a, w_a e w_e são agora descritas por expressões mais simples:

$$\begin{bmatrix} R_a \\ w_a \\ w_e \end{bmatrix}(x,y,z) = \begin{bmatrix} \sigma_b^a \\ \sigma_s^a \\ \sigma_s^e \end{bmatrix} \frac{I_{b(s)}(x,y,z)}{h\nu_{b(s)}} \qquad (2.43)$$

Para sinais de pequena intensidade, as taxas de absorção e de emissão estimulada, w_a e w_e, definidas pelas expressões anteriores, podem ser desprezadas e, então, as populações dos níveis 1 e 2 são dadas por [207]:

$$N_1(x,y,z) = \frac{1}{1+\tau_2 R_a} N_0(x,y) \tag{2.44}$$

$$N_2(x,y,z) = \frac{\tau_2 R_a}{1+\tau_2 R_a} N_0(x,y) \tag{2.45}$$

Note-se que se $\tau_2 R_a > 1$, $N_2 > N_1$, isto é, existe inversão de população. Dado que o parâmetro de saturação, $\tau_2 R_a$, pode ser escrito como:

$$\tau_2 R_a = \frac{\tau_2 \sigma_b^a I_b}{h\nu_b} = \frac{I_b}{I_{sat}} \tag{2.46}$$

onde $I_{sat} = \frac{h\nu_b}{\tau_2 \sigma_b^a}$, a inversão de população é atingida quando a intensidade de bombagem verifica a condição $I_b > I_{sat}$.

A intensidade da bombagem diminui ao longo da direcção de propagação devido às perdas de propagação e à absorção dos iões activos:

$$\frac{dI_b(x,y,z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_b I_b(x,y,z) - \sigma_b^a N_1 I_b(x,y,z) \tag{2.47}$$

Substituindo N_1 pela expressão (2.44), e integrando na secção recta do guia tendo em atenção a equação (2.9), obtem-se a taxa de variação da intensidade de bombagem na direcção de propagação:

$$\frac{db(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_b b(z) - \sigma_b^a \left(\iint \frac{N_0(x,y) b_o(x,y)}{1+\tau_2 R_a(x,y,z)} dxdy \right) b(z) \tag{2.48}$$

No limite de intensidade de bombagem muito pequena tem-se que $\tau_2 R_a << 1$ e, então, o parâmetro de saturação, $\tau_2 R_a$, pode ser desprezado no denominador de (2.48), do que resulta:

$$\frac{db(z)}{dz} = \left[-\tilde{\alpha}_b - \sigma_b^a \left(\iint N_0(x,y) b_o(x,y) dxdy \right) \right] b(z) \tag{2.49}$$

Esta equação tem a solução:

$$b(z) = \exp(-\alpha_b z) \tag{2.50}$$

onde $\alpha_b = \tilde{\alpha}_b + \alpha_{b,ef}$, sendo o coeficiente de absorção da bombagem, $\alpha_{b,ef}$, dado por:

$$\alpha_{b,ef} = \sigma_b^a \iint N_0(x,y) b_o(x,y) dxdy \tag{2.51}$$

A evolução longitudinal da bombagem é, assim, governada pelos coeficientes de atenuação e de absorção $\tilde{\alpha}_b$ e $\alpha_{b,ef}$, respectivamente.

Para intensidades de bombagem mais elevadas, o parâmetro de saturação não pode ser

desprezado; eventualmente, a população do estado fundamental é reduzida a valores muito pequenos, o que implica que a bombagem não possa ser absorvida. Apenas na situação em que $\tau_2 R_a >> 1$ ao longo de todo o comprimento do guia é possível calcular uma solução analítica. Se esta condição for satisfeita, da equação (2.48) tem-se:

$$\frac{db(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_b b(z) - \frac{\sigma_b^a I_{sat}}{P_b(0)} \iint N_0(x,y) dxdy \tag{2.52}$$

Esta equação tem a seguinte solução [207]:

$$b(z) = (1+C)\exp(-\tilde{\alpha}_b z) - C \tag{2.53}$$

onde:

$$C = \frac{\sigma_b^a I_{sat} \iint N_0(x,y) dxdy}{P_b(0)\tilde{\alpha}_b} \tag{2.54}$$

No limite de $P_b(0) \rightarrow \infty$, a população do estado fundamental fica reduzida a zero e, então, a solução de (2.52) terá a forma:

$$b(z) = \exp(-\tilde{\alpha}_b z) \tag{2.55}$$

o que indica que a bombagem não pode ser mais absorvida pelo iões activos, diminuindo apenas devido à atenuação do guia. Ambas as soluções (2.53) e (2.55) são válidas apenas até uma distância de propagação em que a condição $\tau_2 R_a >> 1$ é ainda satisfeita.

A figura 2.19 ilustra as soluções aproximadas nos limites de intensidade de bombagem muito pequena e muito grande, e as soluções numéricas obtidas por resolução da equação diferencial (2.48). Foi considerado um amplificador fabricado em $LiNbO_3$ dopado homogeneamente com Er com uma concentração de 2.3×10^{19} cm^{-3}, bombeado a 1.48 μm. Utilizaram-se os parâmetros característicos do material e do guia de onda apresentados em [208]: $\sigma_b^a = 6.1 \times 10^{-21}$ cm^2, $\alpha_{b,ef} = 0.137$ cm^{-1}, $\tau_3 = 2.6$ ms, $\tilde{\alpha}_b = 0.07$ cm^{-1}, tendo-se constatado o acordo entre as simulações.

A intensidade do sinal diminui ao longo da direcção de propagação devido às perdas de propagação e à re-absorção dos iões activos, e aumenta devido à emissão estimulada:

$$\frac{dI_s(x,y,z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s I_s(x,y,z) - \sigma_s^a N_1 I_s(x,y,z) + \sigma_s^e N_2 I_s(x,y,z) \tag{2.56}$$

Substituindo N_1 e N_2 pelas expressões (2.44) e (2.45) e integrando na secção transversal do guia, tendo em atenção a equação (2.9), obtem-se a taxa de variação do ganho, g(z), na direcção de propagação:

$$\frac{dg(z)}{dz} = \frac{1}{s(z)}\frac{ds(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s + \iint N_0(x,y) s_o(x,y) \left(\frac{\sigma_s^e \tau_2 R_a(x,y,z) - \sigma_s^a}{1 + \tau_2 R_a(x,y,z)} \right) dxdy \tag{2.57}$$

onde g(z) é definido pela expressão g(z) = ln [s(z)]. Da análise desta equação conclui-se que a intensidade da bombagem deverá necessariamente verificar $\sigma_s^e \tau_2 R_a(x,y,z) > \sigma_s^a$ para que exista ganho. Dado que a taxa de bombagem, R_a (x,y,z), depende de b(z), esta última função deve ser calculada primeiro, resolvendo a equação (2.48), após o que a equação (2.57) pode ser resolvida por integração numérica.

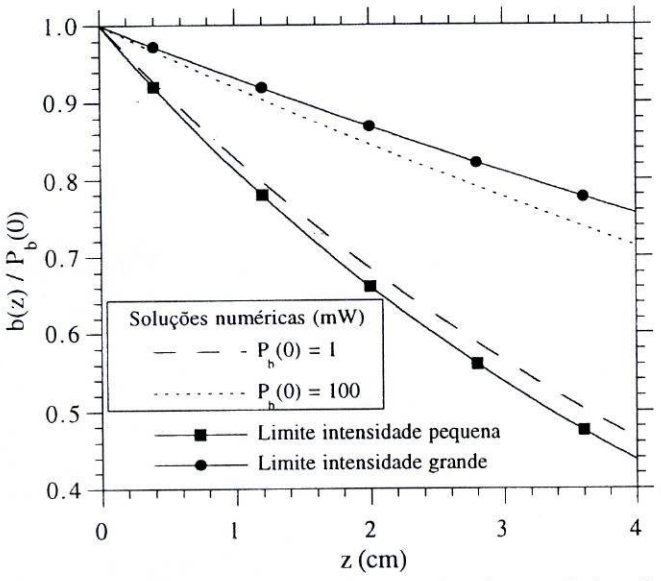


Figura 2.19: Evolução da intensidade de bombagem dada pelas soluções aproximadas e pela resolução numérica de (2.48).

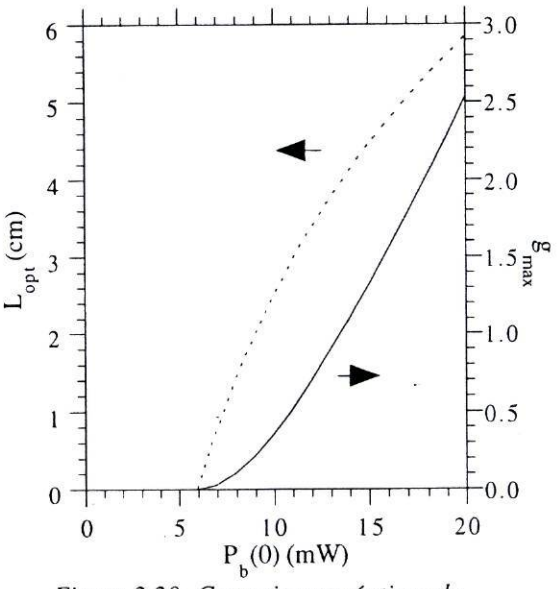


Figura 2.20: Comprimento óptimo da cavidade e ganho máximo em função da potência de bombagem acoplada.

Tal como anteriormente, podem ser calculadas soluções analíticas nos limites de intensidade de bombagem muito pequena e muito grande. No primeiro caso tem-se que $\tau_2 R_a << 1$ e, então, o parâmetro de saturação, $\tau_2 R_a$, pode ser desprezado no denominador da equação (2.57). Substituindo a correspondente solução para a evolução da bombagem neste limite (equação (2.50)), obtem-se:

$$\frac{dg(z)}{dz} = -\alpha_s + \frac{\sigma_s^e P_b(0)}{I_{sat} \exp(\alpha_b z)} \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy \qquad (2.58)$$

onde $\alpha_s = \tilde{\alpha}_s + \alpha_{s,ef}$, sendo o coeficiente de absorção do sinal, $\alpha_{s,ef}$, dado por:

$$\alpha_{s,ef} = \sigma_s^a \iint N_0(x,y) s_o(x,y) dxdy \qquad (2.59)$$

A solução da equação (2.58) é:

$$g(z) = -\alpha_s z + \left[\frac{\sigma_s^e P_b(0)}{\alpha_b I_{sat}} \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy \right] \left(1 - \exp(-\alpha_b z)\right) \qquad (2.60)$$

Para que o ganho do amplificador seja superior às perdas por atenuação e re-absorção do sinal, é necessário que a potência de bombagem exceda um certo valor crítico, $P_b^c(0)$, dado por:

$$P_b^c(0) = \frac{\alpha_s z \alpha_b I_{sat}}{\sigma_s^e \left[1 - \exp(-\alpha_b z)\right] \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy} \tag{2.61}$$

Da estrutura da equação (2.60) conclui-se que existe um comprimento de cavidade óptimo, L_{opt}, a que corresponderá um ganho máximo, g_{max}, dados por:

$$L_{opt} = -\frac{1}{\alpha_b} \ln\left(\frac{P_b(0)}{P_b^c(0)}\right) \tag{2.62}$$

$$g_{\max} = \frac{\alpha_s}{\alpha_b} \ln\left(\frac{P_b^c(0)}{P_b(0)}\right) + \frac{\sigma_s^e \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy}{\alpha_b I_{sat}} \left[P_b(0) - P_b^c(0)\right] \tag{2.63}$$

A figura 2.20 ilustra a variação destas funções com a potência de bombagem, $P_b(0)$, lançada no guia, para o amplificador em Er:$LiNbO_3$ referido acima.

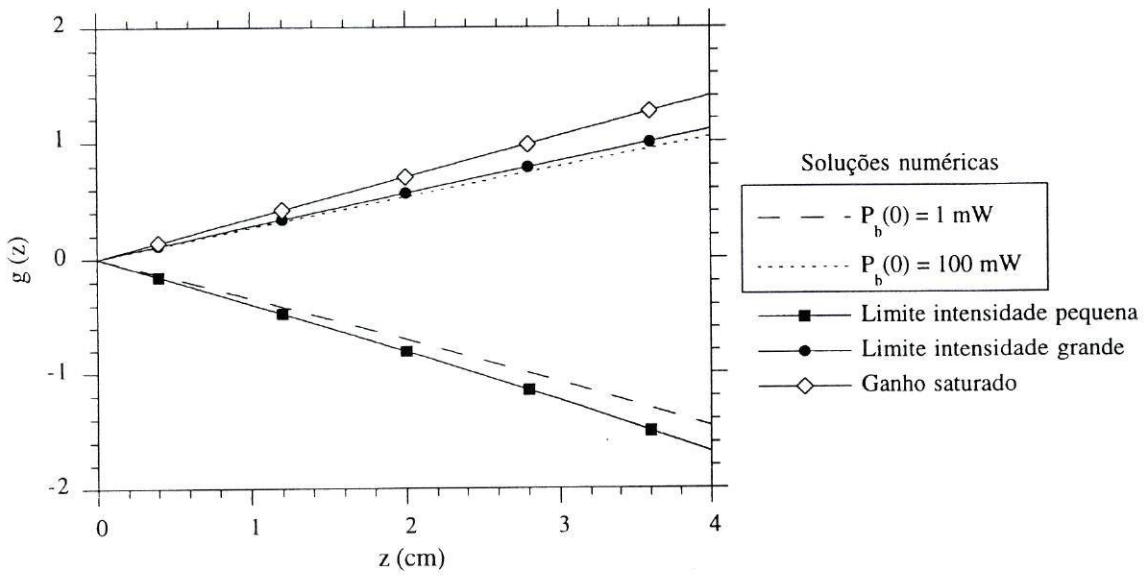


Figura 2.21: Evolução do ganho dada pelas soluções aproximadas e pela resolução numérica de (2.57).

No limite de intensidade de bombagem muito elevada ao longo de todo o comprimento do guia, tem-se que $\tau_2 R_a >> 1$ e, então, a equação (2.57) terá a seguinte forma:

$$\frac{dg(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s + g_{ef} - \frac{\sigma_s^a I_{sat}}{P_b(0) b(z)} \iint N_0(x,y) \frac{s_o(x,y)}{b_o(x,y)} dxdy \tag{2.64}$$

em que:

$$g_{ef} = \sigma_s^e \iint N_0(x,y) s_o(x,y) dxdy \tag{2.65}$$

Substituindo b(z) dado pela expressão (2.55) em (2.64), a equação pode ser integrada:

$$g(z) = \left(-\tilde{\alpha}_s + g_{ef}\right) z - \left[\frac{\sigma_s^a I_{sat}}{P_b(0)} \iint N_0(x,y) \frac{s_o(x,y)}{b_o(x,y)} dxdy\right] \left(\exp(\tilde{\alpha}_b z) - 1\right) \tag{2.66}$$

O ganho não pode ultrapassar um certo valor, g_{sat}, mesmo para potências de bombagem muito elevadas. Esse limite, quando $P_b(0) \rightarrow \infty$, é dado por:

$$g_{sat}(z) = \left(-\tilde{\alpha}_s + g_{ef}\right)z \tag{2.67}$$

A figura 2.21 representa as soluções aproximadas da evolução do ganho nos limites de intensidade de bombagem muito pequena e muito grande, na situação de saturação, e as soluções numéricas obtidas por resolução da equação diferencial (2.57). Considerou-se, para além dos parâmetros indicados acima: σ_s^e=1.86x10^{-20} cm^2, σ_s^a=1.71x10^{-20} cm^2, A_{ef}=66 μm^2, I_{sat}=8.32x10^3 Wcm^{-2}, $\tilde{\alpha}_s$=0.07 cm^{-1}, $P_b^c(0)$=5.9 mW, verificando-se o acordo com [208].

2.4.3 - Amplificação em sistemas de 4 níveis: modelo implementado

A análise da amplificação em sistemas de 4 níveis como, por exemplo, a amplificação de sinais na região de 1.08 μm em Nd:$LiNbO_3$, é baseada no diagrama de níveis de energia simplificado que se representa na figura 2.22, em que se indicam possíveis decaimentos, espontâneos ou estimulados, e diferentes canais de absorção de fotões de bombagem ou de sinal. Quando a bombagem se efectua a 0.8 μm, não são importantes fenómenos de absorção neste comprimento de onda a partir de um estado excitado [17, 200]. Por simplicidade, não se considera a amplificação da emissão espontânea.

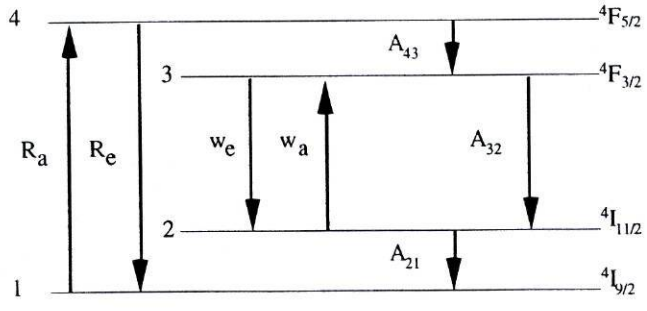


Figura 2.22: Diagrama de níveis de energia para um sistema de 4 níveis.

As taxas de variação temporal da densidade de população dos quatro níveis de energia são dadas por:

$$\frac{dN_4}{dt} = R_a N_1 - R_e N_4 - A_{43} N_4 \tag{2.68}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = w_a N_2 - w_e N_3 - A_{32} N_3 + A_{43} N_4 \tag{2.69}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -w_a N_2 + w_e N_3 + A_{32} N_3 - A_{21} N_2 \tag{2.70}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21} N_2 - R_a N_1 + R_e N_4 \tag{2.71}$$

As taxas de transição R_a, w_e e A_{ij} são definidas da mesma maneira que no sistema de 3 níveis.

Assumindo que a densidade de população do nível 4 é pequena, devido à taxa de transição espontânea A_{43} ser, por hipótese, grande, e que a secção eficaz de emissão no comprimento de onda de bombagem é pequena, o termo R_eN_4 pode ser desprezado, assumindo-se, assim, que não existem transições do nível 4 para o nível 1. Por outro lado, considerando que a taxa de transição A_{21} é grande, do que resulta uma pequena densidade de população do nível 2, o termo w_aN_2 é pequeno e, portanto, podem-se desprezar as transições do nível 2 para o nível 3, por absorção do sinal. Estas simplificações conduzem a que a densidade de população total, N_0, seja dada por $N_0 \approx N_1+N_3$ e que, em estado estacionário, as equações (2.68) e (2.71) tenham a forma:

$$R_aN_1 = A_{43}N_4 \tag{2.72}$$

$$R_aN_1 = A_{21}N_2 \tag{2.73}$$

Substituindo estas espressões em (2.69) e (2.70), obtêm-se duas equações iguais com a forma:

$$w_eN_3 + A_{32}N_3 - R_aN_1 = 0 \tag{2.74}$$

As populações dos níveis 1 e 3 são, então:

$$N_1 = \frac{w_e + A_{32}}{w_e + A_{32} + R_a} N_0 \tag{2.75}$$

$$N_3 = \frac{R_a}{w_e + A_{32} + R_a} N_0 \tag{2.76}$$

Para sinais de pequena intensidade, a taxa de emissão estimulada w_e pode ser desprezada e, então, as populações dos níveis 1 e 3 são dadas por:

$$N_1 = \frac{1}{1+\tau_3 R_a} N_0 \tag{2.77}$$

$$N_3 = \frac{\tau_3 R_a}{1+\tau_3 R_a} N_0 \tag{2.78}$$

Se $\tau_3R_a > 1$, então $N_3 > N_1$ e existe inversão de população. O parâmetro de saturação, τ_3R_a, pode ser escrito como:

$$\tau_3 R_a = \frac{\tau_3 \sigma_b^a I_b}{h\nu_b} = \frac{I_b}{I_{sat}} \tag{2.79}$$

onde $I_{sat} = \dfrac{h\nu_b}{\tau_3\sigma_b^a}$.

De modo análogo ao sistema de 3 níveis, substituindo as expressões (2.77) e (2.78) na equação (2.47) e integrando na secção transversal do guia, obtem-se a seguinte equação

diferencial que determina a evolução longitudinal da intensidade da bombagem:

$$\frac{db(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_b b(z) - \sigma_b^a \left(\iint \frac{N_0(x,y) b_o(x,y)}{1+\tau_3 R_a(x,y,z)} dxdy \right) b(z) \qquad (2.80)$$

No limite de intensidade de bombagem muito pequena, $\tau_3 R_a << 1$, a equação anterior dá origem a uma equação idêntica a (2.49), que tem uma solução analítica com a forma de (2.50). No limite de intensidade de bombagem muito grande, $\tau_3 R_a >> 1$, a equação (2.80) pode ser simplificada, tornando-se idêntica à equação (2.52), que tem uma solução analítica com a forma de (2.53). No limite de $P_b(0) \rightarrow \infty$, a população do estado fundamental fica reduzida a zero, e então a intensidade de bombagem evoluirá de acordo com (2.55), diminuindo apenas devido à atenuação do guia.

A figura 2.23 representa a evolução da intensidade de bombagem nas aproximações dos limites de intensidade de bombagem muito pequena e muito grande, e as soluções numéricas obtidas por resolução da equação diferencial (2.80), para um amplificador fabricado em $LiNbO_3$ dopado homogeneamente com Nd com uma concentração de 4.2×10^{19} cm^{-3}, bombeado a 814 nm. Utilizaram-se os parâmetros característicos do material e do guia de onda apresentados em [99, 207]: $\sigma_b^a = 8.9 \times 10^{-20}$ cm^2, $\alpha_{b,ef} = 4.7$ cm^{-1}, $\tau_3 = 109$ µs, $\tilde{\alpha}_b = 0.1$ cm^{-1}, resultando gráficos idênticos a [208].

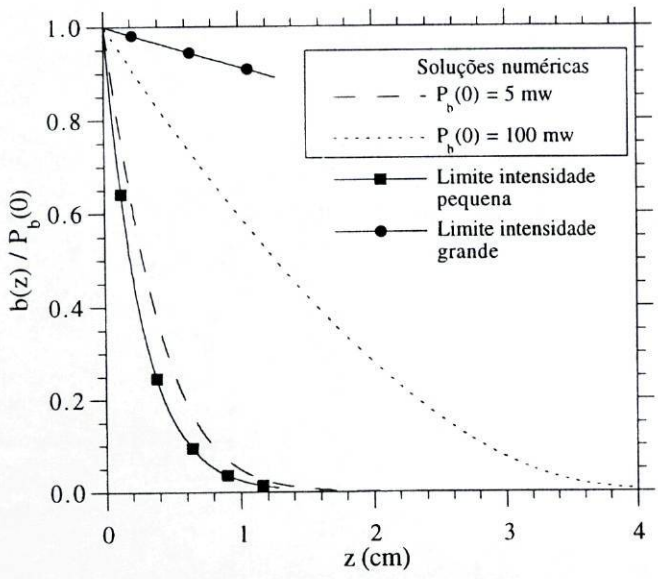


Figura 2.23: Evolução da intensidade de bombagem dada pelas soluções aproximadas e pela resolução numérica de (2.80).

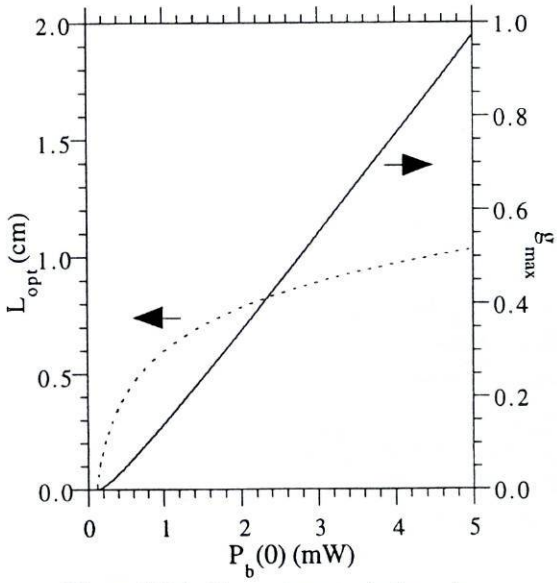


Figura 2.24: Comprimento óptimo da cavidade e ganho máximo em função da potência de bombagem lançada no guia.

A evolução da intensidade do sinal é determinada pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{dI_s(x,y,z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s I_s(x,y,z) + \sigma_s^e N_3 I_s(x,y,z) \qquad (2.81)$$

em resultados, apenas, das perdas de propagação e da emissão estimulada.

Substituindo N_3 dado pela expressão (2.76) e integrando na secção transversal do guia, obtem-se a taxa de variação do ganho, g(z), na direcção de propagação:

$$\frac{dg(z)}{dz} = \frac{1}{s(z)}\frac{ds(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s + \sigma_s^e \tau_3 \iint N_0(x,y) s_o(x,y) \frac{R_a(x,y,z)}{1+\tau_3 R_a(x,y,z)} dxdy \qquad (2.82)$$

No caso em que $\tau_3 R_a << 1$, a equação anterior pode ser simplificada, dando origem a uma equação análoga a (2.58), em que α_s deve ser substituido por $\tilde{\alpha}_s$. A integração dessa equação conduz à expressão para o ganho:

$$g(z) = -\tilde{\alpha}_s z + \left[\frac{\sigma_s^e P_b(0)}{\alpha_b I_{sat}} \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy\right]\left(1-\exp(-\alpha_b z)\right) \qquad (2.83)$$

Para que o ganho do amplificador seja superior às perdas por atenuação, é necessário que a potência de bombagem exceda o valor crítico, $P_b^c(0)$, dado por:

$$P_b^c(0) = \frac{\tilde{\alpha}_s z \alpha_b I_{sat}}{\sigma_s^e \left[1-\exp(-\alpha_b z)\right] \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy} \qquad (2.84)$$

O comprimento óptimo da cavidade, L_{opt}, é dado pela equação (2.62), e o correspondente ganho máximo, g_{max}, vale:

$$g_{\max} = \frac{\tilde{\alpha}_s}{\alpha_b} \ln\left(\frac{P_b^c(0)}{P_b(0)}\right) + \frac{\sigma_s^e \iint N_0(x,y) s_o(x,y) b_o(x,y) dxdy}{\alpha_b I_{sat}} \left[P_b(0) - P_b^c(0)\right] \qquad (2.85)$$

Na figura 2.24 representa-se a variação do comprimento óptimo e correspondente ganho com a potência de bombagem lançada no guia, para o amplificador referido anteriormente. Considerou-se, para além dos parâmetros indicados acima: $\sigma_s^e = 1.7 \times 10^{-19}$ cm^2, $A_{ef} = 35$ μm^2, $I_{sat} = 2.5 \times 10^4$ Wcm^{-2}, $\tilde{\alpha}_s = 0.1$ cm^{-1}, $P_b^c(0) = 114$ μW.

No caso em que $\tau_3 R_a >> 1$, a equação (2.82) toma a forma:

$$\frac{dg(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s + \sigma_s^e \iint N_0(x,y) s_o(x,y) dxdy \qquad (2.86)$$

e, após integração, conduz à solução:

$$g(z) = \left[-\tilde{\alpha}_s + \sigma_s^e \iint N_0(x,y) s_o(x,y) dxdy\right] \cdot z \qquad (2.87)$$

A figura 2.25 representa as soluções aproximadas da evolução do ganho nos limites de intensidade de bombagem muito pequena e muito grande, e as soluções numéricas obtidas por resolução da equação diferencial (2.82). Os parâmetros utilizados foram os referidos acima, sendo os resultados idênticos a [208]. Como se pode concluir da figura, para potências de bombagem superiores a 1 mW é necessária a resolução numérica da equação (2.82). O ganho

aumenta rapidamente com o comprimento da cavidade, até um valor (que depende da potência de bombagem lançada) a partir do qual decresce. Para esse valor do comprimento da cavidade, a bombagem foi praticamente toda absorvida. Um aumento do comprimento não se traduz num aumento de ganho; pelo contrário, tal aumento reduz ligeiramente o ganho devido à atenuação do guia. O comprimento da cavidade óptimo deve ser entendido como o comprimento que a cavidade deve possuir para maximizar o ganho, para um dado valor de potência de bombagem.

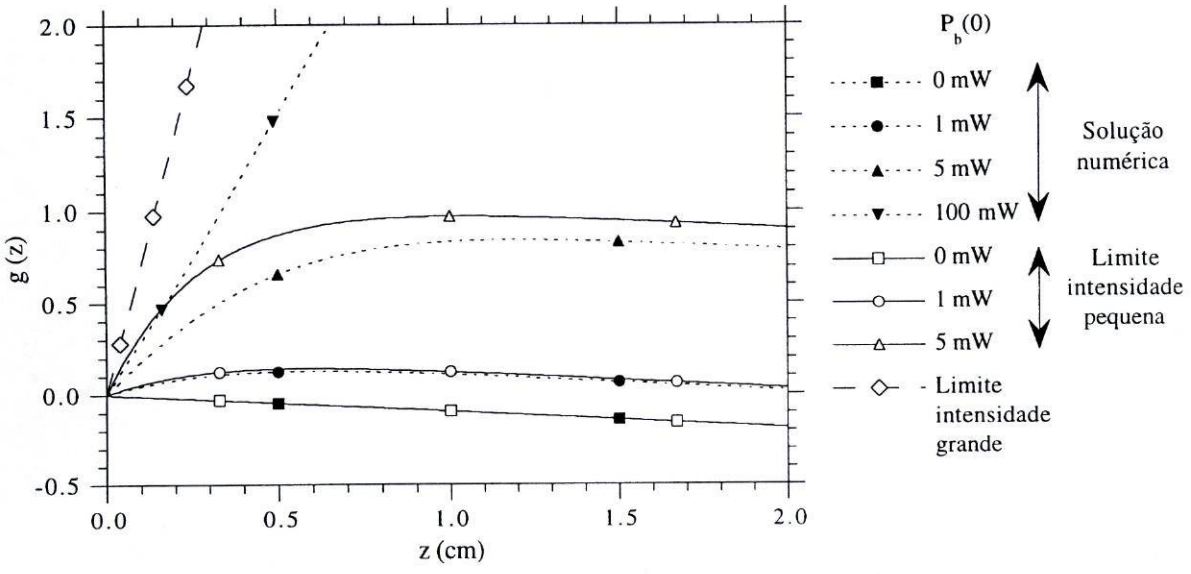


Figura 2.25: Evolução do ganho dada pelas soluções aproximadas e pela resolução numérica de (2.82).

2.4.4 - Oscilação laser

A teoria apresentada anteriormente pode ser utilizada para calcular a potência de bombagem limiar para a emissão laser, $P_b^{\lim}(0)$, e a eficiência de emissão, E_{em}, de um oscilador laser integrado.

2.4.4.1 - Potência limiar

Um laser entra em oscilação na situação em que o ganho propiciado pelo meio amplificador iguala as perdas totais. Estas derivam da transmissão através dos espelhos que formam a cavidade:

$$\delta = -\ln (R_1 R_2) \tag{2.88}$$

onde R_1 e R_2 são as reflectividades no comprimento de onda de sinal, e da propagação no guia de onda (atenuação e re-absorção do sinal), dada, num sistema de **3 níveis**, por.

$$P_c = -\ln(R_1 R_2) + 2L\tilde{\alpha}_s + 2L\alpha_{s,ef} = -\ln(R_1 R_2) + 2L\alpha_s \tag{2.89}$$

Para calcular uma expressão analítica para a potência limiar, $P_b^{\lim}(0)$, utilizam-se as expressões do ganho na aproximação de intensidade de bombagem pequena, calculadas

anteriormente, dado que, em princípio, no limiar de emissão a potência de bombagem não é muito elevada. A potência limiar é calculada, então, a partir da equação (2.60):

$$P_b^{\lim}(0) = \frac{\alpha_b h\nu_b\left(-\ln(R_1R_2 + 2\alpha_s L\right)}{2\tau_2\sigma_b^a\sigma_s^e\left(1-\exp(-\alpha_b L)\right)\iint N_0(x,y)s_o(x,y)b_o(x,y)dxdy} \tag{2.90}$$

No caso particular de um amplificador homogeneamente dopado, a função $N_0(x,y)$ é constante e, então, a expressão anterior simplifica-se:

$$P_b^{\lim}(0)_{HOM} = \frac{h\nu_b A_{ef}}{2\tau_2\sigma_s^e\left(1-\exp(-\alpha_b L)\right)}\left(-\ln(R_1R_2) + 2\alpha_s L\right) \tag{2.91}$$

tendo-se usado a aproximação:

$$\alpha_b = \tilde{\alpha}_b + \alpha_{b,ef} \approx \sigma_b^a N_0 \tag{2.92}$$

Na equação (2.91) A_{ef} é a área efectiva de bombagem, definida por:

$$A_{ef} = \frac{1}{\iint s_o(x,y)b_o(x,y)dxdy} \tag{2.93}$$

A potência limiar aumenta com a atenuação do guia e depende da geometria do modo de sinal pelo que o processo de fabricação dos guias deve ser optimizado. Como se verá adiante, existe um comprimento óptimo da cavidade que minimiza a potência limiar.

Para um sistema de **4 níveis**, o ganho no limite de intensidade de bombagem pequena é dado pela expressão (2.83) o que conduz à seguinte expressão para a potência limiar:

$$P_b^{\lim}(0) = \frac{\alpha_b h\nu_b\left(-\ln(R_1R_2 + 2\tilde{\alpha}_s L\right)}{2\tau_3\sigma_b^a\sigma_s^e\left(1-\exp(-\alpha_b L)\right)\iint N_0(x,y)s_o(x,y)b_o(x,y)dxdy} \tag{2.94}$$

No caso particular de dopagem homogénea a expressão anterior simplifica-se:

$$P_b^{\lim}(0)_{HOM} = \frac{h\nu_b A_{ef}}{2\tau_3\sigma_s^e\left(1-\exp(-\alpha_b L)\right)}\left(-\ln(R_1R_2) + 2\tilde{\alpha}_s L\right) \tag{2.95}$$

onde A_{ef} é definido pela expressão (2.93).

A diferença essencial entre as equações (2.90) e (2.94) resulta do facto dos sistemas de 4 níveis não apresentarem re-absorção do sinal, sendo as perdas totais da cavidade num percurso completo, P_c, por:

$$P_c = -\ln(R_1R_2) + 2L\tilde{\alpha}_s \tag{2.96}$$

Devido a este facto a potência limiar num sistema de 4 níveis não aumenta tão bruscamente com o aumento do comprimento da cavidade, como se verá adiante.

Os exemplos seguintes ilustram a evolução da potência de bombagem limiar com o

comprimento da cavidade, com a concentração dos iões activos e com a reflectividade dos espelhos, em lasers integrados de 3 e 4 níveis.

Para um laser de **3 níveis**, mostra-se na figura 2.26 a variação da potência de bombagem limiar a 1.48 μm com o comprimento da cavidade, para um laser a emitir a 1.53 μm fabricado num substrato dopado homogeneamente com iões de Er. Na figura 2.26 a) usa-se como parâmetros a concentração de iões de Er, fixando a reflectividade dos espelhos em $R_1 = R_2 = 99$ %; na figura 2.26 b) toma-se como parâmetro a reflectividade, sendo a concentração em 10^{19} cm^{-3}. No cálculo assumiram-se os seguintes valores para as grandezas características do material, medidas neste trabalho:

$$\sigma_b^a(1484\text{ nm}) = 0.6\text{x}10^{-20}\text{ cm}^2,\ \sigma_s^e(1531\text{ nm}) = 2.1\text{x}10^{-20}\text{ cm}^2$$
$$\sigma_s^a(1531\text{ nm}) = 2\text{x}10^{-20}\text{ cm}^2,\ \tilde{\alpha}_b = \tilde{\alpha}_s = 0.1\text{ cm}^{-1}$$

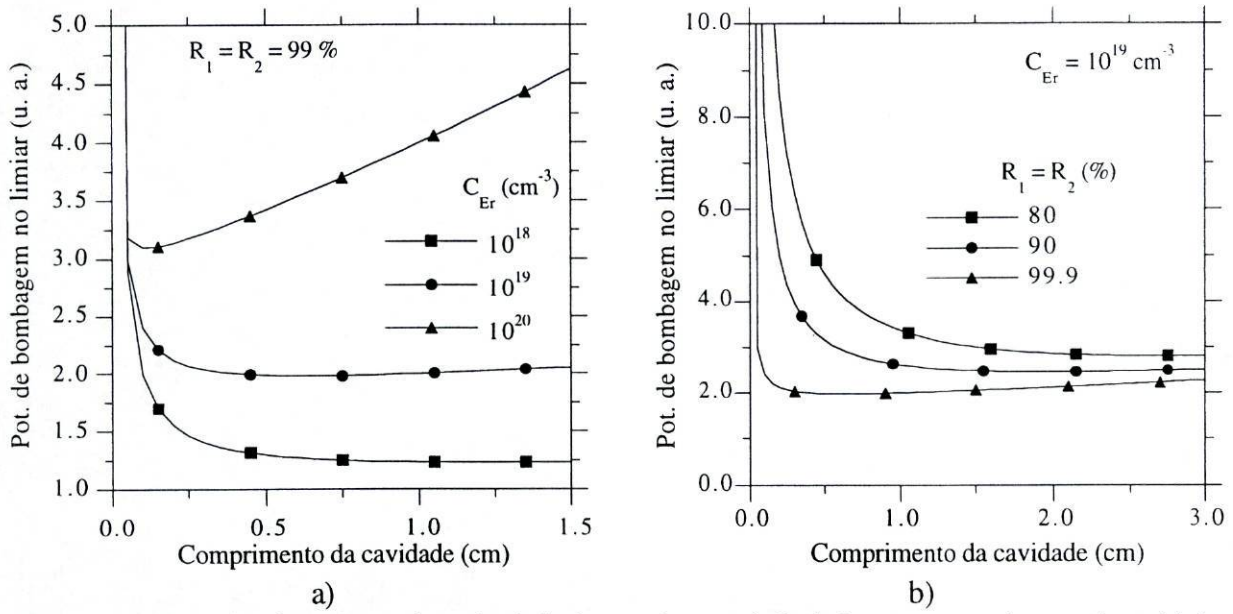


*Figura 2.26: Exemplos da variação da potência limiar em sistemas de **3 níveis** com o comprimento da cavidade e com: a) a concentração do elemento activo, b) a reflectividade dos espelhos.*

A observação da figura permite verificar a existência de um comprimento da cavidade que minimiza a potência limiar. Da figura 2.26 a) conclui-se que:

- Esse comprimento aumenta com a diminuição da concentração, devido à menor absorção da bombagem.
- O valor mínimo da potência limiar aumenta com o aumento da concentração de iões de Er, pois um maior número de iões tem de ser excitado para o nível superior.
- Quanto maior é a concentração, mais rapidamente a potência limiar aumenta com o aumento do comprimento da cavidade, dado que a re-absorção do sinal é mais importante.

Da figura 2.26 b) conclui-se que:

- Com a diminuição da reflectividade dos espelhos aumentam as perdas da cavidade e, portanto, aumenta a potência limiar; então o comprimento da cavidade deverá aumentar para que maior potência de bombagem seja absorvida, diminuindo o limiar de oscilação.

Na figura 2.27 ilustra-se o comportamento para um sistema de **4 níveis** supondo um laser fabricado num substrato dopado homogeneamente com iões de Nd a emitir a 1.08 μm, quando bombeado a 814 nm. Na figura 2.27 a) esse comportamento é representado para vários valores da concentração do ião activo, com $R_1 = R_2 = 14\ \%$ e, na figura 2.27 b), para diferentes valores da reflectividade e para a concentração de 10^{19} cm^{-3}. Foram considerados os seguintes valores para as grandezas características do material, medidos neste trabalho e extraídos de [200]:

$$\sigma_b^a(814\ \text{nm}) = 0.85\text{x}10^{-19}\ \text{cm}^2,\ \sigma_s^e(1.08\ \mu\text{m}) = 2.5\text{x}10^{-19}\ \text{cm}^2,\ \tilde{\alpha}_b = \tilde{\alpha}_s = 0.1\ \text{cm}^{-1}$$

Para cada valor da concentração, figura 2.27 a), a cavidade possui, como para um sistema de 3 níveis, um comprimento óptimo, que maximiza o ganho, valor a partir do qual a potência limiar aumenta devido à atenuação do guia; no caso de guias sem perdas, esse comprimento deve ser entendido como o valor mínimo que conduz à absorção quase total da bombagem. Com o aumento da concentração, o valor mínimo da potência limiar diminui devido ao aumento do ganho. Conforme referido anteriormente, o aumento da reflectividade, figura 2.27 b), traduz-se pela diminuição das perdas da cavidade, pelo que a potência limiar diminui, diminuindo também o comprimento da cavidade necessário para a absorver.

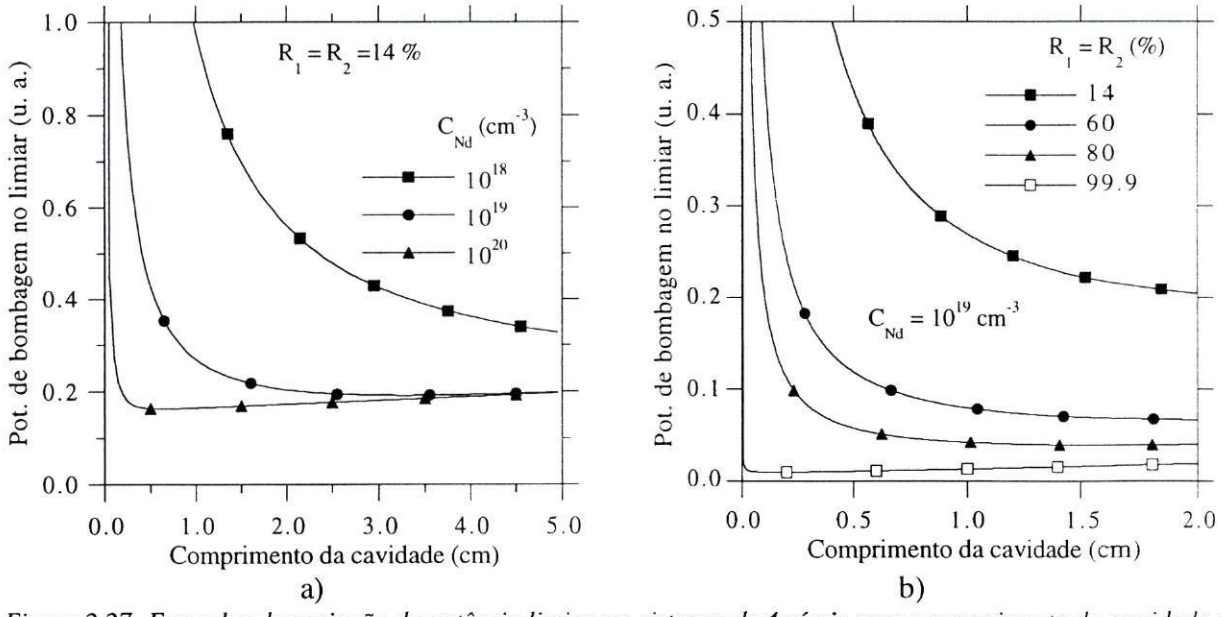


*Figura 2.27: Exemplos da variação da potência limiar em sistemas de **4 níveis** com o comprimento da cavidade e com: a) a concentração do elemento activo, b) a reflectividade dos espelhos.*

2.4.4.2 - Eficiência da emissão

Para potências de bombagem maiores do que o valor limiar a intensidade do sinal que se propaga no guia poderá ser elevada, pelo que não é necessariamente válida a aproximação para sinais de pequena intensidade, introduzida inicialmente. Devem agora ser consideradas as taxas de absorção e de emissão estimulada , w_a e w_e, definidas pelas expressões (2.43). Seguindo um procedimento idêntico ao utilizado anteriormente, derivam-se as equações diferenciais que

governam a evolução da intensidade da bombagem e do sinal, válidas para sinais de grande intensidade, que têm uma solução analítica aproximada [175]. A potência do laser desacoplada numa das extremidades é dada por:

$$P_{saida} = T_1 P_s^+(0) \qquad (2.97)$$

onde T_1 é a transmissão do espelho colocado nessa extremidade da cavidade no comprimento de onda do sinal, e $P_s^+(0)$ é a potência do sinal, que se propaga no sentido dessa extremidade. Numa oscilação estável, o ganho fornecido pelo meio laser deve equilibrar as perdas, não só no limiar de emissão mas também para potências de bombagem superiores; atendendo a esse facto, calcula-se $P_s^+(0)$ e, então, a potência da emissão será dada por [175]:

$$P_{saida} = \frac{T_1}{P_c}\frac{\nu_s}{\nu_b}\left(P_{b,abs} - P_{b,abs}^{\lim}\right) \qquad (2.98)$$

onde $P_{b,abs}^{\lim}$ é a potência de bombagem absorvida no limiar, $P_{b,abs}$ a potência absorvida com o laser a emitir e P_c é dado pelas expressões (2.89) e (2.96) para sistemas de 3 e 4 níveis, respectivamente. A potência de saída do laser é, assim, uma função linear da potência de bombagem absorvida.

A eficiência da emissão é definida como a razão entre a potência emitida e a potência de bombagem absorvida acima do limiar, sendo dada por:

$$E_{em,abs} = \frac{P_{saida}}{\left(P_{b,abs} - P_{b,abs}^{\lim}\right)} = \frac{T_1}{P_c}\frac{\nu_s}{\nu_b} \qquad (2.99)$$

Se esta grandeza for definida como a razão entre a potência emitida e a potência de bombagem lançada no guia acima do limiar, então:

$$E_{em,lan} = \frac{P_{saida}}{\left(P_b(0) - P_b^{\lim}(0)\right)} = \frac{T_1}{P_c}\frac{\nu_s}{\nu_b}\left(1 - \exp(-\alpha_b L)\right) \qquad (2.100)$$

Na figura 2.28 representa-se a variação da potência da emissão laser a 1.53 e 1.08 μm em lasers integrados em Er:$LiNbO_3$ e Nd:$LiNbO_3$, respectivamente, em função da potência de bombagem acoplada, para vários valores da concentração do elemento activo e para o comprimento da cavidade de 1.5 cm. A figura 2.28 a) ilustra essa variação para Er:$LiNbO_3$ com excitação a 1.48 μm e a figura 2.28 b) para Nd:$LiNbO_3$.com bombagem a 0.81 μm. Além das grandezas características dos materiais e dos guias de onda indicadas a cima, foram utilizados os seguintes parâmetros [207]:

	Er:$LiNbO_3$	Nd:$LiNbO_3$
Tempo de vida	2.6 ms	100 μs
Reflectividade (%) ($R_1 = R_2$)	90	70
Área efectiva (μm^2)	65	35

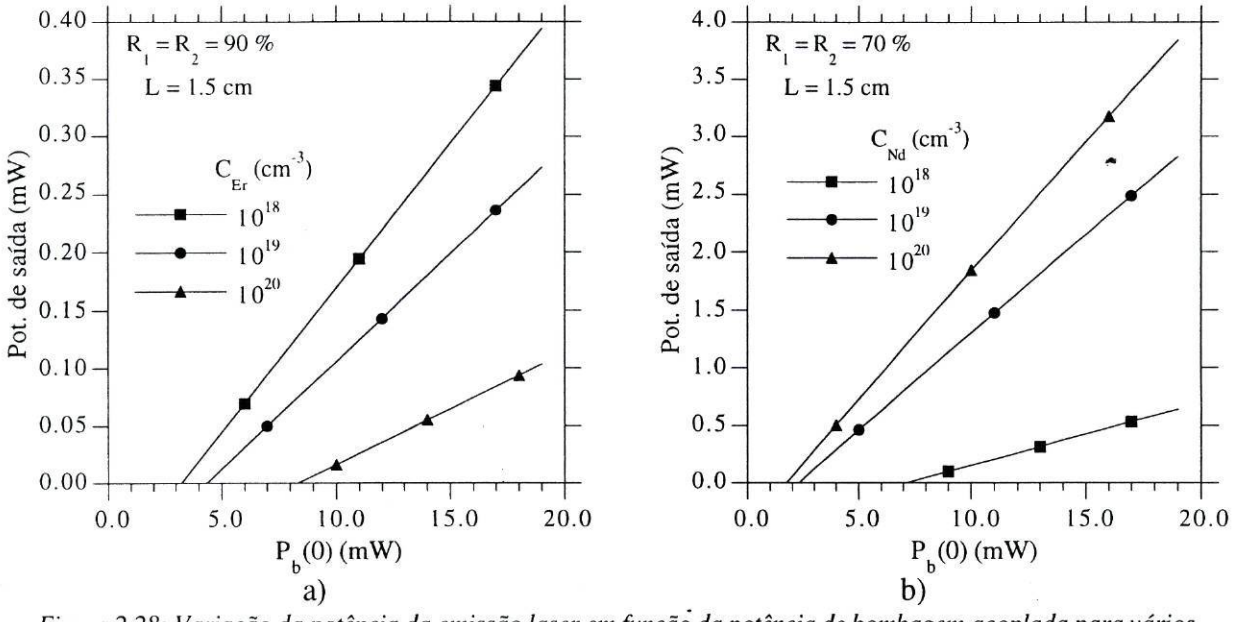


Figura 2.28: Variação da potência da emissão laser em função da potência de bombagem acoplada para vários valores da concentração do elemento activo e para sistemas de: a) 3 níveis ($Er:LiNbO_3$); b) 4 níveis ($Nd:LiNbO_3$).

2.4.4.3 - Optimização da cavidade

Para a demonstração inicial da oscilação laser em determinado sistema material é conveniente que a potência de bombagem limiar seja minimizada, optimizando o comprimento da cavidade e utilizando espelhos de elevada reflectividade. Todavia, a maximização da potência de saída para uma dada potência de bombagem disponível requer a optimização não só do comprimento da cavidade, mas também da reflectividade dos espelhos, em função da concentração do elemento activo.

Nas figuras 2.29 a) e 2.30 a) ilustra-se, para sistemas de 3 níveis ($Er:LiNbO_3$) e 4 níveis ($Nd:LiNbO_3$), respectivamente, a variação da potência de saída a 1.53 e 1.08 μm em função da reflectividade do espelho de saída, para vários valores do comprimento da cavidade e para a concentração de iões de 10^{19} cm^{-3}. As figuras 2.29 b) e 2.30 b) representam a variação da mesma grandeza para vários valores da concentração e para o comprimento da cavidade de 1.0 cm. Em todos os casos considerou-se a potência de bombagem constante e o valor de 99 % para a reflectividade do espelho de acoplamento, tendo sido utilizadas as grandezas características dos materiais indicadas anteriormente.

Como se pode concluir das figuras, existe, para ambos os sistemas materiais, um valor de reflectividade que maximiza a potência de saída para uma dada potência de bombagem. Se a concentração for fixada, a potência aumenta inicialmente com o aumento do comprimento da cavidade, após o que diminui, devido à re-absorção da emissão e às perdas de propagação no caso do sistema de 3 níveis, de forma mais suave e devido apenas às perdas no sistema de 4 níveis. Para o valor específico do comprimento da cavidade escolhido, no sistema de 3 níveis a potência diminui com o aumento da concentração devido à re-absorção da emissão, e no sistema de 4 níveis aumenta com a concentração, devido ao aumento do ganho, saturando para valores

mais elevados.

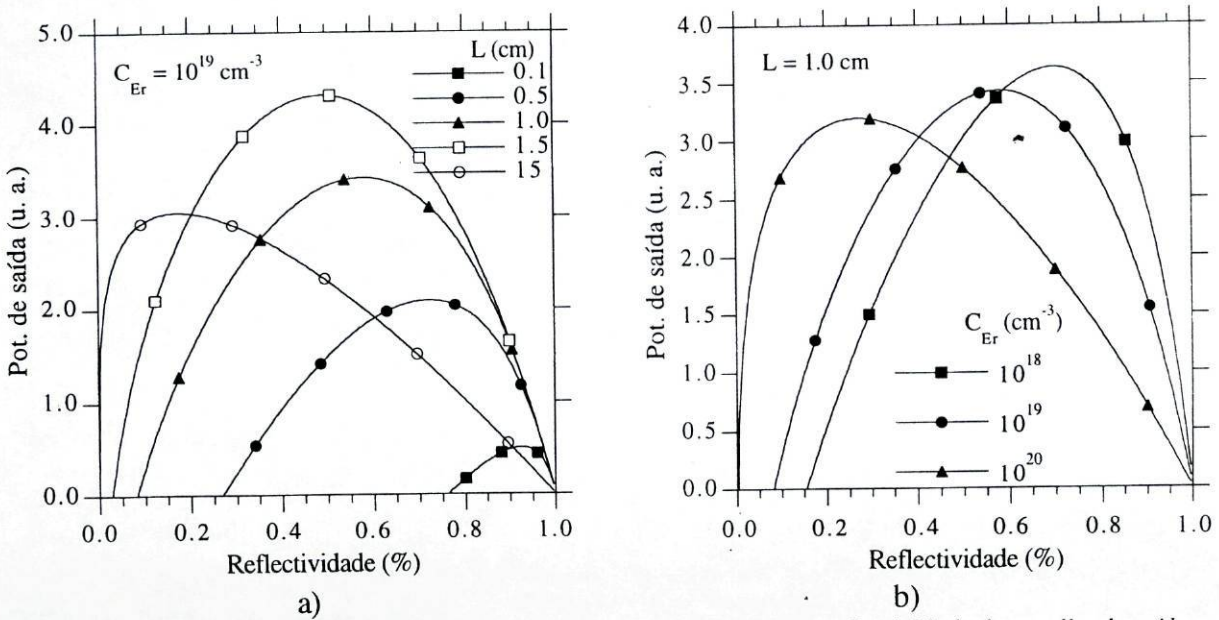


*Figura 2.29: Variação da potência de saída em sistemas de **3 níveis** com a reflectividade do espelho de saída, variando: a) o comprimento da cavidade; b) a concentração do elemento activo.*

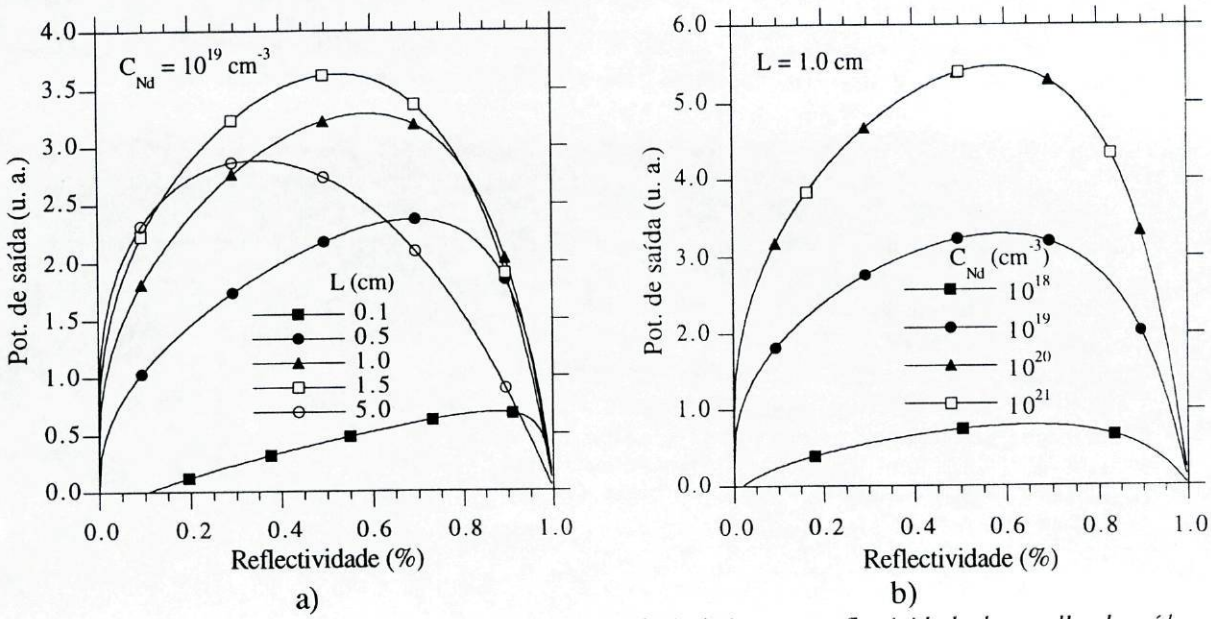


*Figura 2.30: Variação da potência de saída em sistemas de **4 níveis** com a reflectividade do espelho de saída, variando: a) o comprimento da cavidade; b) a concentração do elemento activo.*

2.5 - Comentários

A revisão da literatura apresentada mostra, através do número bastante significativo de publicações recentes, o interesse e a actualidade da investigação na área de amplificadores ópticos e lasers integrados em substratos planares, concretamente em vidros e em $LiNbO_3$.

Essas publicações reflectem a diversidade, qualidade e complexidade dos dispositivos demonstrados, nomeadamente, lasers em Er:$LiNbO_3$ com potências de emissão da ordem das dezenas de miliwatt, limiares de oscilação de ≈20 mW, larguras espectrais da ordem de 8 kHz, funcionamento "mode-locked" ou "Q-switched", e capacidade de sintonia de comprimento de

onda. Foram demonstrados alguns dispositivos baseados em guias de onda fabricados em materiais anteriormente investigados no âmbito da óptica convencional (YAG, por exemplo). Apesar dos primeiros amplificadores e lasers integrados em $LiNbO_3$ terem sido realizados em substratos dopados homogeneamente, dispositivos mais complexos têm sido realizados em cristais dopados por difusão térmica.

A investigação nesta área abrange dispositivos fabricados noutros materiais, com propriedades interessantes, tais como polímeros, semicondutores, $LiTaO_3$ e GGG, e inclui outros elementos activos como, por exemplo, Nd, Yb e Tm.

Foram desenvolvidos modelos com diferentes graus de complexidade para compreender o funcionamento dos dispositivos e permitir o seu projecto e optimização. O modelo implementado e que foi atrás descrito, é utilizado nos capítulos seguintes para simular e projectar lasers em Nd:$LiNbO_3$ e amplificadores ópticos em Er:$LiNbO_3$.

Referências

1 Urquhart P., "Review of rare earth doped lasers and amplifiers", Proc. IEE J, **135**, 385 (1988).

2 Bjarklev A., "Optical Fiber Amplifiers", Artech House, 1993.

3 Lawrence M., "Lithium niobate integrated optics", Rep. Prog. Phys., **56**, 363 (1993).

4 Hattori K., Kitagawa T., Oguma M., Ohmuri Y., Horiguchi M., "Erbium doped silica based waveguide integrated with a 980/1530 nm WDM coupler", Electron. Lett., **30**, 856 (1994).

5 Brinkman R., Baumann I., Dinand M., Sohler w., Suche H., "Erbium doped single and double pass Ti:$LiNbO_3$ waveguide amplifiers", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 2356 (1994).

6 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.

7 Kashyap R., Armitage J.R., Campbell R.J., Williams D.L., Maxwell G.D., Ainslie B.J., Millar C.A., "Ligth sensitive optical fibres and planar waveguides", B.T.Technol. J., **11**, (1993).

8 Maxwell G.D., Kashyap R., Ainslie B.J., Williams D.L., Armitage J.R., "UV written 1.5 μm reflection filters in single mode planar silica guides", Electron. Lett., **28**, 2106 (1992).

9 Mizrahi V., "Ultraviolet laser fabrication of ultrastrong optical fiber gratings and of germania doped channel waveguides", Appl. Phys. Lett., **63**, 1727 (1993).

10 Sochtig J., Schutz H., Widmer R., Lehmann H., Gross R., "Grating reflectors for erbium doped lithium niobate waveguide lasers", SPIE, **2213**, 98 (1994).

11 Sanford N.A., Aust J.A., Malone K.J., Larson D.R., "Linewidth narrowing in an imbalanced Y branch waveguide laser", Opt. Lett., **18**, 283 (1993).

12 Barnsley P., Urquhart P., Millar C., Brierley M., "Fiber Fox-Smith resonators: application to single longitudinal mode operation of fiber lasers", J. Opt. Soc. Am., **5**, 1339 (1988).

13 Brierley M., Urquhart P., "Transversely coupled fiber Fabry Pérot resonators: performance characteristics", Appl. Opt., **26**, 4841 (1987).

14 Sanchez F., "Matrix algebra for all fiber optical resonators", J. Ligh. Tech., **9**, 838 (1991).

15 Mwarania E., Wilkinson J.S., "Modeling of Y junction waveguide resonators", J. Ligh. Tech., **10**, 1700 (1992).

16 Herrmann H., Reich P., Reimann V., Ricken R., Seibert H., Sohler W., "Integrated optical, TE and TM pass, acoustically tunable, double stage wavelength filters in $LiNbO_3$", Electron. Lett., **28**, 642 (1992).

17 Gabrielyan V.T., Kaminskii A.A., Li L., "Absorption and luminescence spectra and energy levels of Nd^{3+} and Er^{3+} ions in $LiNbO_3$ crystals", Phys. Stat. Sol. A, **3**, K37 (1970).

18 Dinand M., Sohler W., "Theoretical modeling of optical amplification in Er doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1267 (1994).

19 Kawachi M., "Silica waveguides on silicon and their application to integrated optic components", Opt.

Quantum Electron., **22**, 391 (1990).
20 Malone K.J., Veasey D.L., Sanford N.A., Hayden J.S., "Glasses for waveguide lasers", Prop. and Charac. Of Opt. Glass III, **2287**, 75 (1994).
21 Hibino Y., Kitagawa T., Shimizu M., Hanawa F., Sugita A., "Neodymium doped silica optical waveguide laser on silicon substrate", IEEE Photon. Tech. Lett., **1**, 350 (1989).
22 Takato N., Jinguji K., Yasu M., Toba H., Kawachi M., "Silica based single mode waveguides on silicon and their application to guided wave optical interferometers", J. Ligh. Tech., **6**, 1010 (1988).
23 Hida Y., Hibino H., Okazaki H., Ohmori Y., "10 m long silica based waveguide with a loss of 1.7 dB/m", Integrated Photonics Research, IThC6-1, 49 (1995).
24 Hattori K, Kitagawa T., Ohmori Y., Kobayashi M., "Laser diode pumping of waveguide laser based of Nd doped silica planar lightwave circuit", IEEE Photon. Tech. Lett., **3**, 882 (1991).
25 Hattori K, Kitagawa T., "Gain switching of waveguide laser based on Nd doped silica planar lightwave circuit pumped by laser diodes", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 973 (1992).
26 Kitagawa T., Hattori K, Hibino H., Ohmori Y., "Neodymium doped silica based planar waveguide lasers", J. Ligh. Tech., **12**, 436 (1994).
27 Tumminelli R., Hakimi F., Haavisto J., "Integrated optic Nd:glass laser fabricated by flame hydrolysis deposition using chelates", Opt. Let., **16**, 1100 (1991).
28 Bebbington J.A., Barbarossa G., Bonar J.R., Aitchinson J.S., "Rare earth doped silica waveguides on silicon fabricated by flame hydrolysis deposition and aerosol doping", Appl. Phys. Lett., **62**, 339 (1993).
29 Bonar J.R., Bebbington J.A., Aitchinson J.S., Maxwell G.D., Ainslie B.J., "Low threshold Nd doped silica planar waveguide laser", Electron. Lett., **30**, 229 (1994).
30 Bonar J.R., Bebbington J.A., Aitchinson J.S., Maxwell G.D., Ainslie B.J., "Aerosol doped Nd planar silica waveguide laser", Electron. Lett., **31**, 99 (1995).
31 Robertson G.R.J., Jessop P.E., "Optical waveguide laser using a RF sputtered Nd glass film", Appl. Opt., **30**, 278 (1991).
32 Sanford N.A., Malone K.J., Larson D.R., "Integrated optic laser fabricated by field assisted ion exchange in Nd doped soda lime silicate glass", Opt. Lett., **15**, 368 (1990).
33 Sanford N.A., Malone K.J., Larson D.R., "Extended cavity operation of rare earth doped glass waveguide lasers", Opt. Lett., **16**, 1097 (1991).
34 Sanford N.A., Malone K.J., Larson D.R., Hickernell R.K., "Y branch waveguide glass laser and amplifier", Opt. Lett., **16**, 1168 (1991).
35 Malone K.J., Sanford N.A., Hayden J.S., "Integrated optic laser emitting at 906, 1057, and 1358 nm", Electron. Lett., **29**, 693 (1993).
36 Aoki H., Maruyama O., Asahara Y., "Glass waveguide laser", IEEE Photon. Tech. Lett., **2**, 459 (1990).
37 Aoki H., Maruyama O., Asahara Y., "Glass waveguide laser operated around 1.3 μm", Electron. Lett., **26**, 1911 (1990).
38 Aoki H., Ishikawa E., Asahara Y., "Nd^{3+} doped glass waveguide amplifier at 1.054 μm", Electron. Lett., **27**, 231 (1991).
39 Aust J.A., Malone K.J., Sanford N.A., "Passive Q-switched Nd doped glass waveguide laser", Opt. Lett., **20**, 425 (1995).
40 Mwarania E.K., Reekie L., Wang J., Wilkinson J.S., "Low threshold monomode ion exchanged waveguide lasers in neodymium doped BK-7 glass", Electron. Lett., **26**, 1317 (1990).
41 Miliou A.N., Cao X.F., Srivastava R., Ramaswamy R.V., "15 dB amplification at 1.06 μm in ion exchanged silicate glass waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 416 (1993).
42 Mwarania E.K., Wang J., Lane J., Wilkinson J.S., "Neodymium doped ion exchanged waveguide lasers in BK-7 glass", J. Ligh. Tech., **11**, 1550 (1993).
43 François V., Ohtsuki T., Peyghambarian N., Najafi S.I., "Thermally silver ion exchanged integrated optic lasers in neodymium doped silicate glass", Opt. Comm., **119**, 104 (1995).
44 Mwarania E.K., Murphy D.M., Hempstead M., Reekie L., Wilkinson J.S., "Integrated Q-switched multi cavity glass waveguide laser", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 237 (1992).
45 Roman J.E., Winick K.A., "Nd doped channel waveguide laser containing an integrated distributed Bragg reflector", Appl. Phys. Lett., **61**, 2744 (1992).
46 Veasey D.L., Malone K.J., Aust J.A., Sanford N.A., Roshko A., "Distributed feedback lasers in rare earth doped phosphate glass", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.
47 Kitagawa T., Hattori K., Shimizu M., Ohmori Y., Kobayashi M., "Guided wave laser based on Er doped silica planar lightwave circuit", Electron. Lett., **27**, 334 (1991).
48 Kitagawa T., Hattori K., Shuto K., Yasu M., Kobayashi M., Horiguchi M., "Amplification in Er doped silica based planar lightwave circuits", Optical Amplifiers and their Applications, PD-1, Santa-Fe, EUA, 1992.
49 Kitagawa T., Hattori K., Shuto K., Yasu M., Kobayashi M., Horiguchi M., "Amplification in Er doped

silica based planar lightwave circuits", Electron. Lett., **28**, 1819 (1992).

50 Hattori K., Kitagawa T., Oguma M., Wada M., Temmyo J., Horiguchi M., "Erbium doped silica based planar waveguide amplifier pumped by 0.98 μm laser diodes", Electron. Lett., **29**, 357 (1993).

51 Kitagawa T., Hattori K., Hibino Y., Ohmuri Y., Horiguchi M., "Laser oscillation in Er doped silica based planar ring resonator", European Conference on Optical Communications, Berlim, Alemanha, 1992.

52 Oguma M., Kitagawa T., Hattori K., Horiguchi M., "Tunable Er doped Y branched waveguide laser", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 586 (1994).

53 Kitagawa T., Hill K., Johnson D.C., Malo B., Albert J., Theriault S., Bilodeau F., Hatori K., Hibino Y., "Photosensivity in P_2O_5-SiO_2 waveguides and its applications to Bragg reflectors in single frequency Er doped planar waveguide laser", Optical Fibre Communication Conference '94, PD17, 1994.

54 Shuto K., Hattori K., Kitagawa T., Ohmori Y., Horiguchi M., "Erbium doped phosphosilicate glass waveguide amplifier fabricated by PECVD", Electron. Lett., **29**, 138 (1993).

55 Shuto K., Hattori K., Kitagawa T., Horiguchi M., "Single mode waveguide amplifier and laser in Er doped glass waveguide fabricated by PECVD ", European Conference on Optical Communications, MoP2.3, 1993.

56 Pedersen B., Feuchter T., Poulsen M., Pedersen J., Kristensen M., Kromann R., "High concentration erbium doped silica on silicon grown by plasma enhanced PECVD", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

57 Nakazawa M., Kimura Y., "Electron beam vapour deposited Er doped glass waveguide laser at 1.53 μm", Electron. Lett., **28**, 2054 (1992).

58 Shmulovich J., Wong A., Wong Y.H., Becker P.C., Bruce A.J., Adar R., "Er^{3+} glass waveguide amplifier at 1.5 μm on silicon", Electron. Lett., **28**, 1181 (1992).

59 Shmulovich J., Wong Y.H., Nykolak G., Becker P.C., Adar R., Bruce A.J., Muehler D.J., Adams G., Fishteyn M., "15 dB net gain demonstration in Er^{3+} glass waveguide amplifier on silicon", Optical Fibre Communications Conference, PD18-1, 1993.

60 Nykolak G., Becker P.C., Shmulovich J., Wong Y.H., DiGiovanni D.J., Bruce A.J., "Concentration dependent $4I_{13/2}$ lifetimes in Er^{3+} doped fibres and Er^{3+} doped planar waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **5**, 1013 (1993).

61 Nykolak G., Haner M., Becker P.C., Shmulovich J., Wong Y.H., "Systems evaluation of an Er^{3+} doped planar waveguide amplifier", IEEE Photon. Tech. Lett., **5**, 1184 (1993).

62 Ghosh, R., Shmulovich J., Kane C., Barros M., Nykolak G., Bruce A., Becker P., "8 mW threshold Er^{3+} doped planar waveguide amplifier", IEEE Photon. Tech. Lett., **8**, 518 (1996).

63 Feutcher T., Mwarania E.K., Wang J., Reekie L., Wilkinson J.S., "Erbium doped ion exchanged waveguide lasers in BK-7 glass", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 542 (1992).

64 Barbier D., Hubner J., Juoanno J.M., Kevorkian A., Lupascu A., "Waveguide amplifiers in rare earth doped glasses: fabrication, characterization, modelling and prospects", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

65 Trouchet D., Baguin A., Laborde P., Lerminiaux C., "Er^{3+} glass waveguide amplifier using the ion exchange technique", Optical Fibre Communications Conference, WG9, 1993.

66 Ohtsuki T., Peyghambarian N., Honkanen S., Najafi S.I., "Gain characteristics of a high concentration Er^{3+} doped phosphate glass waveguide", J. Appl. Phys., **78**, 3617 (1995).

67 Snoeks E., Hoven G.N., Polman A., Hendriksen B., Diemeer B., Piolo F., "Cooperative upconversion in erbium implanted sodalime silicate glass optical waveguides", J. Opt. Soc. Am B, **12**, 1468 (1995).

68 Polman A., Poate J.M., "Ion irradiation damage in Er doped silica proved by de Er^{3+} luminescence lifetime at 1.535 μm", J. Appl. Phys., **73**, 1669 (1993).

69 Polman A., Jacobson D.C., Eaglesham D.J., Kistler R.C., Poate J.M., "Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation", J. Appl. Phys., **70**, 3778 (1991).

70 Snoeks E., Hoven G.N., Polman A., Hendriksen B., Diemeer B., "Doping fibre compatible ion exchange channel waveguides with erbium by ion implantation", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

71 Kaminskii A.A., " Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes", CRC Press, 1996.

72 Laporta P., Taccheo S., Longhi S., Svelto O., Sacchi G., "Diode pumped microchip Er-Yb:glass laser", Opt. Lett., **18**, 1232 (1993).

73 Townsend J.E., Barnes W.L., Jedrzejewski K.P., Grubb S.G., "Yb^{3+} sensitised Er^{3+} doped silica optical fibre with ultrahigh transfer efficiency and gain", Electron. Lett., **27**, 1958 (1991).

74 Jackel J.L., Yan A., Vogel E.M., Lehmen A., Johnson J.J., Snitzer E., "Guided blue and green upconversion fluorescence in an erbium ytterbium containing silicate glass", Appl. Opt., **31**, 3390 (1992).

75 Artem'ev E.F., Murzin A.G., Fedorov Y.K., Fromzel V.A., "Some characteristics of the population inversion of the $^4I_{13/2}$ level of erbium ions in ytterbium erbium glasses", Sov. J. Quantum Electron., **11**,

1266 (1983).

76 Romám J.E., Hempstead M., Brocklesby W.S., Nouh S., Wilkinson J.S., Camy P., Lerminiaux C., Béguin A., "Diode pumped, ion exchanged Er/Yb waveguide laser at 1.5 μm in phosphorus free silicate glass", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

77 Romám J.E., Camy P., Hempstead M., Brocklesby W.S., Nouh S., Béguin A., Lerminiaux C., Wilkinson J.S., "Ion exchanged Er/Yb waveguide laser at 1.5 μm pumped by a laser diode", Electron. Lett., **31**, 1345 (1995).

78 Vossler G.L., Brooks C.J., Winick K.A., "Planar Er:Yb glass ion exchanged waveguide laser", Electron. Lett., **31**, 1162 (1995).

79 Barbier D., Gastaldo P., Hyde B., Jouanno J.M., Kervokian A., "Amplification in erbium doped microguides realised on phosphate glass", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

80 Myslinski P., Pan X., Barbard C., Chrostowki J., Sullivan B., Bayon J., "Q switched thulium doped fiber laser", Opt. Eng., **32**, 2025 (1993).

81 Yamamoto T., Miyajima Y., Komukai T., "1.9 μm Tm doped silica fibre laser pumped at 1.57 μm", Electron. Lett., **30**, 220 (1994).

82 Saissy A., Dussardier B., Maurice E., Monnom G., Pikhtin N., "Near infrared emission in Ho^{3+} fluorozirconate fibres", Pure Appl. Opt., **2**, 81 (1993).

83 Allain J.Y., Monerie M., Poignant H., "High efficiency CW thulium sensitised holmium doped fluoride fibre laser operating at 2.04 μm", Electron. Lett., **27**, 1513 (1991).

84 Allain J.Y., Monerie M., Poignant H., "Tunable CW lasing around 610, 635, 695, 715, 885, 910 nm in praseodymium doped fluorozirconate fibre", Electron. Lett., **27**, 189 (1991).

85 Shi Y., Poulsen C., Sejka M., Ibsen M., Poulsen O., "Tunable Pr^{3+} doped silica based fibre laser", Electron. Lett., **29**, 1426 (1993).

86 Petreski B., Murphy M., Collins S., Booth D., "Amplification in Pr^{3+} doped fluorozirconate optical fibre at 632.8 nm", Electron. Lett., **29**, 1421 (1993).

87 Ohishi Y., Kanamori T., Yamada M., Takahashi S., "Laser diode pumped Pr^{3+} doped and Pr^{3+}-Yb^{3+} codoped fluoride fibre amplifiers operating at 1.3 μm", Electron. Lett., **27**, 1995 (1991).

88 Miyajima Y., Sugawa T., Fukasaku Y., "38.2 dB amplification at 1.31 μm and possibility of 0.98 μm pumping in Pr^{3+} doped fluoride fibre", Electron. Lett., **27**, 1706 (1991).

89 Shepherd D.P., Brinck D., Wang J., Tropper A.C., Hanna D.C., Kakarantzas G., Towsend P.D., "1.9 μm operation of a Tm:lead germanate glass waveguide laser", Opt. Lett., **19**, 954 (1994).

90 Adam J.L., Smektaka F., Lucas J., "Active fluoride glass waveguides for laser sources", Opt. Mat., **4**, 85 (1994).

91 Lallier E., "Rare earth doped glass and $LiNbO_3$ waveguide lasers and optical amplifiers", Appl. Opt., **31**, 5276 (1992).

92 Kaminow I.P., Stulz L.W., "Nd:$LiNbO_3$ laser", IEEE J. Quantum Electron., **11**, 306 (1975).

93 Fan T.Y., Byer R.L., "Diode laser pumped solid state lasers", IEEE J. Quantum Electron., **24**, 914 (1988).

94 Plaza A.C., Fan T.Y., Digonnet M.J.F., Byer R.L., Shaw H.J., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ continuous wave laser pumped by a laser diode", Opt. Lett., **13**, 209 (1988).

95 Li M.J., Micheli M.P., Ostrowsky D.B., Lallier E., Breteau J.M., Papuchon M., Pocholle J.P., "Optical waveguide fabrication in neodymium doped lithium niobate", Electron. Lett., **24**, 914 (1988).

96 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Besset C.G., Pelletier E., Micheli M.P., Li M.J., He Q., Ostrowsky D.B., "Laser oscillation of single mode channel waveguide in Nd:MgO:$LiNbO_3$", Electron. Lett., **25**, 1491 (1989).

97 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide laser and amplifier", Opt. Lett., **15**, 682 (1990).

98 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Efficient Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **26**, 927 (1990).

99 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., Li M.J., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ channel waveguide laser devices", IEEE J. Quantun Electron., **27**, 618 (1991).

100 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Integrated Nd:MgO:$LiNbO_3$ FM mode locked waveguide laser", Electron. Lett., **27**, 936 (1991).

101 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., "Integrated Q switched Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **28**, 1428 (1992).

102 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., He Q., Ostrowsky D.B., "Short pulse, high power Q switched Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **29**, 175 (1993).

103 Brinkmann, R., Sohler W., Suche H., Wersig C., "Fluorescence and laser operation in single mode Ti

diffused Nd:MgO:$LiNbO_3$ waveguide structures", IEEE J. Quantum Electron., **28**, 466 (1992).

104 Hempstead M., Wilkinson J.S., Reekie L., "Waveguide lasers operating at 1084 nm in neodymium diffused lithium niobate", IEEE Photon. Tech.Lett., **4**, 852 (1992).

105 Buchal C., Mohr S., "Ion implantation, diffusion and solubility of Nd and Er in $LiNbO_3$", J. Mater. Res., **6**, 134 (1991).

106 Amin J., Hempstead M., Román J.E., Wilkinson J.S., "Tunable coupled cavity waveguide laser at room temperature in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **19**, 1541 (1994).

107 Amin J., Loh W.H., Hempstead M., Wilkinson J.S., "Multiple function waveguide laser in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

108 Haruna M., Sewai H., Nishihara H., Ikunishi S., Gozen T., Tanaka H., "Efficient laser oscillation in thermally Nd diffused MgO:$LiNbO_3$ singlemode waveguides", Electron. Lett., **30**, 412 (1994).

109 Sewai H., Haruna M., Nishihara H., Ikunishi S., Gozen T., Tanaka H., "An experimental approach to efficient and reproducible Nd doped $LiNbO_3$ waveguide lasers", Relatório interno, Universidade de Osaka, 1994.

110 Plissi M.V., Wilson M.G.F., "Proton exchange channel waveguide lasers in Nd:MgO:$LiNbO_3$", IEE Proc. J, **141**, 195 (1994).

111 Chandler P.J., Zhang L., Towsend P.D., "Ion implanted waveguides in doped $LiNbO_3$", ", Electron. Lett., **26**, 332 (1990).

112 Field S.J., Hanna D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Zhang L., Towsend P.D., "Ion implanted Nd:MgO:$LiNbO_3$ planar waveguide laser", Opt. Lett., **16**, 481 (1991).

113 Korotky S.K., Marcatili E.A.J., Eisenstein G., Veselka J.J., Heismann F., "Integrated optic narrow linewidth laser", Appl. Phys. Lett., **49**, 10 (1986).

114 Hollemann G., Peik E., Walther H., "Frequency stabilized diode pumped Nd:YAG laser at 946 nm with harmonics at 473 and 237 nm", Opt. Lett., **19**, 192 (1994).

115 Pruneri V., Koch R., Kazansky P.G., Clarkson W., Russell P.S.J., Hanna D.C., "49 mW of CW blue light generated by first order quasi phase matched frequency doubling of a diode pumped 946 nm Nd:YAG laser", Opt. Lett., **20**, 2375 (1995).

116 Somekh S., Yariv A., "Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties", Opt. Comm., **6**, 301 (1972).

117 Webjorn J., Pruneri V., Russel P.S.J., Barr J., Hanna D.C., "Quasi phase matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes", Electron. Lett., **30**, 894 (1994).

118 Amin J., Pruneri V., Webjorn J., Russel P.S.J., Hanna D.C., Wilkinson J.S., "Blue light generation in a periodically poled Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide", Opt. Comm., **135**, 41 (1997).

119 Webjorn J., Amin J., Hempstead M., Russel P.S.J., Wilkinson J.S., "Electric field induced periodic domain inversion in Nd^{3+} diffused $LiNbO_3$", Electron. Lett., **30**, 2135 (1994).

120 Brown C.T.A., Amin J., Shepherd D.P., Tropper A.C., Hempstead M., Almeida J.M.M.M., " A 900 nm Ti:Nd:$LiNbO_3$ waveguide laser", enviado para publicação na revista Opt. Lett. (1997).

121 Betts G.E., O'Donnell F., Ray K., "Effect of annealing on photorefractive damage in titanium indiffused $LiNbO_3$ modulators", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 211 (1994).

122 Brinkmann R., Sohler W., Suche H, "Absorption, fluorescence and stimulated emission in Ti diffused Er:$LiNbO_3$ waveguides", SPIE, **1362**, 377 (1990).

123 Brinkmann R., Buchal C., Mohr S., Eohler W., Suche H., "Annealed Er implanted single mode $LiNbO_3$ waveguides", Integrated Photonics Research, PD-1, 1991.

124 Helmfrid S., Arvidsson G., Webjorn J., Linnarson M., Pihl T., "Stimulated emission in Er:Ti:$LiNbO_3$ channel waveguides close to the 1.53 μm transition", Electron. Lett, **27**, 913 (1991).

125 Fleuster M., Buchal C., Holzbrecher H., Breuer U., Dinand M., Suche H., Brinkmann R., Sohler W., "MeV ion implantation of Er into $LiNbO_3$", Materials Research Society Symposium, 279 (1993).

126 Fleuster M., Buchal C., Snoeks E., Polman A., "Optical and structural properties of MeV erbium implanted $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **75**, 173 (1994).

127 Fleuster M., Buchal C., Snoeks E., Polman A., "Rapid thermal annealing of MeV erbium implanted $LiNbO_3$ single crystals for optical doping", Appl. Phys. Lett., **65**, 225 (1994).

128 Hoven G.N., Koper R.J., Polman A., Dam C., Uffelen J.W., Smit M.K., "Net optical gain at 1.53 μm in Er doped Al_2O_3 waveguides on silicon", Appl. Phys. Lett., **68**, 1886 (1996).

129 Brinkmann R., Sohler W., Suche H., "Continuous wave Er diffused $LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett, **27**, 415 (1991).

130 Baumann I., Brinkmann R., Buchal C., Dinand M., Fleuster M., Holzbrecher H., Sohler W., Suche H., "Er indiffused waveguides in $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

131 Baumann I., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Suche H., " Er diffusion doping of $LiNbO_3$ ", Rare Earth Doped Optical Waveguides, Les Houches, França, 1994.

132 Becker P., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Suche H., "Er diffused Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser of 1563 nm and 1576 nm emission wavelengths", Appl. Phys. Lett., **61**, 1257 (1992).

133 Becker P., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Suche H., " Er diffused Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser emitting at 1563 and 1576 nm wavelength", Integrated Photonics Research, 314, 1992.

134 Dinand M., Sohler W., "Theoretical modeling of optical amplification in Er doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1267 (1994).

135 Brinkmann R., Baumann I., Dinand M., Sohler W., Suche H., "Erbium doped single and double pass Ti:$LiNbO_3$ waveguide amplifiers", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 2356 (1994).

136 Zhang D., Chen C., Ding G., Zhang J., Cui Y., "Dependence of Ti diffused Er:$LiNbO_3$ laser efficiency on waveguide fabrication parameters and pump wavelength", IEEE J. Quantum Electron., **33**, 1231 (1997).

137 Annual Report 1993/94, Applied Physics/Integrated Optics, Univ. de Paderborn, editado por Sohler W., 1994.

138 Brinkmann R., Baumann I., Dinand M., Liefeld C., Sohler W., Suche H., "Acoustically tunable wavelength filter with gain", IEEE Photon. Tech. Lett, **6**, 519 (1994).

139 Baumann I., Johlen D., Sohler W., Suche H., Tian F., "Acoustically tunable Ti:Er:$LiNbO_3$ waveguide laser", European Conference on Optical Communications, Florença, Itália, 1994.

140 Suche H., Baumann I., Hiller D., Sohler W., "Mode locked Er:Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **29**, 1111 (1993).

141 Suche H., Wessel R., Westenhofer S., Sohler W., Bosso S., Carmannini C., Corsini R., "Harmonically mode locked Er:Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser", Opt. Lett., **20**, 596 (1995).

142 Suche H., Hiller D., Baumann I., Sohler W., "Integrated optical spectrum analyser with internal gain", IEEE Photon. Tech. Lett., **7**, 505 (1995).

143 Sochtig J., Grob R., Baumann I., Sohler W., Schutz H., Widmer R., "DBR waveguide laser in erbium diffusion doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **31**, 551 (1995).

144 Grob R., Sochtig J., Baumann I., Sohler W., Schutz H., Widmer R., "Integrated DBR laser in erbium diffusion doped $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

145 Sochtig J., Schutz H., Widmer R., Corsini R., Hiller D., Carmannini C., Consonni G., Bosso S., Gobbi L., "Monolithically integrated DBR waveguide laser and intensity modulator in erbium doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **32**, 899 (1996).

146 I Baumann, Bosso S., Brinkmann R., Corsini R., Dinand M., Greiner A., Schafer K., Sochtig J., Sohler W., Suche H., Wessel R., "Er doped integrated optical devices in $LiNbO_3$", IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron., **2**, 355 (1996).

147 Huang C., McCaughan L., "Er diffused Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide optical amplifiers pumped at 980 nm", Electron. Lett., **32**, 215 (1996).

148 Huang C., McCaughan L.,"980 nm pumped Er doped $LiNbO_3$ waveguide amplifiers: a comparison with 1484 nm pumping", IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron., **2**, 367 (1996).

149 Amin J., Aust J.A., Sanford N.A., "Z propagating waveguide lasers in rare earth doped Ti:$LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 3785 (1996).

150 Huang C., McCaughan L., "Polarization dependent enhancement of population inversion and of green upconversion in Er:$LiNbO_3$ by Yb codoping", IEEE Photon. Tech. Lett., **9**, 599 (1997).

151 Jones J.K., Sandro J.P., Hempstead M., Shepherd D.P., Large A.C., Tropper A.C., Wilkinson J.S., "Channel waveguide laser at 1 μm in Yb indiffused $LiNbO_3$", Opt. Lett., **20**, 1477 (1995).

152 Johnson L.F., Ballman A.A., "Coherent emission from rare earth ions in electro optic crystals", J. Appl. Phys., **40**, 297 (1969).

153 Sandro J.P., Jones J.K., Shepherd D.P., Hempstead M., Wang J., Tropper A.C., "Non photorefractive CW Tm indiffused Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser operating at room temperature", ", IEEE Photon. Tech. Lett., **8**, 209 (1996).

154 Sandro J.P., Jones J.K., Shepherd D.P., Webjorn J., Hempstead M., Wang J., Tropper A.C., "Tm^{3+} indiffused $LiNbO_3$ waveguide lasers", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

155 Nunez L., Tocho J., Garcia J., Rodriguez E., Cusso F., Hanna C., Tropper A.C., Large A.C., "Optical absorption and luminescence of Tm^{3+} doped $LiNbO_3$ and $LiNbO_3$ (MgO) crystals", J. Lumin., **55**, 253 (1993).

156 Nunez L., Cusso F., "Polarized absorption and energy levels of $LiNbO_3$:Tm and $LiNbO_3$:(MgO):Tm", J. Phys. Condens. Matter., **5**, 5301 (1993).

157 Lorenzo A., Bausá L.E., Solé J.G., "Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in $LiNbO_3$", Phys. Rev. B, **51**, 16643 (1995).

158 Sanford N.A., Aust J.A., Malone K.J., Larson D.R., Roshko A., "Nd: $LiTaO_3$ waveguide laser", Opt. Lett., **17**, 1578 (1992).

159 Nouh S., Baldi P., Micheli M., Monnom G., Ostrowsky D.B., Lallier E., Papuchon M., "Laser action in

$Nd:LiTaO_3$ proton exchange waveguide exhibiting proton induced excited state lifetime reduction", Electron. Lett., **28**, 2337 (1992).

160 Nouh S., Baldi P., Hadi K., Micheli M., Monnom G., Ostroswsky D.B., Lallier E., Papuchon M., "Fluorescence lifetime optimization of a low threshold, high efficiency, proton exchanged waveguide laser in $Nd:LiTaO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

161 Chandler P.J., Field S.J., Hanna D.C., Shepherd D.P., Townsend P.D., Zhang L., "Ion implanted Nd:YAG planar waveguide laser", Electron. Lett., **25**, 985 (1989).

162 Zhang L., Chandler P.J., Townsend P.D., Shepherd D.P., Field S.J., Hanna D.C., Tropper A.C., "Characterization of ion implanted waveguides in Nd:YAG", J. Appl. Phys., **69**, 3440 (1991).

163 Field S.J., Hanna D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Townsend P.D., Zhang L., "Ion implanted Nd:YAG waveguide lasers", IEEE J. Quantum. Electron., **27**, 428 (1991).

164 Hanna D.C., Large D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chartier I., Ferrand B., Pelenc D., "Low threshold quasi three level 946 nm laser operation of an epitaxially grown $Nd:Y_3Al_5O_{12}$ waveguide", Appl. Phys. Lett., **63**, 7 (1993).

165 Lacovara P., Choi H.K., Wang C.A., Aggarwal R.L., Fan T.Y., "Room temperature diode pumped Yb:YAG laser", Opt. Lett., **16**, 1089 (1990).

166 Hanna D.C., Jones J.K., Large A.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Rodman M.J., Townsend P.D., Zhang L., "Quasi three level 1.03 μm laser operation of a planar ion implanted Yb:YAG waveguide", Opt. Comm., **99**, 211 (1993).

167 Pelenc D., Chambaz B., Chartier I., Ferrand B., Hanna D.C., Large D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., "First laser operation at 1.03 μm of an epitaxially grown Yb:YAG waveguide", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

168 Field S.J., Hanna D.C., Large D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Townsend P.D., Zhang L., "An efficient diode pumped ion implanted Nd:GGG planar waveguide laser", Opt. Comm., **86**, 161 (1991).

169 Gill D.S., Eason R.W., Mendiola J., Chandler P.J., "Growth of crystalline $Gd_3Ga_5O_{12}$ thin film optical waveguides by pulsed laser deposition", Mat. Lett., **25**, 1, (1995).

170 Field S.J., Hanna D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Townsend P.D., Zhang L., "Ion implanted Nd:YAP planar waveguide laser", Electron. Lett., **26**, 1826 (1990).

171 Marcuse D., "Theory of Dielectric Optical Waveguides", Academic Press, 1991.

172 Yariv A., Yeh P., "Optical Waves in Crystals", John Wiley, 1984.

173 Henderson B., Imbusch G.F., "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Oxford University Press, 1989.

174 Yariv A., "Quantum Electronics", John Wiley, 1989.

175 Digonnet M.J.F, "Theory of operation of laser fiber devices", em "Rare Earth doped fiber lasers and amplifiers", editor Digonnet M.J.F, Marcel Dekker, 1993.

176 Arnaud J., "Classical theory of laser noise", Opt. Quantum Electron., **27**, 63 (1995).

177 Federighi M., Massarek I., Trwoga P., "Optical amplification in thin optical waveguides with high Er concentration", IEEE Photon. Tech. Lett., **5**, 227 (1993).

178 Blixt P., Nilsson J., Carlnas T., Jaskorzynska B., "Concentration dependent upconversion in Er^{3+} doped fiber amplifiers: experiments and modeling", IEEE Trans. Photon. Tech. Lett., **3**, 996 (1991),

179 Desurvire E., Simpson J., Becker P., "High gain erbium doped traveling wave fibre amplifier", Opt. Lett., **11**, 888 (1987).

180 Olshansky R., "Noise figure for erbium doped optical fibre amplifiers", Electron. Lett., **24**, 1363 (1988).

181 Armitage J., "Three level fiber laser amplifier: a theoretical model", Appl. Opt., **27**, 4831 (1988).

182 Ruhl F.F., "Calculation of optimum fibre lengths for EDFAs at arbitrary pump wavelengths", Electron Lett., **27**, 1443 (1991).

183 Ruhl F.F., "Accurate analytical formulas for gain optimized EDFAs", Electron Lett., **28**, 312 (1992).

184 Morkel P., Laming R., "Theoretical modeling of erbium doped fiber amplifiers with excited state absorption", Opt. Lett, **14**, 1062 (1989).

185 Giles C.R., Desurvire E., "Modeling of erbium doped fiber amplifiers", J. Light. Tech., **9**, 271 (1991).

186 Marz R., "Integrated Optics: Design and Modeling", Artech House, 1995.

187 Pfeiffer T., Bulow H., "Analytical gain equation for erbium doped fiber amplifiers including mode field profiles and dopant distribution", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 449 (1992).

188 Saleh A., Jopson R., Evankow J., Aspell J., "Modeling of gain in erbium doped fiber amplifiers", IEEE Photon. Tech. Lett., **2**, 714 (1990).

189 Pedersen B., Bjarklev A., Povlsen J., Dubdal K., Larsen C., "The design of erbium doped fiber amplifiers", J. Light. Tech, **9**, 1105 (1991).

190 Desurvire E., Giles C.R., Simpson J., "Gain dynamics of erbium doped fiber anplifiers", Proc. SPIE, **1171**, 103 (1989).

191 Dinand M., Schuette C., Brinkmann R., Sohler W, Suche H., "Relaxation oscillations in Er diffused

Ti:$LiNbO_3$ waveguide lasers", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

192 Maigron Y., Marcerou J., "Model of gain dynamics in EDFAs", Optical Amplifiers and their Applications (OAA'92), Santa Fe, 1992.

193 Desurvire E., Sulhoff J., Zyskind J., Simpson J., "Spectral dependence of gain saturation and effect of inhomogeneous broadening in erbium doped aluminosilicate fiber amplifiers", Optical Amplifiers and their Applications (OAA'90), Monterey, 1990.

194 Digonnet, M.J.F., Davis M.K., Pantell R., "Rate equations for clusters in rare earth doped fibers", Opt. Fiber Tech., **1**, 48 (1994).

195 Lumholt O., Bjarklev A., Rasmussen T., Lester C., "Rare earth doped integrated glass components: modeling and optimization", J. Light. Tech., **13**, 275 (1995).

196 Massarek I., Trwoga P., Federighi M., "Ion-ion interactions in waveguides with high Er concentration", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchâtel, Suiça, 1993.

197 Pasquale F., Zoboli M., Federighi M., Massarek I., "Finite element modeling of silica waveguide amplifiers with high erbium concentration", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1277 (1994).

198 Pasquale F, Federighi M., "Modelling of uniform and pair induced upconversion mechanisms in high concentration erbium doped silica waveguides", J. Light. Tech., **13**, 1858 (1995).

199 Horst F., Hoekstra T., Lambeck P., Popma T., "Design of 1480 nm diode pumped Er^{3+} doped integrated optical amplifiers", Opt. and Quantum Electron., **26**, S285 (1994).

200 Bandelloni G., Guidi M., Montrosset I., "Dynamical model of Nd:$LiNbO_3$ waveguide lasers", IEEE J. Quantum Electron., **32**, 297 (1996).

201 Giles C.R., Desurvire E., "Propagation of signal and noise in concatenated erbium doped fiber optic amplifiers", J. Light, Tech., **8**, 147 (1991).

202 Pedersen B., Bjarklev A., Povlsen J., Dybal K., Larsen C., "The design of erbium doped fiber amplifiers", J. Light, Tech., **9**, 1105 (1991).

203 Digonnet M.J.F., "Closed form expressions for the gain in three and four level laser fibers", IEEE J. Quantum Electron., **26**, 1788 (1990).

204 Desurvire E., Simpson J., "Amplification of spontaneous emission in erbium doped single mode fibers", J. Light, Tech., **7**, 835 (1989).

205 Desurvire E., Zirngibl M., Presby H., DiGiovanni D., "Characterization and modeling of amplified spontaneous emission in unsaturated erbium doped fiber amplifiers", IEEE Photon. Tech. Lett., **3**, 127 (1991).

206 Pasquale F., Zoboli M., "Analysis of erbium doped waveguide amplifiers by full vectorial finite element method", J. Light. Tech., **11**, 1565 (1993).

207 Sohler W., "Rare-earth doped LiNbO3 waveguide amplifiers and lasers", em "Waveguide Optoelectronics", editores Marsh J.H. e De La Rue R.M., Kluwer Academic Publishers, Series E, **226** (1992).

208 Suche H., "Erbium doped $LiNbO_3$ waveguide amplifiers and lasers", em "Guided Wave Nonlinear Optics", editores Ostrowsky D.B., Reinisch R., Kluwer Academic Publishers, Series E, **214** (1992).

3

Difusão de iões em cristais

Apresenta-se a teoria de difusão relevante na dopagem de $LiNbO_3$, por difusão de filmes finos. São expostas soluções analíticas da equação de difusão, exactas ou aproximadas, e ainda métodos de resolução numérica. Os perfis de concentração de Cr e Er em $LiNbO_3$, medidos por SIMS, foram analisados com base nessa teoria, e utilizados para extracção das grandezas características dos processos de difusão respectivos.

3.1 - Introdução

A amplificação óptica e a oscilação laser em $LiNbO_3$ só são possíveis quando este é dopado com espécies activas, como iões de terras-raras, introduzidas na rede cristalina de várias possíveis maneiras. Assim, para construir um amplificador óptico ou um laser integrado em $LiNbO_3$ é necessário, concorrentemente, dopar o cristal com um material activo e fabricar guias de onda na sua superfície.

Misturando um óxido da terra-rara em causa (TR_2O_3, geralmente) com os compostos que se utilizam como ponto de partida para crescer cristais de $LiNbO_3$ (Li_2CO_3 e Nb_2O_5), obtêm-se cristais homogeneamente dopados. A dopagem pode, ainda, ser produzida numa região superficial do cristal por implantação de iões. É necessário, neste caso, efectuar um tratamento térmico posterior que, por um lado, regenere a estrutura cristalina danificada e que, por outro, difunda os iões, de modo a obter-se uma região dopada com alguns micrometros de espessura. Um outro processo de dopagem consiste na deposição de um filme fino do material activo na superfície do cristal seguida de um tratamento térmico a alta temperatura (>1000 °C), durante um período de tempo que varia entre várias horas e alguns dias, conforme o elemento activo em questão. Este tratamento térmico tem a finalidade de difundir os iões na rede cristalina de modo a obter, como no processo anterior, uma região dopada com espessura semelhante.

Este último processo é interessante, pois permite introduzir um grau de liberdade adicional na construção de amplificadores ópticos e lasers integrados. O único parâmetro que pode ser controlado quando se introduz um material activo durante o crescimento é a sua concentração, enquanto na dopagem a partir de um filme fino, a concentração e a profundidade de dopagem podem ser controladas independentemente. Esta técnica permite, ainda, utilizar cristais de $LiNbO_3$ com boa qualidade óptica e dimensões até 75 mm, disponíveis comercialmente. Assim não há necessidade de recorrer ao crescimento de cristais com dopagem específica. A dopagem

por difusão de filmes finos ou por implantação, com as terras-raras Er, Nd, Yb e Tm, foi descrita [1, 2, 3]. Note-se, ainda, que dopagens mais complexas podem ser conseguidas num mesmo cristal (por exemplo, co-dopagem com duas terras-raras).

O aumento local de índice de refracção, necessário para fabricar guias de onda nestes cristais, é conseguido, geralmente, por dopagem com metais de transição (Ti, Ni, Cu e Zn) [4, 5, 6, 7]. Este método consiste em definir-se, na superfície do cristal, um filme fino metálico com espessura da ordem de dezenas de nanometros e largura da ordem de alguns micrometros, seguindo-se-lhe um tratamento térmico análogo ao descrito acima para dopagem com materiais activos a partir de um filme fino. Esse aumento local de índice de refracção no $LiNbO_3$ pode ser conseguido, também, por permuta iónica $H^+ \leftrightarrow Li^+$ (permuta de protões), em regiões da superfície do cristal previamente definidas [8, 9] por processos de microlitografia, usando-se um ácido hidratado a uma temperatura entre 150 e 300 °C. Nas regiões do cristal em contacto com o ácido vai existir uma permuta de iões (e consequente aumento de índice de refracção) que, dadas as temperaturas e tempos envolvidos, consiste essencialmente na migração de protões do ácido para o cristal e de iões lítio deste para o ácido. As características ópticas destes guias de onda podem ser optimizadas por tratamento térmico posterior, que provoca a migração de protões para o interior do substrato.

Quando a dopagem com o material activo é feita por difusão de um filme fino, é necessário ter em consideração a diferença das velocidades de difusão dos iões do material activo e dos iões responsáveis pelo aumento do índice de refracção. Dado que a velocidade de difusão dos primeiros é, em geral, menor que a dos últimos, é necessário, em primeiro lugar, dopar o cristal com o material activo e, em seguida, fabricar os guias de onda.

A optimização das características dos dispositivos ópticos integrados requer o conhecimento dos perfis de concentração dos iões usados na realização de guias de onda e na criação do meio activo, e da sua relação com os parâmetros de fabricação que influenciam os processos de difusão.

Os processos de dopagem e aumento de índice de refracção referidos têm em comum o facto de consistirem na migração ou permuta de espécies iónicas. Estes dois fenómenos são processos de difusão de matéria; a evolução espacial e temporal das concentrações respectivas é regida pela teoria de difusão, de que resultam equações diferenciais, que podem ser resolvidas analítica ou numericamente.

3.2 - Teoria de difusão

Designa-se por fenómenos de difusão uma classe de processos em que existe transporte de matéria envolvendo movimentos moleculares aleatórios. Um exemplo comum consiste no processo que conduz a uma coloração homogénea de um líquido, a partir de uma camada de corante, quando esse líquido se encontra num estado de repouso macroscópico. A analogia entre estes fenómenos e a transferência de calor por condução foi reconhecida por Adolf Fick (1842-

1905), fisiologista alemão que os analisou, pela primeira vez (1855), de uma maneira quantitativa, utilizando a equação matemática para a condução de calor derivada alguns anos antes por Fourier (1822).

A teoria de difusão em meios isotrópicos baseia-se na hipótese de que a taxa de transferência de uma substância através de uma superfície, por unidade de área, é proporcional ao valor do gradiente de concentração da substância, nessa superfície. Isto é:

$$\vec{F} = -D\frac{\partial C}{\partial n}\hat{n} \tag{3.1}$$

onde $\vec{F}$ é a taxa de transferência dessa substância, por unidade de área, C a sua concentração, n a coordenada espacial medida na direcção normal à superfície, e D o coeficiente de difusão. Quando a concentração da substância é pequena, este coeficiente pode ser considerado constante. O sinal negativo na equação (3.1) significa que o movimento da substância se verifica no sentido oposto ao do gradiente de concentração. Note-se que a equação (3.1) é válida, apenas, para meios isotrópicos.

3.2.1 - Equação de difusão - Lei de Fick

Considere-se, num meio isotrópico, uma superfície fechada S, e o fluxo de uma substância através dessa superfície:

$$\oint_S \vec{F}.\hat{n}dS \tag{3.2}$$

A quantidade dessa substância existente no volume V, interior a S, é:

$$\oint_V CdV \tag{3.3}$$

Por conservação da massa da substância:

$$\oint_S \vec{F}.\hat{n}dS = -\frac{\partial}{\partial t}\oint_V CdV \tag{3.4}$$

Usando o teorema da divergência, temos que:

$$\oint_V \nabla.\vec{F}dV = -\frac{\partial}{\partial t}\oint_V CdV \quad , \quad \forall V \tag{3.5}$$

donde se pode concluir que:

$$\nabla.\vec{F} = -\frac{\partial C}{\partial t} \tag{3.6}$$

Se o coeficiente de difusão for constante, a taxa de transferência $\vec{F}$ é dada por (3.1), e então (3.6)

pode escrever-se como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C \tag{3.7}$$

que se simplifica, para processos de difusão unidimensionais, para:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{3.8}$$

As equações (3.1) e (3.8) são conhecidas por, respectivamente, primeira e segunda leis de Fick.

3.2.2 - Problemas com solução analítica [10]

Por simplicidade, consideramos o caso da difusão unidimensional. Se o coeficiente de difusão for constante, a equação (3.8) tem solução analítica para alguns casos particulares de condições iniciais e fronteira.

3.2.2.1 - Fonte planar

Considere-se o caso particular em que a substância a difundir se encontra confinada, inicialmente, ao plano x=0. A seguinte função é uma solução da equação (3.8):

$$C(x,t) = \frac{A}{\sqrt{t}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{3.9}$$

onde A é uma constante arbitrária. Esta função é simétrica em relação a x=0, tem por limite zero quando |x| é arbitrariamente grande para t>0 e, para t=0, tem o valor zero para qualquer x, excepto para x=0. A quantidade de substância M, contida num cilindro de eixo normal ao plano x=0 e de secção recta unitária, que se difunde ao longo da direcção do eixo, é dada por:

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x)dx \tag{3.10}$$

Assumindo a distribuição de concentração dada por (3.9), obtem-se:

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{3.11}$$

Esta expressão descreve a migração, por difusão, de uma dada quantidade de matéria M, existente no instante t=0 no plano x=0. Na figura 3.1 representa-se o perfil de concentração para três instantes de tempo sucessivos.

A expressão (3.11) pode ser usada para obter soluções de outros problemas. No processo considerado anteriormente, metade da quantidade da substância movimenta-se no sentido negativo do eixo x, e a outra metade no sentido positivo. Se a fronteira em x=0 impedir o

movimento de metade da quantidade da substância no sentido negativo, podemos considerar que esta se reflecte no plano x=0, movendo-se no sentido positivo, sobrepondo-se à outra metade (que, originalmente, se movia no sentido positivo). A solução para este caso pode, assim, ser construida por sobreposição da solução do caso anterior na região x>0 com a solução na região x<0, após reflexão no plano x=0. Como a solução original é simétrica em torno de x=0, o perfil de concentração para este processo de difusão é dado por:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \tag{3.12}$$

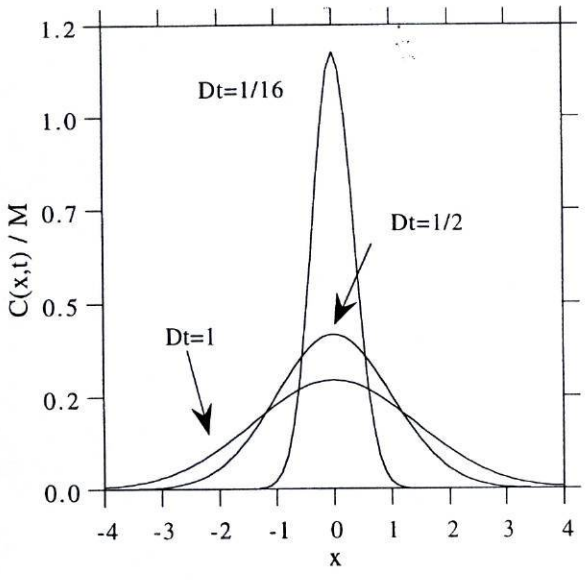


Figura 3.1: Perfil de concentração para uma fonte planar.

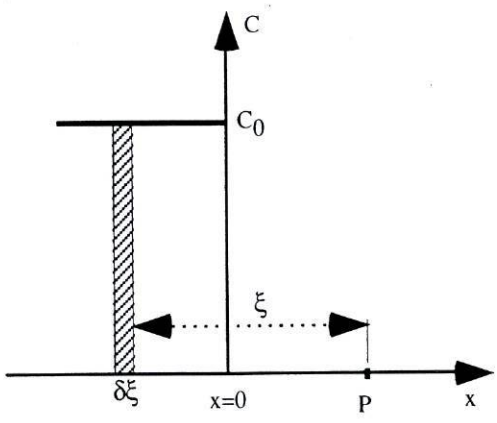


Figura 3.2: Distribuição inicial extensa.

3.2.2.2 - Distribuição inicial extensa (fonte infinita)

No caso tratado anteriormente, a substância que se difunde estava, inicialmente, localizada num plano. Frequentemente, na realidade, a substância encontra-se distribuida inicialmente numa região extensa. Um tal estado inicial pode ser definido da seguinte maneira:

$$C=C_0,\ x<0 \ \text{ e } \ C=0,\ x>0\ ,\ \text{para } \ t=0 \tag{3.13}$$

A solução para este problema pode ser deduzida considerando a distribuição inicial como sendo composta por um número infinito de fontes quase planares, de largura infinitesimal.

Considere-se, ainda, a quantidade de substância $C_0\delta\xi$ contida numa região elementar de largura $\delta\xi$, figura 3.2. A concentração num ponto P, à distância ξ da fonte e num instante t, pode ser calculada a partir de (3.11):

$$dC(\xi,t) = \frac{C_0\delta\xi}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) \tag{3.14}$$

donde:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{+\infty} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) d\xi = \frac{C_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\eta_0}^{+\infty} \exp(-\eta^2) d\eta \qquad (3.15)$$

sendo: $\eta = \frac{\xi}{2\sqrt{\pi Dt}}$ e $\eta_0 = \frac{x}{2\sqrt{\pi Dt}}$

que pode ser escrita como:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} Erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (3.16)$$

usando a função Erfc. O perfil de concentração normalizado está representado na figura 3.3.

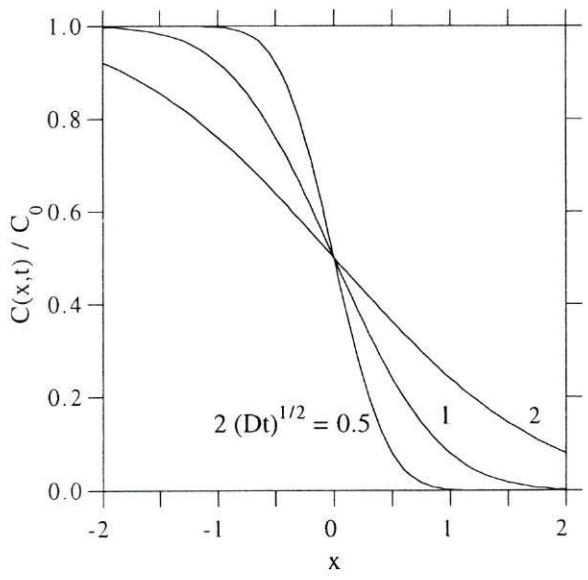


Figura 3.3: Perfil de concentração para uma distribuição inicial extensa.

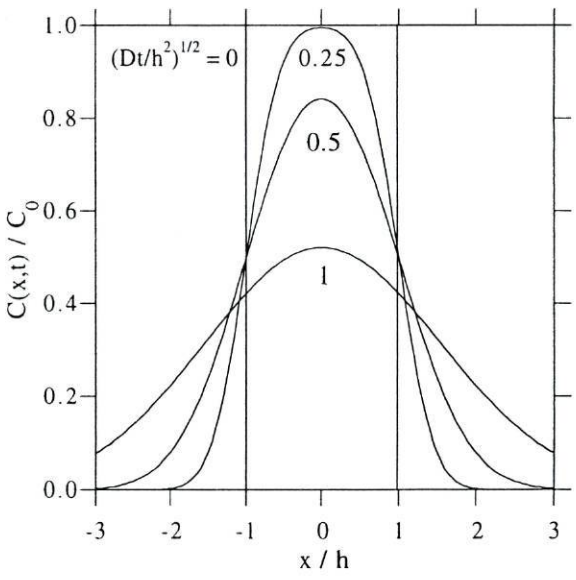


Figura 3.4: Perfil de concentração para uma fonte finita.

3.2.2.3 - Distribuição inicial extensa (fonte finita)

Situação A

Um outro caso de interesse é aquele em que a substância se encontra confinada, inicialmente, à região -h<x<+h. Este estado inicial pode ser definido da seguinte maneira:

$$C=C_0,\ -h<x<+h \quad e \quad C=0,\ x>h \ ou\ x<-h\ , \qquad para\ t=0 \qquad (3.17)$$

A solução pode ser encontrada pelo método descrito anteriormente. Neste caso, o perfil de concentração pode ser obtido somando a contribuição das fontes quase planares contidas numa região de largura 2h, isto é:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{x-h}^{x+h} \exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) d\xi \qquad (3.18)$$

O integral na equação anterior pode ser expresso de maneira análoga à usada para obter (3.16),

obtendo-se:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2}\left[Erf\left(\frac{h-x}{2\sqrt{Dt}}\right) + Erf\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (3.19)$$

O perfil de concentração devido a esta distribuição inicial está representado na figura 3.4, para vários instantes de tempo.

Situação B

Dado que a solução (3.19) é simétrica em relação a x=0, pode considerar-se que a substância contida inicialmente na região -h<x<0 se movimenta unicamente no sentido negativo do eixo x, e que a substância contida inicialmente na região 0<x<h se movimenta unicamente no sentido positivo do mesmo eixo. Assim sendo, a função (3.19) é também solução de outra situação em que a substância, contida inicialmente na região 0<x<h, não se pode difundir no sentido negativo. Um tal estado inicial pode ser definido da seguinte maneira:

$$C=C_0,\ 0<x<h \quad e \quad C=0,\ x>h\ , \qquad para\ t=0 \qquad (3.20)$$

Situação C

Se a substância se encontra, inicialmente, confinada à região -h<x<0, e não se pode difundir no sentido negativo, tem-se um estado inicial definido por:

$$C=C_0,\ -h<x<0 \quad e \quad C=0,\ x>0\ , \qquad para\ t=0 \qquad (3.21)$$

A solução pode ser encontrada, mais uma vez, pelo método descrito anteriormente. A concentração num ponto P, à distância ξ da fonte, num instante t, devida à fonte elementar de largura $\delta\xi$, será dada por:

$$\frac{C_0\delta\xi}{\sqrt{\pi Dt}}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right) \qquad (3.22)$$

pois a substância contida no elemento não se pode difundir no sentido negativo. A solução para o problema calcula-se somando a contribuição de todas as fontes quase planares, isto é:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}}\int_x^{x+h}\exp\left(-\frac{\xi^2}{4Dt}\right)d\xi \qquad (3.23)$$

obtendo-se:

$$C(x,t) = C_0\left[Erf\left(\frac{h+x}{2\sqrt{Dt}}\right) - Erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (3.24)$$

Se a espessura h da região inicial for pequena, a equação anterior pode ser aproximada por uma função gaussiana. Fazendo $\delta\xi$=h na equação (3.22), resulta para o perfil de concentração:

$$C(x,t) = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \qquad (3.25)$$

3.2.3 - Aplicação à difusão em $LiNbO_3$

Os processos de difusão apresentados descrevem bem a implementação das técnicas de introdução de iões em $LiNbO_3$ por difusão térmica; note-se que as situações descritas em 3.2.2 conduzem a soluções analíticas, o que permite, portanto, encontrar as formas gerais dos perfis de concentração para essas técnicas de difusão.

3.2.3.1 - Difusão unidimensional

Se o filme depositado na superfície for "espesso", ou seja, com espessura tal que não se esgota durante o tempo de difusão, ter-se-á a concretização de uma fonte infinita. Dado que a concentração dos iões no cristal não pode ser superior à sua solubilidade em $LiNbO_3$, o seu valor permanece constante à superfície, enquanto o filme não se esgotar. Este processo de difusão é análogo ao descrito em 3.2.2.2, em que uma substância, apresentando uma distribuição inicial extensa ($C=C_0$ para $x<0$, ou seja, um reservatório infinito de substância) se difundia na região $x>0$. A solução para esta situação é dada pela equação (3.16). Note-se que, a concentração é máxima para $x=0$ ($C(x=0,t) = C_0/2 = C_{Max}$) em que C_{Max} é a solubilidade dos iões em $LiNbO_3$.

Se o filme depositado tiver uma espessura muito pequena, ou o tempo de difusão for maior que o tempo que o filme demora a esgotar-se, está-se nas condições de uma fonte finita e, então, a concentração dos iões na superfície decresce a partir do valor máximo, C_{Max}. Este processo de difusão é análogo ao descrito na Situação C de 3.2.2.3. O perfil de concentração será dado, também de uma maneira aproximada, pela equação (3.25), onde:

$$\frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D t}} = C_{sup}(t) \qquad (3.26)$$

é a concentração na superfície (que diminui com o tempo de difusão), e C_0h é a quantidade de matéria depositada inicialmente na superfície, sendo h a espessura inicial do filme.

Dado um filme com uma certa espessura, este vai comportar-se como uma fonte infinita, fornecendo continuamente iões ao cristal e mantendo, portanto, a concentração na superfície constante e igual à solubilidade, enquanto não se esgotar; o perfil de concentração será dado, neste caso, pela equação (3.16). Depois do filme se esgotar, a concentração na superfície não pode ser mantida constante, pois a profundidade do perfil aumenta e, portanto, a concentração na superfície deve diminuir, para haver conservação de massa. Esta situação é análoga à da difusão a partir de uma fonte finita, e o perfil de concentração será dado aproximadamente, neste caso, pela equação (3.25). Para tempos de difusão comparáveis ao tempo requerido para esgotar o filme, o perfil de concentração terá uma forma intermédia entre os perfis dados pelas equações (3.16) e (3.25). Este tempo pode ser calculado tendo em conta que a massa do filme deve ser conservada durante o processo de difusão. No instante t_0 em que o filme se esgota o perfil é

dado, aproximadamente, por:

$$C(x,t_0) = C_{Max}\,Erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt_0}}\right) \tag{3.27}$$

A conservação da massa, traduzida pela expressão:

$$\int_0^{\infty} C_{Max}\,Erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt_0}}\right)dx = C_0 h \tag{3.28}$$

permite calcular:

$$t_0 = \left(\frac{C_0 h}{2C_{Max}}\right)^2 \frac{\pi}{D} \tag{3.29}$$

Da técnica de fabricação de guias de onda planares por permuta iónica $H^+ \leftrightarrow Li^+$ resulta um perfil de concentração de protões no interior do cristal que é, aproximadamente, em degrau, caracterizado por uma espessura h e uma concentração de protões C_0. É procedimento corrente optimizar as características ópticas destes guias através de um tratamento térmico posterior, na ausência da fonte de protões, provocando a migração destes para o interior do substrato, tornando o perfil de concentração gradual. Este processo de difusão é análogo ao descrito na Situação B de 3.2.2.3, sendo o perfil de concentração dado, assim, pela equação (3.19).

3.2.3.2 - Difusão bidimensional

A fabricação de guias de onda bidimensionais por permuta de protões produz regiões dopadas com protões, cujo perfil de concentração na direcção perpendicular à superfície pode ser considerado, aproximadamente, rectangular. Nessa direcção, a largura do perfil (h) é controlada pelos parâmetros da permuta (tempo e temperatura). Na direcção lateral, a largura do perfil, 2w, é controlada, principalmente, pela dimensão da janela de difusão.

O tratamento térmico conduz a um perfil de concentração de protões, C(x,y), que poderá, por simplicidade, ser considerado separável nas direcções paralela e perpendicular à superfície.

A difusão na direcção perpendicular pode ser considerada análoga, uma vez mais, à descrita na Situação B de 3.2.2.3, cujo perfil de concentração é dado pela equação (3.19). O processo de difusão descrito na Situação A modeliza, aproximadamente, a difusão de protões na direcção lateral, cuja solução será dada, também, pela equação (3.19). Temos, então, que o tratamento térmico originará um perfil de concentração de protões com a seguinte forma:

$$C(x,y,t) = \frac{C_0}{4}\left[Erf\left(\frac{w+x}{2\sqrt{D_x t}}\right) + Erf\left(\frac{w-x}{2\sqrt{D_x t}}\right)\right] * \left[Erf\left(\frac{h+y}{2\sqrt{D_y t}}\right) + Erf\left(\frac{h-y}{2\sqrt{D_y t}}\right)\right] \tag{3.30}$$

onde D_x e D_y são os coeficientes de difusão de protões nas direcções paralela e perpendicular à superfície, respectivamente.

O processo de fabricação de guias de onda por difusão de Ti, com confinamento transversal da radiação, parte de linhas de Ti definidas litograficamente na superfície do substrato. A espessura (h) las linhas é definida pela do filme de Ti depositado, e a correspondente largura (2w) é controlada pela largura da máscara fotolitográfica usada no processo de microfabricação. Seguidamente, os substratos são sujeitos a um tratamento térmico.

Poderá assumir-se, ainda, que a difusão de Ti produz um perfil de concentração, C(x,y), separável nas direcções paralela e perpendicular à superfície. A difusão na direcção perpendicular pode ser considerada análoga, como vimos, à descrita na Situação C de 3.2.2.3, cujo perfil de concentração é dado, de forma aproximada, pela equação (3.25). O processo de difusão descrito na Situação A modeliza, aproximadamente, a difusão de Ti na direcção lateral, cuja solução será, também, dada pela equação (3.19). Tem-se, então, que a difusão de Ti é caracterizada por um perfil de concentração com a seguinte forma:

$$C(x,y,t) = \frac{C_0 h}{2\sqrt{\pi D_y t}}\left[Erf\left(\frac{w+x}{2\sqrt{D_x t}}\right) + Erf\left(\frac{w-x}{2\sqrt{D_x t}}\right)\right] * Exp\left(-\frac{y^2}{4D_y t}\right) \qquad (3.31)$$

onde D_x e D_y são os coeficientes de difusão de Ti nas direcções paralela e perpendicular à superfície, respectivamente.

3.2.4 - Resolução de problemas de difusão pela técnica de diferenças finitas

As situações apresentadas anteriormente restringem-se a geometrias simples, em que a difusão se processa a uma dimensão e o coeficiente de difusão é constante. Processos em que o coeficiente de difusão depende da concentração ou as condições fronteira e iniciais sejam complexas, não têm, em geral, solução analítica exacta. Processos de difusão a duas dimensões têm apenas, em geral, solução analítica aproximada; as situações apresentadas em 3.2.3 são disso exemplo. Nos problemas de difusão em que não é possível calcular facilmente uma solução analítica, exacta ou aproximada, recorre-se a métodos numéricos. Dos vários métodos aplicáveis à resolução da equação de difusão, salienta-se o método das diferenças finitas, pela facilidade de implementação e pela variedade de condições fronteira e iniciais que é possível tratar.

3.2.4.1 - Problemas a uma dimensão

Considere-se uma região unidimensional de dimensão l, onde existe uma substância distribuida segundo um determinado perfil de concentração. Seja C_0 a concentração inicial, num qualquer ponto da região. Efectuando as mudanças de variável definidas por:

$$X = \frac{x}{l} \qquad T = \frac{Dt}{l^2} \qquad c = \frac{C}{C_0} \qquad (3.32)$$

a equação de difusão (3.8) fica, então, com a forma:

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} \tag{3.33}$$

Se se dividir o intervalo de variação da coordenada X em N partes iguais, de dimensão δX, e o da coordenada T em M partes iguais, de dimensão δT, o domínio (X,T) fica dividido em N*M rectângulos de área $\delta X \delta T$, figura 3.5. Os vértices desses rectângulos podem ser identificados pelas coordenadas (X,T) ou pelos índices (i,j), em que $X=i\delta T$ (i=0,1,2,...,N) e $T=j\delta T$ (j=0,1,2,...,M). O valor da função c(X,T) no ponto de coordenadas ($i\delta X$, $j\delta T$) pode, então, ser representado por $c_{i,j}$.

A expansão da função c(X,T) em série de Taylor, na coordenada T, mantendo X constante, desprezando termos de ordem superior à primeira em δT, conduz a

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_{i,j} = \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\delta T} \tag{3.34}$$

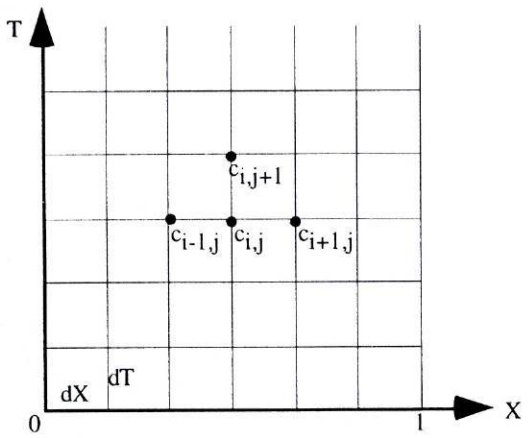


Figura 3.5: Malha usada no método das diferenças finitas.

De maneira semelhante, a expansão em série de Taylor na coordenada X, mantendo T constante, permite escrever:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial X^2}\right)_{i,j} = \frac{c_{i+1,j} - 2c_{i,j} + c_{i-1,j}}{(\delta X)^2} \tag{3.35}$$

Substituindo as equações (3.34) e (3.35) em (3.33) obtém-se:

$$c_{i,j+1} = c_{i,j} + r(c_{i-1,j} - 2c_{i,j} + c_{i+1,j}) \tag{3.36}$$

que é uma equação em diferenças finitas, na forma explícita, onde $r = \frac{\delta T}{(\delta X)^2}$. Esta equação permite calcular os valores de c para todos os pontos, em instantes de tempo sucessivos, sendo apenas necessário conhecer o seu valor em todos os pontos em T=0, e a condição fronteira a que devem obdecer em X=0 e em X=1. O valor de r deve ser menor que 0.5 para que a solução da equação (3.36) seja convergente [11].

Um processo alternativo de cálculo por diferenças finitas é o método de Crank-Nicholson, também chamado método implícito, baseado na resolução de um sistema de equações, para cada instante de tempo. Este processo de cálculo tem a vantagem de ser convergente para qualquer valor de r.[11].

3.2.4.2 - Problemas a duas dimensões

A equação de difusão a duas dimensões tem a forma seguinte, no caso do coeficiente de difusão ser constante e a difusão isotrópica:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}\right) \tag{3.37}$$

Se no instante t=0 o perfil de concentração for conhecido na região bidimensional definida por $0 \le x \le a$, $0 \le y \le b$, e se as condições fronteira nesta região rectangular forem especificadas para $t \ge 0$, o método permite calcular o perfil de concentração nesta região, num dado instante de tempo.

Normalizando as variáveis de forma análoga a (3.32) e dividindo a região de cálculo em rectângulos de área $\delta X \delta Y$, e o intervalo de tempo em elementos δT, a concentração c(X,Y,T) no vértice de coordenadas ($i\delta X$, $j\delta Y$), no instante $T=n\,\delta T$ é representada por $c_{i,j,n}$, onde i, j e n são números inteiros.

Expandindo em série de Taylor a função c(X,Y,T) nas várias coordenadas e efectuando cálculos análogos aos indicados em 3.2.4.1, obtem-se a seguinte equação em diferenças finitas:

$$\begin{aligned} c_{i,j,n+1} &= \left[1 - 2D\left(\frac{1}{(\delta X)^2} + \frac{1}{(\delta Y)^2}\right)\delta T\right] c_{i,j,n} + \\ &+ \frac{\delta T}{(\delta X)^2} D(c_{i+1,j} + c_{i-1,j}) + \frac{\delta T}{(\delta Y)^2} D(c_{i,j+1} + c_{i,j-1}) \end{aligned} \tag{3.38}$$

Para que esta equação seja convergente a seguinte condição deve ser satisfeita [11]:

$$D\left(\frac{1}{(\delta X)^2} + \frac{1}{(\delta Y)^2}\right)\delta T \le 0.5 \tag{3.39}$$

3.2.4.3 - Exemplos de perfis de concentração de $Er:LiNbO_3$

Fonte infinita

O perfil de concentração (quando o tempo de difusão é inferior ao tempo que o filme depositado demora a esgotar-se), é dado pela função (3.27), podendo ser obtido, ainda, pelo método indicado com as condições iniciais e fronteira:

$$\begin{aligned} &c\,(X = 0) = 1 \;,\; t > 0 \\ &c\,(t = 0) = 0 \;,\; X \ge 0 \end{aligned} \tag{3.40}$$

$$\frac{\partial c(X)}{\partial X} = 0 \quad , \; X = 1 \; , \; t > 0$$

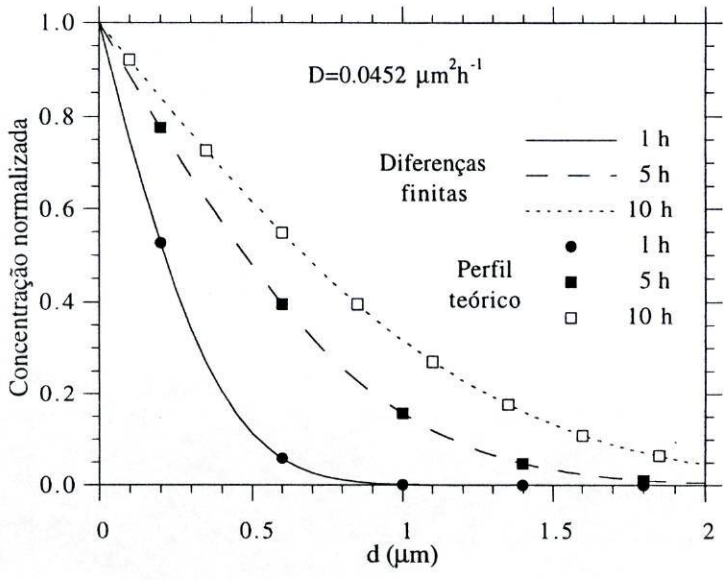


Figura 3.6: Perfis de concentração de Er para fonte infinita.

Na figura 3.6 estão representados os perfis de concentração de Er em $LiNbO_3$ orientado segundo x à temperatura de 1150 °C, obtidos por diferenças finitas para vários tempos de difusão. Os pontos discretos foram calculados usando função (3.27) normalizada. O valor para o coeficiente de difusão usado é o determinado experimentalmente, ver secção 3.5. Como se pode ver, para cada valor do tempo de difusão os pontos sobrepõem-se às curvas, sendo o desvio quadrático médio inferior a 7×10^{-6}.

Fonte infinita

Para determinar o perfil para tempos de difusão maiores que o tempo que o filme demora a esgotar-se, a equação (3.8) deve ser resolvida com as seguintes condições iniciais e fronteira:

$$c(X) = Erfc\left(\frac{X}{2\sqrt{D.t_0}}\right) \quad , \; t = 0$$

$$\frac{\partial c(X)}{\partial X} = 0 \quad , \; X = 0 \; , \; t > 0 \qquad (3.41)$$

onde t_0 é o tempo que o filma demora a esgotar-se, dado pela equação (3.29). Como este problema não tem solução analítica exacta [12], deve ser resolvido numericamente.

A linha tracejada da figura 3.7 representa o perfil de concentração de Er em $LiNbO_3$, orientado segundo z, à temperatura de difusão de 1100 °C, obtido por diferenças finitas, para 40 h de difusão no regime de fonte infinita. Se o filme depositado inicialmente se esgotar nesse instante, os perfis para tempos de difusão suplementares de 4, 8, 16 e 32 h são os ilustrados na

figura pelas curvas a cheio.

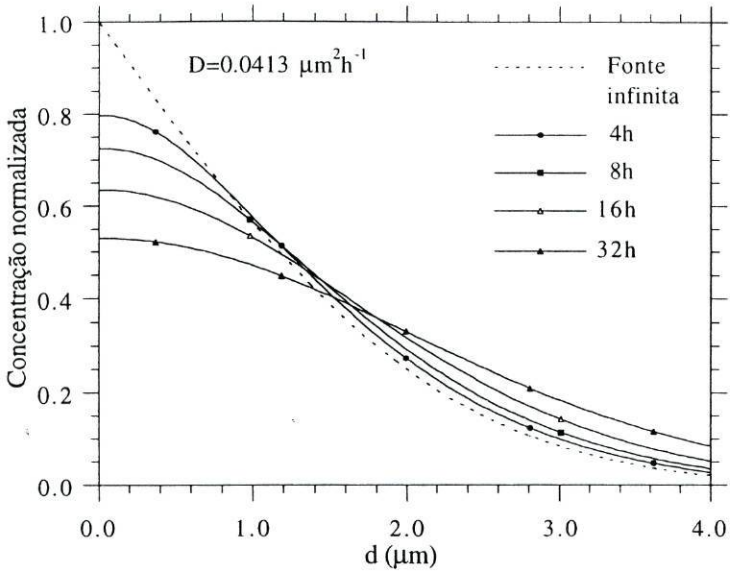


Figura 3.7: Perfis de concentração de Er para fonte finita.

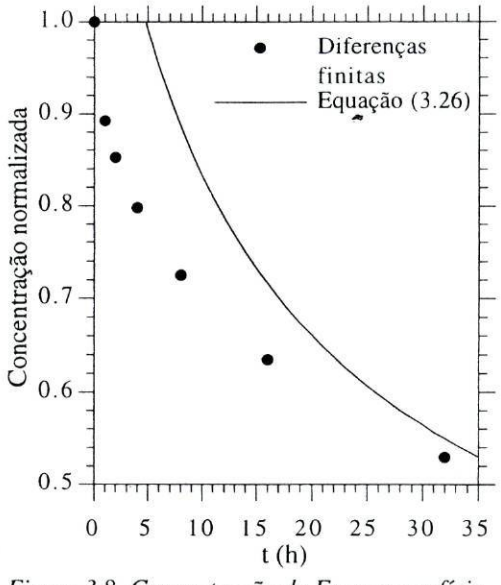


Figura 3.8: Concentração de Er na superfície em função do tempo de difusão.

Como se referiu acima, o perfil de concentração é dado, nestas circunstâncias e de modo aproximado, pela função gaussiana (3.25). O desvio quadrático médio do ajuste das curvas da figura 3.7 calculadas por diferenças finitas a funções gaussianas é dado na tabela 3.1.

A concentração na superfície da amostra diminui com o tempo de difusão, como se pode ver na figura 3.8. Os pontos discretos são o valor da concentração na superfície calculados por diferenças finitas para os tempos de difusão suplementares de 1, 2, 4, 8, 16 e 32 h. A linha contínua representa a expressão (3.26) que determina a evolução da concentração à superfície na aproximação referida. Conclui-se dos valores da tabela e da figura 3.8 que a função (3.25) é uma aproximação ao perfil de concentração tanto melhor quanto maior for o tempo de difusão.

Tempo de difusão (h)	4	8	16	32
DQM ($x10^{-3}$)	1.06	0.67	0.35	0.17

Tabela 3.1: Desvio quadrático médio do ajuste das curvas calculadas por diferenças finitas à função gaussiana (3.25).

Dupla difusão

Se o filme inicial for fino, esgotar-se-á, eventualmente, antes de ser atingida a profundidade requerida, diminuindo a concentração na superfície (em detrimento, possivelmente, do desempenho do dispositivo óptico que se quer fabricar). Depositando um segundo filme fino na superfície do substrato, e procedendo a um tratamento térmico posterior, a concentração na superfície retoma os valores anteriores ao esgotamento do filme inicial, continuando a

profundidade de difusão a aumentar. Para este processo de difusão a equação (3.8) não tem, em princípio, solução analítica exacta. Tal problema pode ser resolvido por diferenças finitas, com as seguintes condições iniciais e fronteira:

$$\begin{aligned} c\,(X=0) &= 1 \;,\; t>0 \\ c\,(X) &= c_{in}\,(X) \;,\; t=0 \\ \frac{\partial c(X)}{\partial X} &= 0 \;,\; X=1 \;,\; t>0 \end{aligned} \qquad (3.42)$$

onde c_{in} (X) é a concentração antes de se iniciar a segunda difusão, calculada por diferenças finitas. Na figura 3.9 representa-se a tracejado o perfil de concentração de Er em $LiNbO_3$ orientado segundo x, difundido a 1100 °C durante 20 h. A linha a cheio representa o perfil da amostra após a segunda difusão, à mesma temperatura e durante 40 h, designado por c_{in} (X), partindo do princípio que o filme se esgotou na primeira difusão.

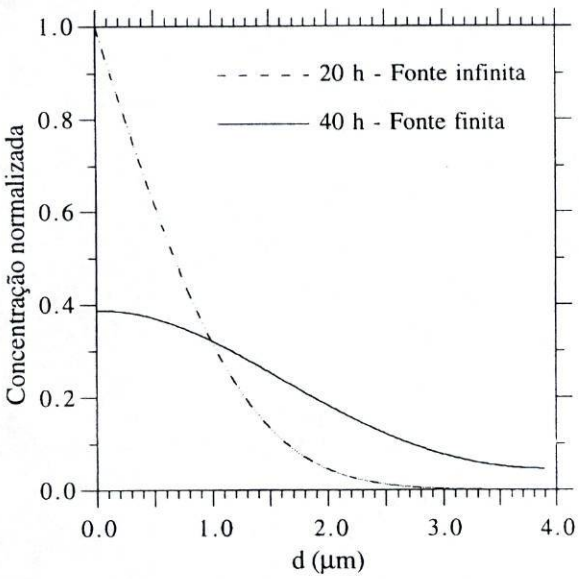


Figura 3.9: Perfil de concentração antes da segunda difusão.

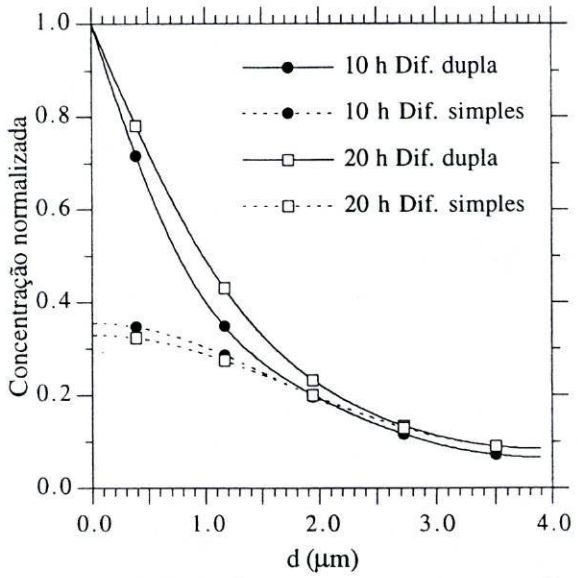


Figura 3.10: Perfis de concentração após a segunda difusão.

Se um novo filme for depositado na superfície e difundido à mesma temperatura, durante 10 e 20 h, os perfis de concentração, calculados ainda por diferenças finitas, são os representados na figura 3.10. Na mesma figura mostram-se os perfis que se obteriam no cristal para o mesmo tempo total, mas sem o segundo filme. Como se pode verificar, o perfil obtido depositando um segundo filme é mais profundo que o inicial e possui uma concentração na região superficial mais elevada.

3.2.5 - Interdifusão de iões

Outros processos de fabricação como, por exemplo, a permuta de protões em $LiNbO_3$ e a permuta iónica em vidro, são fenómenos de interdifusão de iões. O coeficiente de difusão depende, nestes casos, dos coeficientes de difusão e das concentrações de cada uma das espécies

envolvidas [13]. A solução analítica da equação de difusão para este caso é elaborada [14], sendo por isso conveniente a sua resolução numérica em diferenças finitas.

3.2.5.1 - Interdifusão unidimensional

Num processo de interdifusão os iões movimentam-se devido ao gradiente de concentração e a um campo eléctrico criado pelo desequilíbrio local de carga eléctrica que se estabelece por a mobilidade das espécies envolvidas ser, em geral, diferente. Esse campo acelera os iões menos móveis e retarda o movimento dos outros, de tal modo que o fluxo das duas espécies se torna igual, mantendo a neutralidade da carga eléctrica [15].

Considerem-se duas regiões semi-infinitas separadas pelo plano x=0. Suponha-se que na região x<0 existem iões do tipo A , que na região x>0 só existem, para t=0, iões do tipo B, e ainda que a mobilidade dos iões A e B na segunda região é diferente. Pretende-se determinar a concentração dos iões A para t>0 na região x>0.

O fluxo dos iões A (ou B) é dado por [16]:

$$F_i = -D_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad i = A, B \tag{3.43}$$

onde D_i e μ_i são, respectivamente, a constante de difusão e o potencial químico da espécie i. Esta última grandeza é definida como:

$$\mu_i = \frac{\partial C_i}{\partial x} + C_i \frac{Z_i F}{RT} \frac{\partial V}{\partial x} \tag{3.44}$$

onde C_i é a concentração e Z_i a valência da espécie i, F é a constante de Faraday, T a temperatura, R a constante dos gases perfeitos e V o potencial eléctrico [14, 17].

A condição de neutralidade eléctrica macroscópica implica que:

$$\sum_{i=A,B} Z_i C_i = 0 \tag{3.45}$$

$$\sum_{i=A,B} Z_i F_i = 0 \tag{3.46}$$

A partir das equações (3.43) a (3.46), considerando que Z_A=Z_B=1, obtem-se:

$$F_i = -D_{AB} \frac{\partial C_i}{\partial x} \tag{3.47}$$

onde D_{AB} é o coeficiente de interdifusão, definido por:

$$D_{AB} = \frac{D_A D_B (C_A + C_B)}{D_A C_A + D_B C_B} \tag{3.48}$$

A equação da continuidade, para um processo de difusão unidimensional, tem a forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial x} \tag{3.49}$$

Substituindo (3.47) em (3.49), vem que a concentração normalizada dos iões i, $c_i = \frac{C_i}{C_A + C_B}$, é governada pela equação de difusão:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(c_i)\frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \tag{3.50}$$

onde $D(c_i) = \frac{D_i}{1-\alpha c_i}$ e $\alpha = 1 - \frac{D_i}{D_j}$.

No caso concreto da permuta de protões, que consiste na interdifusão de protões e iões Li^+, a concentração de protões dentro do cristal é governada pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial c_{H^+}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left\{ D_{H^+}\left[1 - \left(1 - \frac{D_{H^+}}{D_{Li^+}} \right) c_{H^+} \right]^{-1} \frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} \right\} \tag{3.51}$$

onde D_{H^+} e D_{Li^+} são os coeficientes de difusão de protões e de iões lítio, respectivamente.

3.2.5.2 - Resolução por diferenças finitas

Considerem-se as variáveis adimensonais definidas por:

$$X = \frac{x}{L} \qquad T = \frac{D_{H^+} t}{L^2} \qquad s = \frac{\ln(1 - \alpha c_{H^+})}{\ln(1-\alpha)} \tag{3.52}$$

onde L é a distância da superfície ao plano onde a concentração é constante, figura 3.11. Substituindo as equações (3.52) em (3.50) obtem-se:

$$\frac{\partial s}{\partial T} = e^{\beta s}\frac{\partial^2 s}{\partial X^2} \tag{3.53}$$

onde $\beta = -\ln(1-\alpha)$.

Por um método análogo ao seguido em 3.2.4.1, obtem-se a seguinte equação explicita em diferenças finitas:

$$s_{i,j+1} = s_{i,j} + re^{\beta . S(i,j)}(s_{i-1,j} - 2s_{i,j} + s_{i+1,j}) \tag{3.54}$$

onde $r = \frac{\delta T}{(\delta X)^2}$, $X = i\delta T$ (i=0,1,2,...,N) e $T = j\delta T$ (j=0,1,2,...,M).

No caso da permuta de protões, as seguintes condições iniciais e fronteira devem ser verificadas, assumindo uma fonte infinita de protões (a concentração na superfície do substrato

permanece constante) e que não existem inicialmente protões no substrato:

$$\begin{aligned} c_{H^+}&=1 \ , \ X=1 \ , \ T>0 \\ \frac{\partial c_{H^+}}{\partial X}&=0 \ , \ X=0 \ , \ T>0 \\ c_{H^+}&=0 \ , \ 0<X<1 \ , \ T=0 \end{aligned} \qquad (3.55)$$

O problema pode ainda ser formulado na forma implícita [10]. Foi apresentado recentemente um algoritmo optimizado que permite resolver a equação (3.51) por diferenças finitas pelo de Crank-Nicholson (método implícito), a uma ou duas dimensões [18].

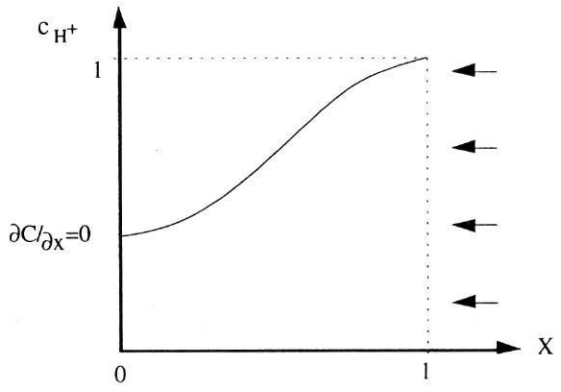


Figura 3.11: Perfil de concentração normalizado.

3.3 - Caracterização experimental da difusão de iões

A caracterização do processo de difusão de iões em $LiNbO_3$ tem como objectivo a extracção das grandezas que determinam a evolução do perfil de concentração de iões no interior destes cristais: a constante de difusão, a energia de activação e a solubilidade dos iões. A determinação dessas grandezas baseia-se na medição de perfis de concentração de amostras fabricadas em diferentes condições experimentais. Dado que o processo depende da direcção de difusão, é necessário caracterizar amostras orientadas segundo as direcções interessantes para a fabricação de dispositivos integrados.

A técnica de fabricação e o método de medição de perfis de concentração, pela técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), foram utilizados em amostras dopadas com os iões de Cr, Er e Ti.

3.3.1 - Preparação de amostras e medição dos perfis de concentração

Foram utilizados substratos de $LiNbO_3$ polidos opticamente, com a superfície de maior área orientada perpendicularmente a um dos eixos cristalográficos principais. Duas orientações foram usadas: substratos cortados perpendicularmente a c (eixo óptico do cristal), designados por "z-cut", ou perpendicularmente a x, designados por "x-cut".

Estes substratos foram cortados com uma serra de diamante, resultando em amostras com

as dimensões de 10x5x1 mm^3, que foram, em seguida, lavadas em banho ultrasónico, segundo o processo usual em microfabricação. Nestas amostras depositou-se um filme metálico planar, por evaporação térmica, usando um feixe de electrões.

As amostras assim preparadas foram colocadas num forno cilíndrico com O_2 fluindo no seu interior a uma taxa de 0.5 dm^3/min. Foram utilizadas temperaturas desde 950 â 1150 °C, tendo os tempos de difusão variado de 1 hora a vários dias, dependendo do processo de difusão em causa. As amostras foram colocadas num cadinho cerâmico e lentamente empurradas para a parte central do forno, de tal maneira que a temperatura das amostras subia cerca de 30 °C por minuto. No final da difusão as amostras foram retiradas do forno com a mesma velocidade.

O conjunto de amostras assim fabricado foi usado para medir o perfil de concentração do ião em causa, em função do tempo e da temperatura de difusão, mantendo constante a espessura inicial do filme metálico.

O perfil de concentração das amostras difundidas foi medido pela técnica de SIMS [19, 20] na Universidade de Pádua. O equipamento usado na medição (Cameca, modelo IMS-4f), dispõe de um feixe de electrões de incidência normal, usado para compensar a carga eléctrica que se forma quando se analisam amostras isoladoras, como é o caso de $LiNbO_3$. O perfis de concentração são obtidos por bombardeamento com iões Cs^+, com uma energia de cerca de 14.5 keV, pela detecção de iões negativos secundários. O feixe de iões Cs^+, com uma corrente de 200 nA, incidia sobre uma área de 125x125 μm^2 e os iões secundários, emitidos a partir de uma área circular central de 10 μm de diâmetro, foram detectados por um espectrómetro de massa. No decurso da análise foi feita a medição automática do número de iões que chegava ao espectrómetro de massa, em intervalos de tempo regulares. No final da análise, a cratera resultante da erosão foi medida com um perfilómetro; dado que se conhecia o tempo que demorou a análise, tornou-se possível calcular o número de iões detectados em função da profundidade. O erro cometido na medição da cratera é limitado pela rugosidade das amostras, sendo menor que 30 nm em todas as amostras. A relação entre o número de iões que chega ao detector e a sua concentração, em determinada posição do cristal, é obtida medindo a quantidade de material depositada na superfície, pela técnica de RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), usando um feixe de 2.2 MeV de $^4He^+$ e invocando conservação de massa durante o processo de difusão.

3.3.2 - Extracção de grandezas características

Conforme discutido em 3.2.3, até que o filme depositado se esgote, isto é, para tempos de difusão inferiores ao previsto pela expressão (3.29), o perfil de concentração dos iões tem a forma de uma função "Erfc" dada por (3.16):

$$C(x,t) = C_{Max} Erfc\left(\frac{x}{d(T,t)}\right) \qquad (3.56)$$

onde C_{Max} é a concentração na superfície do substrato, fixada pela solubilidade dos iões no cristal, e d(T,t) é a profundidade de difusão, dada por:

$$d(T,t) = 2\sqrt{D(T)t} \tag{3.57}$$

onde t e T, são o tempo e a temperatura de difusão, respectivamente.

A fabricação de microestruturas em substratos planares deve ser realizada em superfícies com qualidade óptica. A dopagem de $LiNbO_3$, por difusão de iões activos, aumenta, geralmente, a rugosidade da superfície; concretamente, se o filme não se difundir completamente, a fabricação de microestruturas é difícil, devendo, portanto, ocorrer difusão completa. Por isso, é importante proceder á caracterização do processo de difusão no regime em que o filme depositado se esgota totalmente.

De acordo com o discutido em 3.2.3, o perfil de concentração dos iões, quando o tempo de difusão é muito maior que o tempo que o filme demora a esgotar-se, pode ser aproximado por uma função gaussiana com a forma:

$$C(x,t) = \frac{C_o h}{\sqrt{\pi D(T)t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D(T)t}\right) = C_{sup}(T,t)\exp\left(-\frac{x^2}{d(T,t)^2}\right) \tag{3.58}$$

onde C_0h é a quantidade de material depositado inicialmente na superfície e h a espessura inicial do filme. A concentração na superfície, C_{sup} (T,t), é dada por:

$$C_{sup}(T,t) = \frac{C_o h}{\sqrt{\pi D(T)t}} \tag{3.59}$$

e a profundidade de difusão, d(T,t), tem forma idêntica a (3.57).

As grandezas C_{Max}, C_{sup} e d são determinadas ajustando o perfil de concentração, medido por SIMS, a uma função "Erfc" com a forma de (3.57), para amostras em que o filme não se esgotou, e a uma função gaussiana com a forma de (3.58), para amostras totalmente difundidas. Quando a temperatura de difusão é constante, a profundidade do perfil aumenta com o tempo de difusão, de acordo com (3.57).

Medindo o perfil de concentração de amostras, difundidas a determinada temperatura, durante intervalos de tempo diferentes, obtem-se, após ajuste a (3.57) ou (3.58), a variação da profundidade do perfil com o tempo de difusão. O gráfico de d em função de $\sqrt{t}$ deve ser uma recta, cujo declive está relacionado com o coeficiente de difusão à temperatura considerada.

Um processo alternativo para determinar o coeficiente de difusão, em amostras totalmente difundidas, recorre à equação (3.59) onde C_0h é medido por RBS. O coeficiente angular da recta de ajuste ao conjunto de pares de pontos (C_{sup}, $1/\sqrt{t}$) está relacionado com o coeficiente de difusão à temperatura de fabricação

O coeficiente de difusão D(T) varia com a temperatura de acordo com a lei de Arrhenius [21, 22, 23]:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{3.60}$$

onde D_0 é a constante de difusão, Q a energia de activação, R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta. Para determinar D_0 e Q usa-se a recta de ajuste ao conjunto de pares de valores (ln D, 1/T).

3.4 - Difusão de Cr em $LiNbO_3$

3.4.1 - Perfis de concentração

Num conjunto de amostras "x-cut" e "z-cut" foi depositado um filme de Cr com a espessura nominal de 10 nm. A deposição do filme foi efectuada, simultaneamente, em grupos de 10 amostras; uma amostra de cada grupo foi medida, por RBS, antes do tratamento térmico, para determinar a quantidade real de Cr depositado. A tabela 3.2 mostra a concentração superficial de Cr para cada grupo.

Dado que não eram conhecidas, inicialmente, a constante de difusão e a energia de activação de Cr em $LiNbO_3$, os parâmetros de fabricação (tempo e temperatura) para o primeiro conjunto de amostras foram escolhidos partindo da hipótese que este processo seria similar ao da difusão de Ti. As temperaturas de fabricação utilizadas para esse conjunto de amostras, "z-cut", foram 950 e 1000 °C e os tempos de difusão variaram entre 1 e 5 h, ver tabela 3.3. Os perfis de concentração medidos encontram-se nas figuras 3.12 e 3.13.

Grupo		Amostras	Quantidade de Cr ($x10^{17}cm^{-2}$) ± 5%
1	"z-cut"	S1 -> S5	1.0
2	"z-cut"	S11 -> S18	0.9
3	"z-cut"	S20 -> S27	1.1
4	"x-cut"	S35 -> S37	1.7

Tabela 3.2: Concentração superficial de Cr em quatro grupos de amostras.

	Temperatura (°C)	
	950	1000
Tempo (h)	1 (S1)	
	2 (S2)	1 (S11)
	3 (S3)	2 (S12)
	4 (S4)	
	5 (S5)	

Tabela 3.3: Parâmetros de fabricação de amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte infinita.

Como se pode ver nessas figuras, os perfis apresentam duas regiões distintas; uma região superficial, com a largura de 0.15 μm, aproximadamente, e concentração superior a 10^{22} cm^{-3}, e uma segunda região mais profunda, onde o perfil é gradual, com uma concentração máxima de, aproximadamente, $(1.2\pm0.1)x10^{21}$ cm^{-3}. Fazendo o ajuste do perfil, nesta segunda região, a uma função do tipo "Erfc" com a forma da expressão (3.56) e a uma função gaussiana com a forma dada por (3.58), verificou-se que a primeira conduz a um melhor ajuste; na tabela 3.4 apresentam-se os parâmetros de ajuste das funções referidas aos pontos experimentais. Pelo exposto, conclui-se que o filme de Cr não se difunde totalmente quando se utilizam os parâmetros de fabricação da tabela 3.3, e que a difusão ocorreu no regime de fonte infinita.

Tendo em vista a caracterização do processo de difusão no regime de fonte finita (após o esgotamento do filme), foi fabricado um segundo conjunto de amostras, utilizando os parâmetros que se apresentam na tabela 3.5. Nas figuras 3.14 a 3.17 representam-se os perfis de concentração medidos. O perfil de concentração destas amostras não possui duas regiões distintas, como no caso anterior; é gradual e a concentração na superfície decresce com o aumento do tempo de difusão. Neste regime de difusão a concentração deve evoluir no interior do cristal de acordo com a função gaussiana (3.58). Na tabela 3.6 apresentam-se os parâmetros de ajuste desta função aos pontos experimentais.

	"Erfc"			Gaussiana		
	C_{sup} ($x10^{21}$ cm^{-3})	d (μm)	DQM ($x10^{-2}$)	C_{sup} ($x10^{22}$ cm^{-3})	d (μm)	DQM
S1	1.33	0.26	1.00	1.45	0.08	0.5
S2	1.26	0.54	3.61	1.19	0.09	0.39
S3	1.08	0.70	2.83	0.95	0.11	0.32
S4	1.13	0.80	4.00	0.83	0.11	0.35
S5	1.30	0.86	3.49	0.70	0.10	0.42
S11	1.11	0.70	2.24	0.54	0.15	0.28
S12	1.07	1.02	2.45	0.48	0.12	0.35

DQM - Desvio Quadrático Médio ($x10^{21}$ cm^{-3})

Tabela 3.4: Parâmetros de ajuste dos perfis de concentração medidos às funções "Erfc" (3.56) e gaussiana (3.58), para amostras difundidas no regime de fonte infinita.

		Temperatura (°C)		
		950	1000	1050
Tempo (h)	"z-cut"	8 (S22)	4 (S13)	1 (S15)
		10 (S18)	6 (S14)	2 (S16)
		12 (S24)	8 (S25)	4 (S17)
		14 (S21)	10 (S27)	6 (S23)
	"x-cut"	14 (S35)	6 (S36)	4 (S37)

Tabela 3.5: Parâmetros de fabricação de amostras difundidas no regime de fonte finita.

"z-cut" 950 °C			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
8	1.41	0.93	3.08
10	0.91	1.20	4.40
12	1.02	1.28	3.51
14	0.96	1.37	2.45

"z-cut" 1000 °C			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
4	0.90	1.20	1.45
6	0.74	1.43	0.89
8	0.72	1.82	2.00
10	0.63	2.06	2.13

"z-cut" 1050 °C			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
1	1.20	0.90	3.24
2	0.69	1.44	5.28
4	0.52	2.06	0.89
6	0.48	2.67	2.36

"x-cut"			
T(°C) / t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
950 / 14	1.74	1.16	6.53
1000 / 6	1.56	1.29	5.31
1050 / 4	0.96	2.10	6.74

C_{sup} ($x10^{21}$ cm^{-3}); DQM - Desvio Quadrático Médio ($x10^{19}$ cm^{-3})

Tabela 3.6: Parâmetros de ajuste dos perfis de concentração medidos à função gaussiana (3.58), para amostras difundidas no regime de fonte finita.

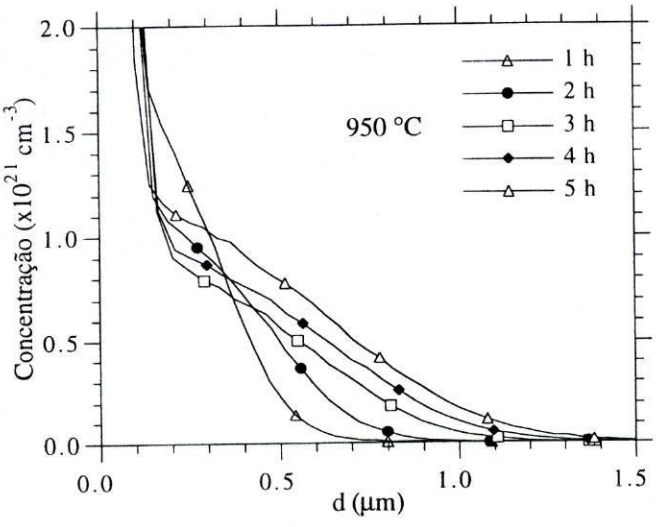


Figura 3.12: Perfil de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte infinita.

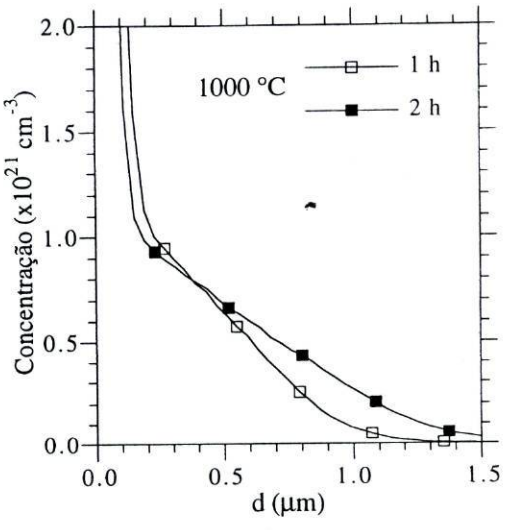


Figura 3.13: Perfil de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte infinita.

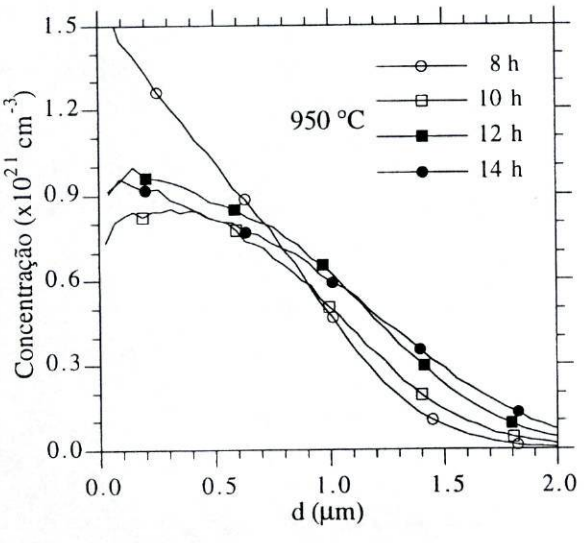


Figura 3.14: Perfil de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte finita.

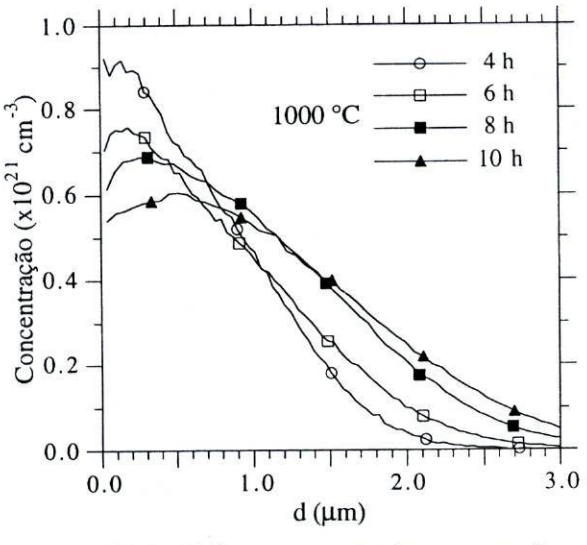


Figura 3.15: Perfil de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte finita.

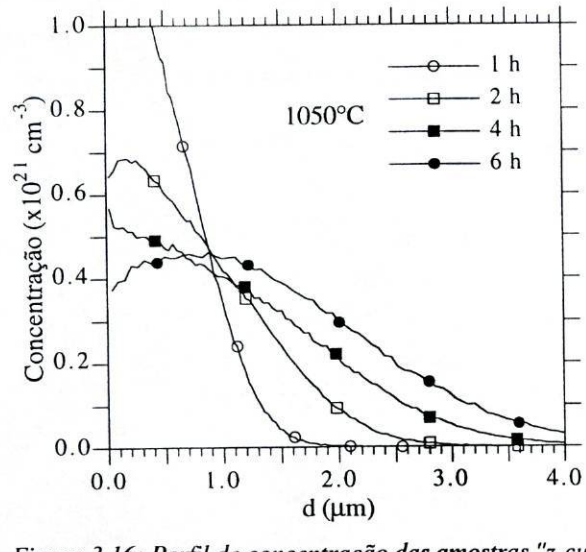


Figura 3.16: Perfil de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte finita.

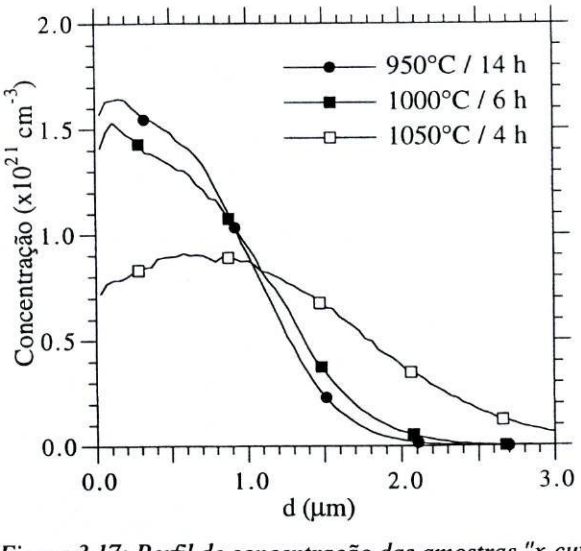


Figura 3.17: Perfil de concentração das amostras "x-cut" difundidas no regime de fonte finita.

3.4.2 - Análise de resultados e extracção de parâmetros

Nas figuras 3.18 a 3.20 representa-se a profundidade do perfil de concentração, calculada por ajuste dos pontos experimentais, em função da raiz quadrada do tempo de difusão, para várias temperaturas. A figura 3.18 corresponde a amostras "z-cut" no regime de fonte infinita, tendo sido utilizados os valores da tabela 3.4; as figuras 3.19 e 3.20 referem-se a amostras em que o filme se difundiu totalmente, "z-cut" e "x-cut", respectivamente, usando-se os parâmetros da tabela 3.6. A partir do coeficiente angular da recta de ajuste, calcularam-se os coeficientes de difusão às temperaturas de 950 e 1000 °C, que se mostram na tabela 3.7, para o primeiro grupo de amostras. Na tabela 3.8 encontram-se os coeficientes de difusão às temperaturas de 950, 1000 e 1050 °C, para amostras totalmente difundidas.

O gráfico do coeficiente de difusão em função da temperatura apresenta-se na figura 3.21, para amostras "z-cut" e "x-cut" fabricadas no regime de fonte finita. Do ajuste destes pontos à função (3.60) extrairam-se a constante de difusão, D_0, e a energia de activação, ΔH, que se encontram na tabela 3.9.

Para cristais orientados segundo x mediu-se, apenas, uma amostra para cada temperatura; eventuais erros na fabricação e na medição do perfil de concentração afectam directamente o coeficiente de difusão calculado. Assim, as rectas da figura 3.20 ilustram apenas uma estimativa do comportamento do coeficiente de difusão com a temperatura. A comparação das energias de activação para as duas orientações (tabela 3.9) permite concluir que a difusão de Cr em $LiNbO_3$ não será grandemente anisotrópica. O valor da constante de difusão para "x-cut" não é de confiança, pois esta grandeza depende fortemente da precisão da medida da variação do coeficiente de difusão com a temperatura.

T (°C)	D ($\mu m^2 h^{-1}$)
950	0.037
1000	0.128

Tabela 3.7: Coeficientes de difusão para "z-cut". Regime de fonte infinita.

T (°C)	D ($\mu m^2 h^{-1}$)	
	"z-cut"	"x-cut"
950	0.033	0.024
1000	0.098	0.069
1050	0.273	0.276

Tabela 3.8: Coeficientes de difusão para "z-cut" e "x-cut". Regime de fonte finita.

	D_0 ($\mu m^2 h^{-1}$)	ΔH (eV)
"z-cut"	4.7×10^{10}	2.95
"x-cut"	2.0×10^{12}	3.39

Tabela 3.9: Constante de difusão e energia de activação. Regime de fonte finita.

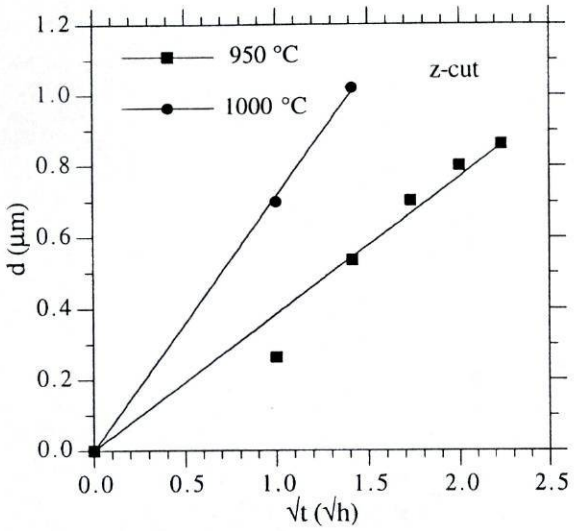


Figura 3.18: Profundidade de difusão em função do tempo, "z-cut". Regime de fonte infinita.

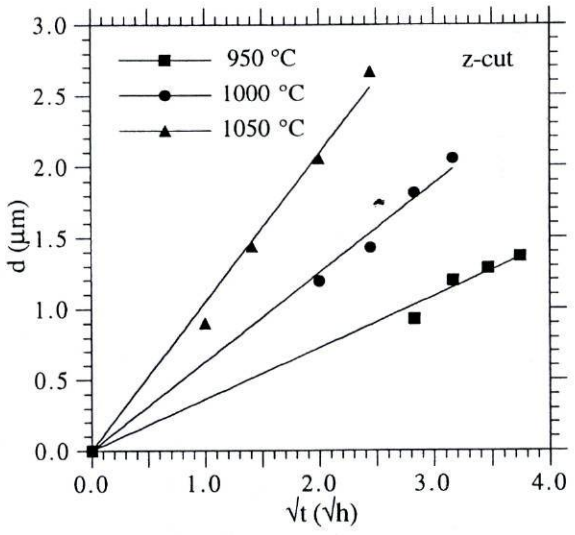


Figura 3.19: Profundidade de difusão em função do tempo, "z-cut". Regime de fonte finita.

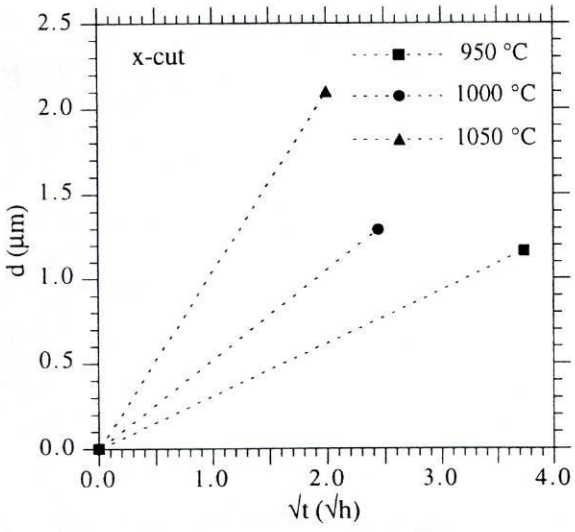


Figura 3.20: Profundidade de difusão em função do tempo, "x-cut". Regime de fonte finita.

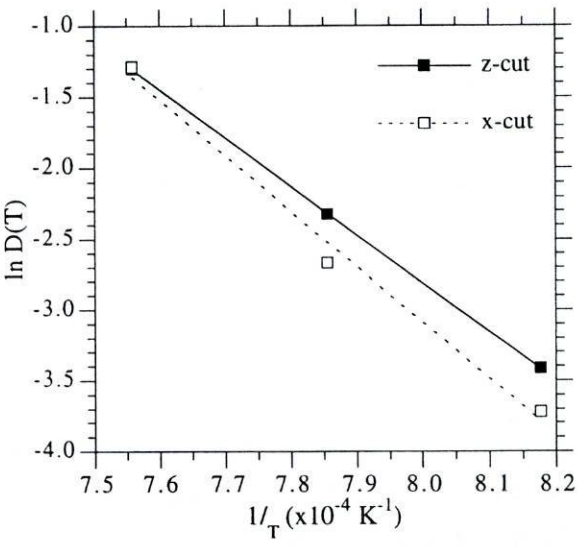


Figura 3.21: Coeficientes de difusão em função da temperatura. Regime de fonte finita.

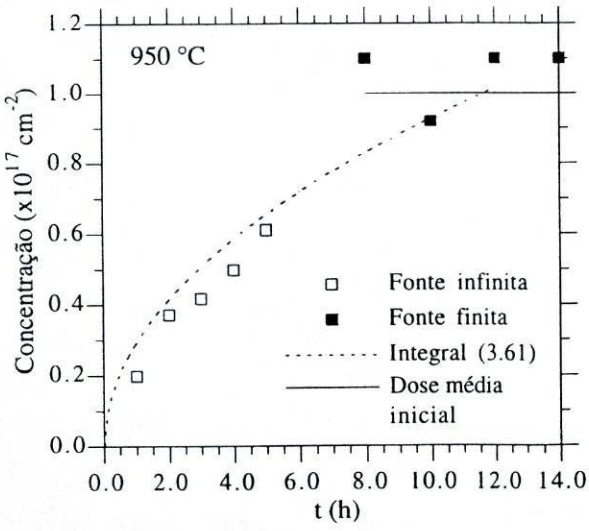


Figura 3.22: Variação da quantidade de Cr nos substratos com o tempo de difusão, "z-cut".

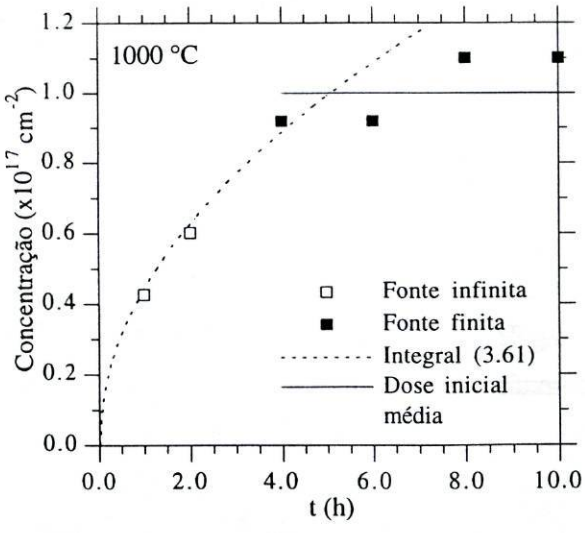


Figura 3.23: Variação da quantidade de Cr nos substratos com o tempo de difusão, "z-cut".

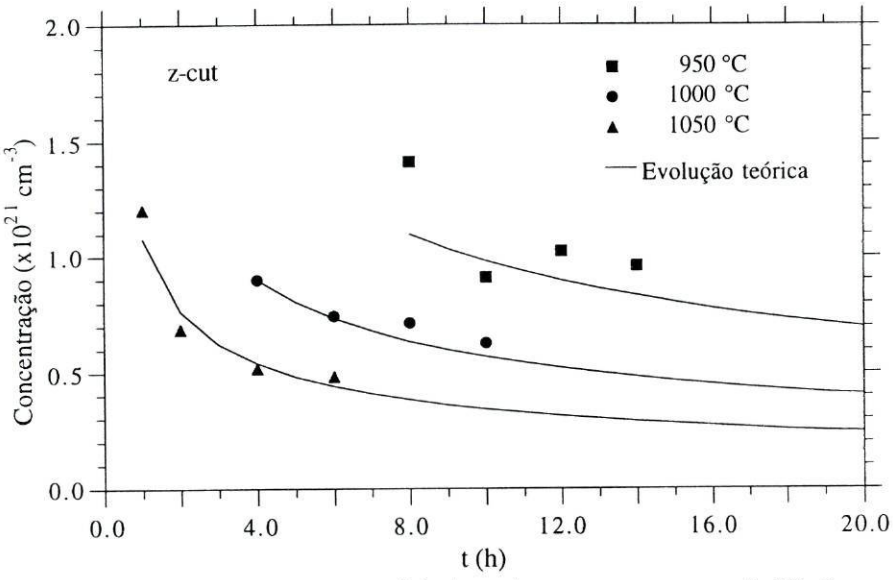


Figura 3.24: Variação da concentração na superfície dos substratos com o tempo de difusão, para "z-cut", às temperaturas de 950, 1000 e 1050 °C.

Como se pode ver nas figuras 3.22 e 3.23, a quantidade de Cr existente no interior de um substrato aumenta com o tempo de difusão, até ao instante em que o filme depositado se esgota; a partir desse momento permanece constante e igual à quantidade depositada inicialmente, na superfície. O número de iões de Cr existentes dentro do cristal, por unidade de superfície, e até ao instante em que o filme se esgota, é dado pela expressão seguinte:

$$Q_{Cr}(T,t) = \int_0^{\infty} C_{Max}(T) Erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D(T)t}}\right) dx \qquad (3.61)$$

onde a solubilidade de Cr em $LiNbO_3$, $C_{Max}(T)$, aumenta com a temperatura.

Os pontos discretos das figuras 3.22 e 3.23 representam o integral do perfil de concentração, medido nas amostras "z-cut" fabricadas em regime de fonte infinita a 950 e a 1000 °C, respectivamente; as linhas contínuas representam a evolução do integral (3.61) com o tempo de difusão. No cálculo deste integral utilizou-se para $C_{Max}(T)$ o valor médio da concentração na superfície, obtido por ajuste, e para D(T) os valores calculados da tabela 3.7. As linhas horizontais representam o valor médio da quantidade de Cr depositado no conjunto das amostras. Note-se que a quantidade de Cr existente dentro do cristal, nas amostras difundidas em regime de fonte finita, varia pelo facto da quantidade de Cr inicial ter variado, conforme se pode ver na tabela 3.2.

Em cada figura, a abcissa do ponto de intersecção da curva que representa o integral (3.61) com a recta horizontal, correspondente à dose inicial, deve ser o valor do tempo em que o filme se esgota. Na figura 3.22, para a temperatura de 950 °C, esse tempo é ≈11 h. Como se pode ver, as amostras difundidas a 950 °C durante 8 e 10 h, que foram consideradas como fabricadas em regime de fonte finita, foram na realidade fabricadas num regime de transição entre os dois regimes. Para a temperatura de 1000 °C o filme esgota-se, de acordo com o gráfico, com 5 h de

difusão. A amostra fabricada durante 4 h a 1000 °C está numa situação transitória análoga. Confirma-se, assim, que o filme de Cr se esgota mais rapidamente a mais altas temperaturas.

A figura 3.24 mostra a variação da concentração na superfície das amostras difundidas em regime de fonte finita, em função do tempo de fabricação. Os pontos discretos são os valores extraidos por ajuste aos perfis medidos e as linhas contínuas o gráfico da função (3.59), quando se considera, para C_0h, uma concentração superficial média de Cr igual a $1.0x10^{17}$ cm^{-2}, e para D(T) os valores calculados da tabela 3.8; confirma-se que a concentração na superfície decresce tanto mais rapidamente quanto mais alta é a temperatura.

A energia de ligação de electrões dos iões de Cr em $LiNbO_3$ foi medida pela técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) numa amostra difundida em regime de fonte finita. O equipamento utilizado na medição (VG Scientific, ESCALAB 200A) dispõe de uma fonte monocromática de raios-X (Mg (Kα)) a operar a 15 keV. A resolução do espectrómetro (calibrado em relação à energia de ligação de electrões da camada 3d de Ag) é de de ≈1eV (largura a metade do valor máximo). Verificou-se que a carga eléctrica que se forma na superfície quando se analisam amostras isoladoras é responsável por desvios no valor da energia, pelo que se efectuou a correcção do espectro usando como referência a energia de ligação de electrões da camada 1s de átomos de carbono (285 eV) existentes na superfície.

Na figura 3.25 apresenta-se o espectro da energia de ligação (banda entre 565 e 595 eV), que possui o máximo a ≈577 eV. Este valor é análogo ao característico do espectro da camada $2p_{3/2}$ de electrões dos iões de Cr na molécula Cr_2O_3 [24], sugerindo que estes iões se difundem em $LiNbO_3$ com a valência +3, confirmando-se, assim, as observações feitas por outros autores [25, 26], baseadas noutras técnicas.

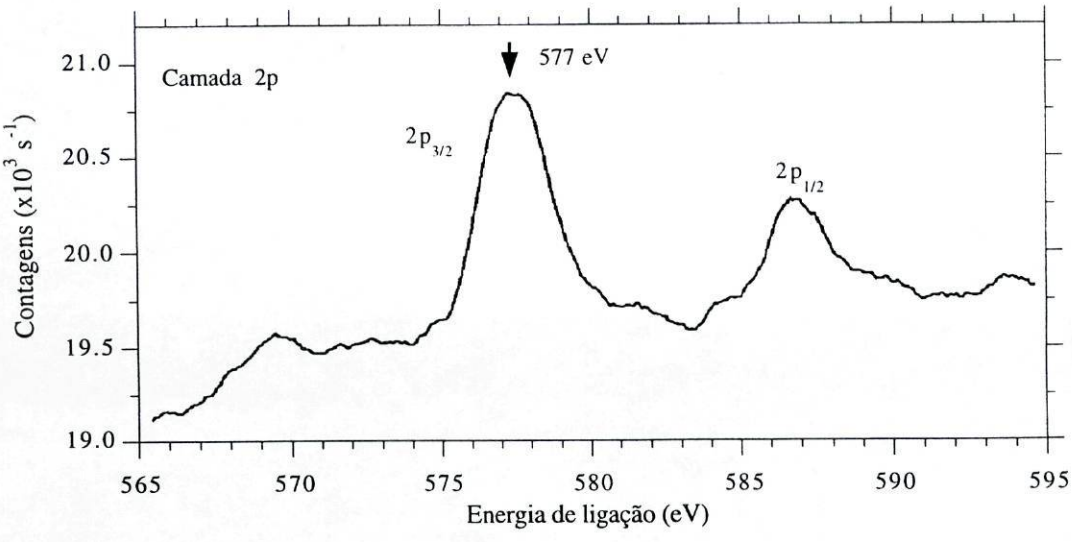


Figura 3.25: Espectro da energia de ligação de electrões dos iões de Cr em $LiNbO_3$ (camada 2p).

3.4.3 - Simulação de perfis de concentração

As grandezas características do processo de difusão de Cr extraídas anteriormente permitem estabelecer o perfil de concentração para condições de fabricação diversas. A equação (3.60) pode ser utilizada para prever o coeficiente de difusão à temperatura requerida, e adoptando a descrição funcional do perfil correspondente ao regime de difusão em causa.

De acordo com a tabela 3.2, a espessura inicial de 10 nm de Cr, depositada em amostras "z-cut", corresponde a uma concentração superficial, medida por RBS, de $(1.0\pm0.1)\times10^{17}$ cm^{-2}. Note-se que esta calibração é válida apenas para o sistema de deposição de filmes finos por feixe de electrões utilizado neste trabalho.

É necessário, ainda, no regime de fonte infinita (3.56), conhecer a solubilidade do Cr. Esta é conhecida, apenas, às temperaturas de 950 e 1000 °C. Para outras temperaturas não é, em princípio, possível prever o valor desta grandeza, embora seja conhecido empiricamente [1] que a solubilidade aumenta com a temperatura . Note-se que, neste trabalho, não foi possível confirmar tal facto, como se pode constatar pelos valores de C_{sup} da tabela 3.4. Não é, assim, possível prever o tempo necessário para esgotar o filme, em condições de fabricação diferentes das usadas nesta caracterização. Para temperaturas superiores a 950 °C pode ser feita uma estimativa do tempo máximo para se esgotar o filme, se se considerar que a solubilidade deve ser maior do que o valor mínimo da tabela 3.4. A partir dos dados disponíveis pode estimar-se que a solubilidade de Cr em $LiNbO_3$ é da ordem de $10^{21}cm^{-3}$. Para medir a variação da solubilidade com a temperatura seria necessário caracterizar outras amostras, no regime de fonte infinita.

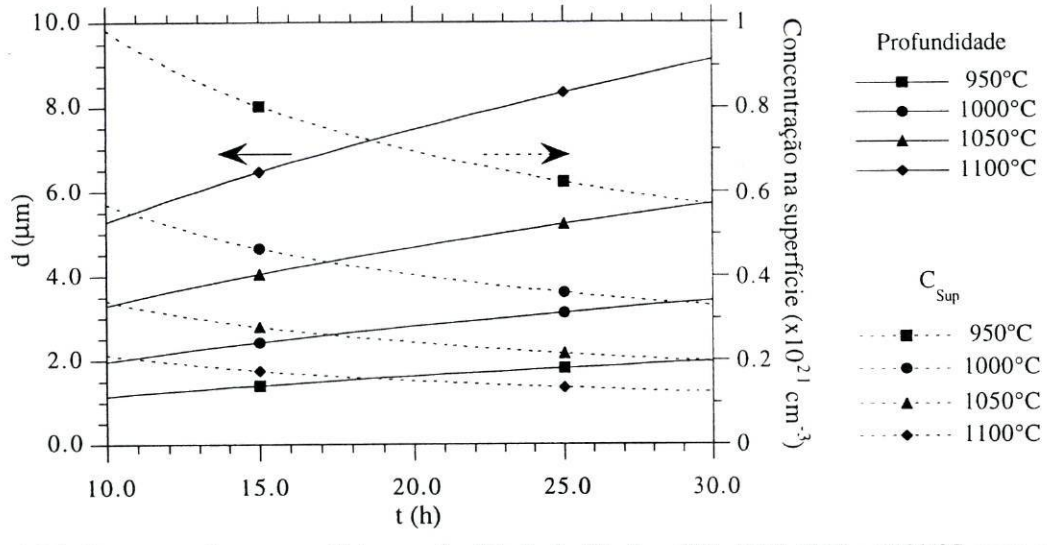


Figura 3.26: Concentração na superfície e profundidade de difusão a 950, 1000, 1050 e 1100 °C, para um filme de 10 nm, em função do tempo de difusão, para "z-cut".

Na figura 3.26 mostram-se os valores da concentração na superfície e da profundidade de difusão, às temperaturas de 950, 1000, 1050 e 1100 °C, partindo de um filme de 10 nm de espessura, em função do tempo de difusão, para "z-cut". Note-se que só se representam as curvas para um tempo de difusão superior a 10 h (note-se que a amostra difundida a 950 °C

durante 10 h possui uma concentração inferior aos valores da tabela 3.4, sugerindo o esgotamento do filme).

Variando a espessura inicial do filme pode-se obter um perfil de concentração com uma profundidade determinada pelo tempo de difusão, e com uma concentração na superfície apropriada. Na figura 3.27 mostra-se a variação da concentração à superfície e da profundidade do perfil com o tempo de fabricação, para 10 e 20 nm de espessura do filme inicial, em "z-cut".

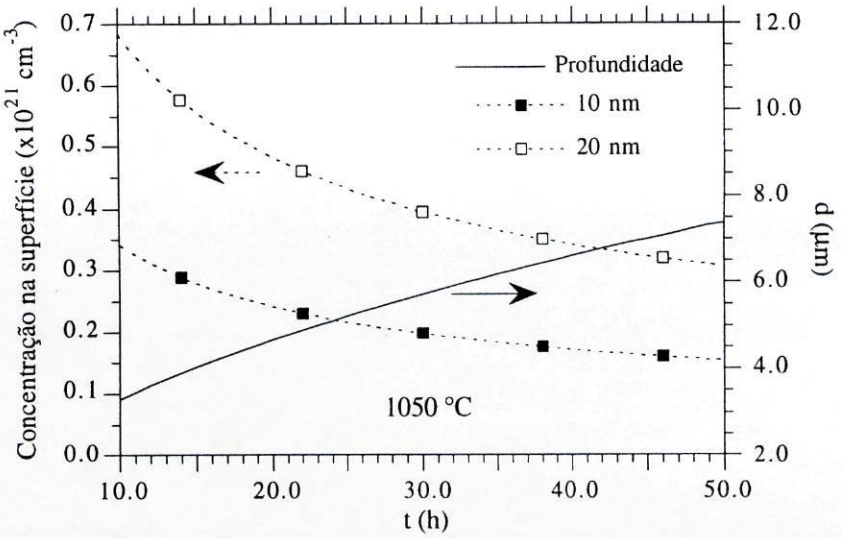


Figura 3.27: Concentração na superfície e profundidade de difusão em função do tempo de fabricação, para 10 e 20 nm de espessura do filme inicial, em "z-cut".

3.5 - Difusão de Er em $LiNbO_3$

3.5.1 - Perfis de concentração

O conjunto de amostras, fabricado pelo método descrito, era constituido por quatro grupos, correspondentes a filmes de Er com as espessuras de 5, 10, 15 e 100 nm. Para determinar a quantidade real de Er, uma das amostras com um filme de 10 nm de espessura foi medida por RBS, antes de ser fabricada, tendo sido obtido o valor de 3.1×10^{16} cm^{-2}. Na tabela 3.10 indica-se a espessura de Er depositado em cada amostra.

Grupo	Amostras ("x-cut" , "z-cut")	Espessura de Er (nm)
1	S85 , S82	5.0
2	S79 → S81 . S86 , S76 → S78 . S83	10.0
3	S87 , S84	15.0
4	S41.S44.S47 , S55.S58.S61	100.0

Tabela 3.10: Espessura de Er depositado nos quatro grupos de amostras.

Os parâmetros do tratamento térmico a que foram submetidas as amostras estão resumidos na tabela 3.11, para "x-cut" e "z-cut". Nas figuras 3.28 a 3.32 mostram-se os perfis de concentração medidos por SIMS, para os quais se determinou, por ajuste, os parâmetros característicos das funções (3.56) e (3.58) que minimizam o desvio quadrático médio (DQM),

apresentando-se na tabela 3.12, os parâmetros da função que melhor se ajusta ao perfil experimental.

1050 °C t (h) ("x-cut" , "z-cut")	1100 °C t (h) ("x-cut" , "z-cut")	1150 °C t (h) ("x-cut" , "z-cut")
	72 (S44 , S58)	
84 (S47 , S61)	78 (S79 , S76)	72 (S41 , S55)
	100 (S80 , S77)	99 (S85 → S87 , S82 → S84)
	120 (S81 , S78)	

Tabela 3.11: Parâmetros de fabricação das amostras.

Ajuste a (3.56) (Função "Erfc")							
1100 °C "x-cut"				1100 °C "z-cut"			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM	t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
72 (S44)	1.85	2.34	0.60	72 (S58)	1.50	3.21	2.18
78 (S79)	1.99	2.79	0.61	78 (S76)	1.65	3.49	1.08
100 (S80)	1.82	3.19	0.99	100 (S77)	1.41	4.06	1.64
120 (S81)	1.66	3.46	0.64	120 (S78)	1.21	4.72	1.06
1050 °C				1150 °C			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM	t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
"x-cut"				"x-cut"			
84 (S47)	1.48	2.03	0.68	72 (S41)	3.59	3.61	0.79
"z-cut"				"z-cut"			
84 (S61)	1.02	2.72	0.82	72 (S55)	2.00	4.39	0.78

Ajuste a (3.58) (Função gaussiana)							
1150 °C / 99 h							
"x-cut"				"z-cut"			
t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM	t (h)	C_{sup}	d (μm)	DQM
S85	0.46	4.26	1.20	S82	0.37	5.17	1.10
S86	0.86	4.14	1.87	S83	0.70	4.58	2.33
S87	1.49	3.69	2.09	S84	1.18	4.60	1.79

C_{sup} ($x10^{20}$ cm^{-3}); DQM - Desvio Quadrático Médio ($x10^{18}$ cm^{-3})

Tabela 3.12: Parâmetros de ajuste aos perfis medidos por SIMS.

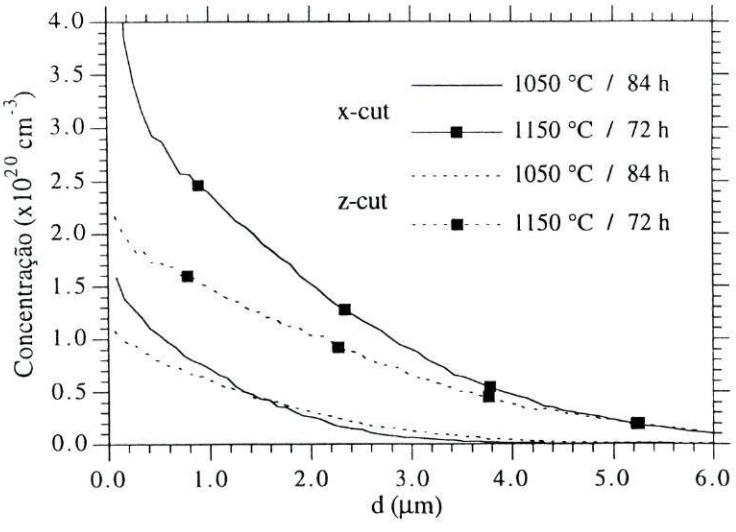


Figura 3.28: Perfis de concentração das amostras difundidas no regime de fonte infinita.

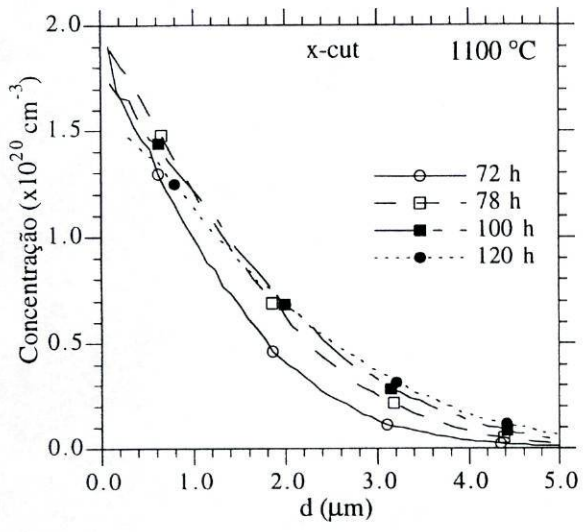


Figura 3.29: Perfis de concentração das amostras "x-cut" difundidas no regime de fonte infinita.

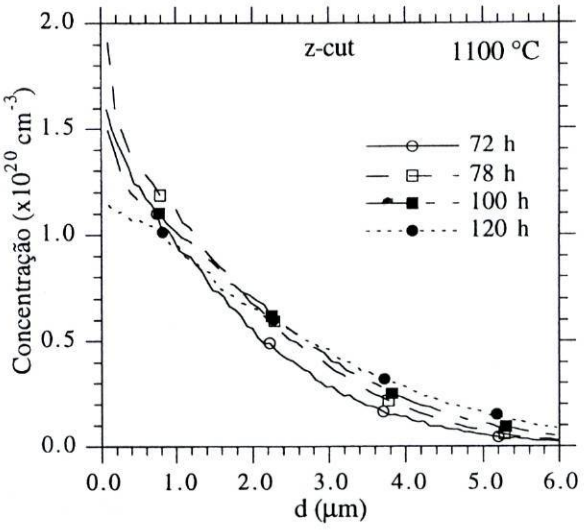


Figura 3.30: Perfis de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte infinita.

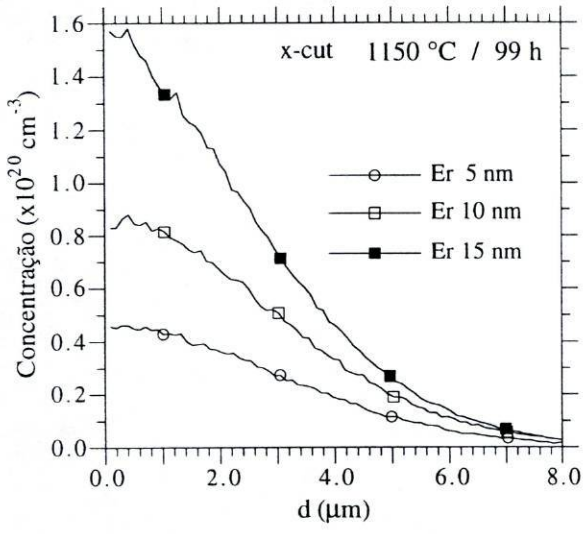


Figura 3.31: Perfis de concentração das amostras "x-cut" difundidas no regime de fonte finita.

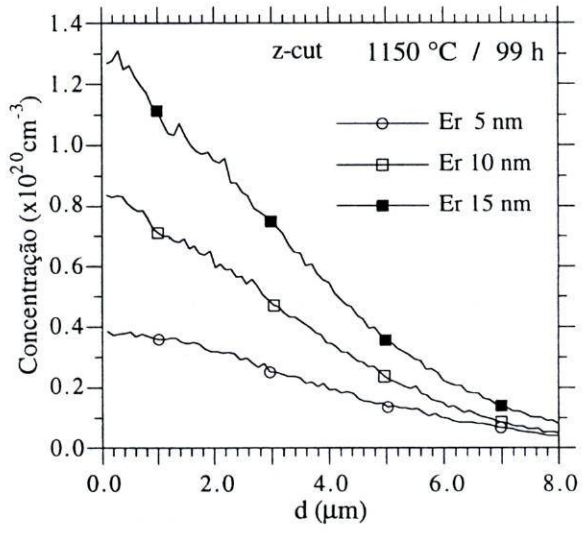


Figura 3.32: Perfis de concentração das amostras "z-cut" difundidas no regime de fonte finita.

3.5.2 - Análise de resultados e extracção de parâmetros

Para o conjunto de amostras cujo melhor ajuste é uma função "Erfc", ou seja, para amostras fabricadas em regime de fonte infinita, mostra-se, na figura 3.33, o gráfico da profundidade de difusão em função da raiz quadrada do tempo de difusão, para as duas orientações estudadas. O coeficiente angular da recta de ajuste conduziu aos coeficientes de difusão da tabela 3.13. Seguindo um procedimento idêntico ao da secção anterior, determinou-se a constante de difusão e a energia de activação, tabela 3.14. Na figura 3.34 pode-se ver o gráfico da variação do coeficiente de difusão com a temperatura, para "x-cut" e "z-cut", bem como as respectivas rectas de ajuste à função (3.60).

A concentração na superfície em amostras difundidas em regime de fonte infinita é igual à solubilidade de Er em $LiNbO_3$. Segundo [1], esta grandeza é função da temperatura, devendo ser maior para temperaturas mais elevadas. Na figura 3.35 representa-se o gráfico da concentração

na superfície, obtida das funções de ajuste, para as três temperaturas de fabricação; na tabela 3.15 resume-se os dados correspondentes. Note-se que o valor para a temperatura de 1100 °C foi obtido por cálculo da média das quatro amostras fabricadas.

T (°C)	D ($x10^{-2}$ μm^2h^{-1})	
	"x-cut"	"z-cut"
1050	1.23	2.20
1100	2.39	4.13
1150	4.52	6.69

Tabela 3.13: Coeficientes de difusão. Regime de fonte infinita.

	D_0 ($x10^6$ μm^2h^{-1})	ΔH (eV)
"x-cut"	1.3	2.11
"z-cut"	1.7	1.81

Tabela 3.14: Constante de difusão e a energia de activação. Regime de fonte infinita.

T (°C)	Concentração ($x10^{20}$ cm^{-3})	
	"x-cut"	"z-cut"
1050	1.48	1.02
1100	1.76±0.10	1.40±0.15
1150	3.59	2.00

Tabela 3.15: Concentração na superfície em função da temperatura. Regime de fonte infinita.

	D ($x10^{-2}$ μm^2h^{-1})
"x-cut"	2.65
"z-cut"	4.15

Tabela 3.16: Coeficientes de difusão a 1150 °C. Regime de fonte finita.

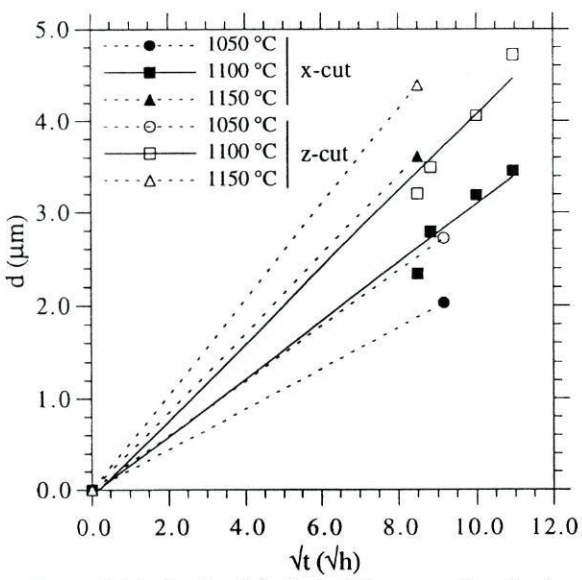


Figura 3.33: Profundidade de difusão em função do tempo. Regime de fonte infinita.

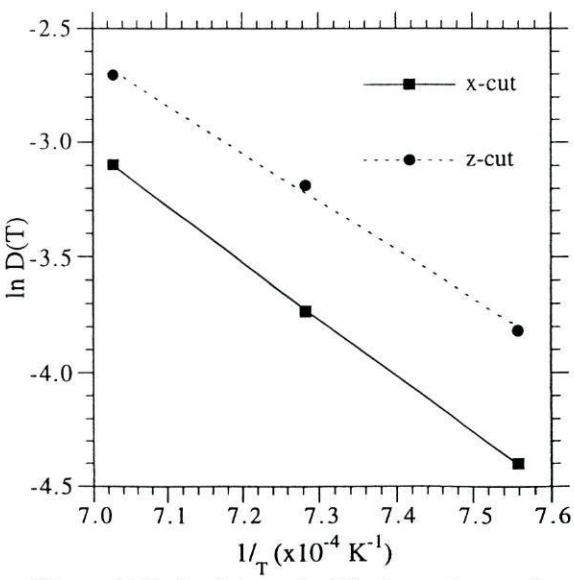


Figura 3.34: Coeficiente de difusão em função da temperatura. Regime de fonte infinita.

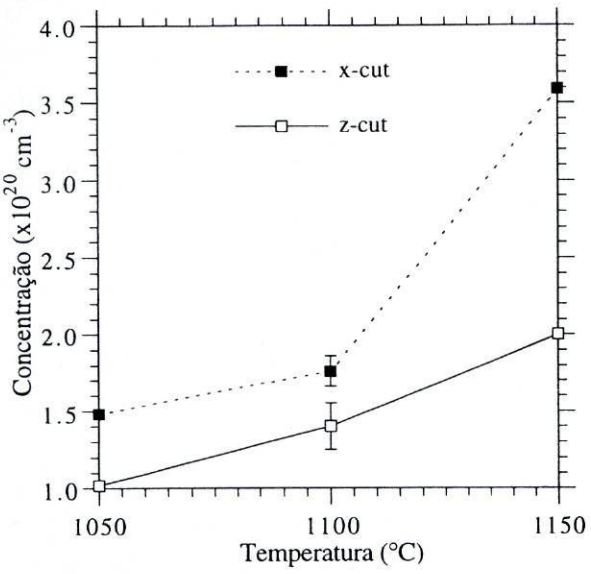


Figura 3.35: Concentração na superfície em função da temperatura. Regime de fonte infinita.

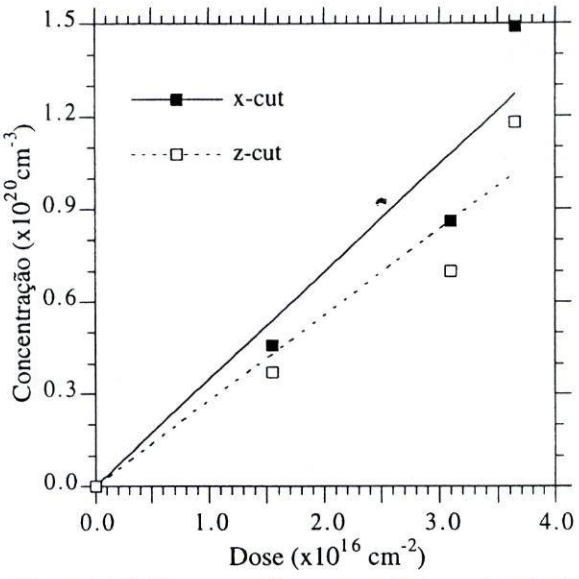


Figura 3.36: Concentração na superfície em função da quantidade inicial de Er. Regime de fonte finita.

Na figura 3.36 representa-se o gráfico da variação da concentração na superfície em função da quantidade de Er depositada inicialmente, para amostras difundidas em regime de fonte finita, à temperatura de 1150 °C durante 99 h. O declive da recta de ajuste a estes pontos relaciona-se com o coeficiente de difusão por intermédio da equação (3.59). A dose de Er nas amostras com 5 e 15 nm foi calculada usando a calibração resultante da medição da dose, por RBS, da amostra com 10 nm de espessura.

3.5.3 - Estruturas multicamada Ti:Er

O processo de difusão de Er em $LiNbO_3$ é lento, sendo necessário um tratamento térmico com a duração de dezenas de horas para que os iões penetrem 5 ou 6 μm no interior do cristal. Um método para acelerar a difusão foi proposto em [27], consistindo na deposição de um filme de Er com 30 nm de espessura e sobre este um filme de Ti com 200 nm de espessura. O coeficiente de difusão de Er medido nesta estrutura é, de acordo com os autores, 15 vezes superior ao medido numa estrutura com um único filme de Er. Da análise preliminar desses resultados conclui-se, ainda, que o coeficiente de difusão aumenta com a quantidade de Ti. Uma alternativa, potencialmente interessante, consiste em depositar-se uma estrutura Ti/Er multicamada [28], ilustrada na figura 3.37, sendo as espessuras totais de Ti e Er de 30 nm e 10 nm, respectivamente. Foram fabricadas duas amostras, "x-cut" e "z-cut", difundidas à temperatura de 1150 °C durante 81 h. Os perfis de concentração medidos mostram-se na figura 3.38. A função para a qual o DQM é mínimo é uma gaussiana; a tabela 3.17 resume os parâmetros de ajuste e os coeficientes de difusão calculados.

Os coeficientes de difusão, calculados a partir da profundidade dos perfis das amostras S86 e S83 (10 nm de Er, "x-cut" e "z-cut", respectivamente) difundidas a 1150 °C, são 4.33 e 5.30 (x10^{-2} μm^{2}h^{-1}). Verifica-se, assim, um aumento do coeficiente de difusão de cerca de 20 % para

"x-cut" e de cerca de 30 % para "z-cut", relativamente às estruturas monocamada. O menor aumento do coeficiente de difusão verificado, quando comparado com [27], parece indicar que a quantidade de Ti inicial (neste trabalho apenas 30 nm) é, de facto, relevante. Considerando que os iões Er^{+3} substituem os iões Nb^{+5} [1], o equilíbrio local da carga eléctrica pode ser conseguido pela migração de iões Li^{+} ou de vazios de iões O^{-2}, ou ainda pela incorporação de iões Ti^{+4}; este último caso pode explicar a dependência do coeficiente de difusão na concentração de Ti.

	C_{sup} ($x10^{20}$ cm^{-3})	d (μm)	DQM ($x10^{-4}$)	D ($x10^{-2}$ $\mu m^2 h^{-1}$)
"x-cut"	1.08	4.20	2.38	5.44
"z-cut"	0.95	4.74	1.35	6.93

DQM - Desvio Quadrático Médio ($x10^{20}$ cm^{-3})

Tabela 3.17: Coeficientes de difusão para estruturas multicamada, fabricadas a 1150 °C.

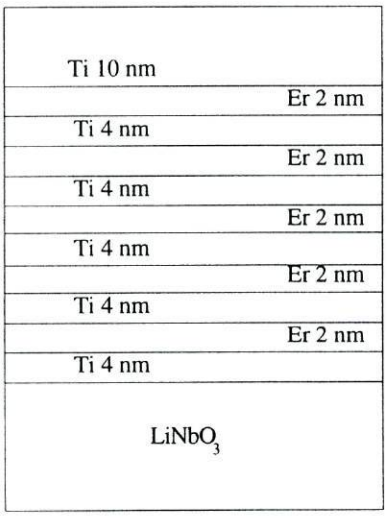


Figura 3.37: Estrutura multicamada Ti/Er.

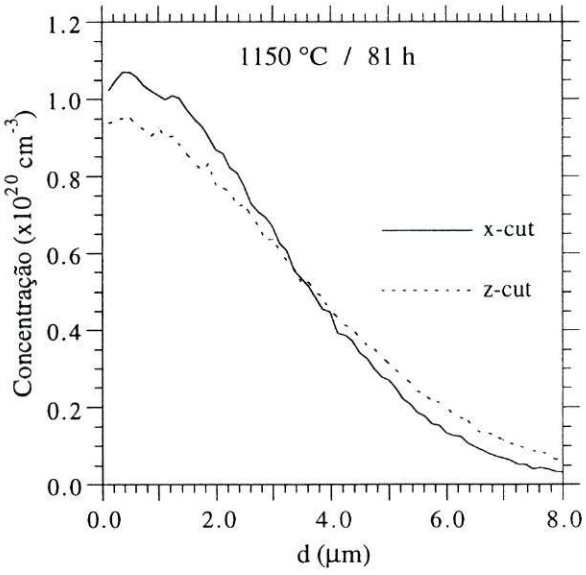


Figura 3.38: Perfis de concentração de amostras multicamada Ti/Er fabricadas a 1150°C durante 81h.

3.5.4 - Discussão e comparação de resultados

O coeficiente de difusão de Er em $LiNbO_3$ a 1100 °C foi determinado a partir da medição de quatro amostras, três das quais com uma espessura de 10 nm de Er, e outra com 100 nm; tal não deve, em princípio, afectar o cálculo do coeficiente de difusão, dado que o processo se efectuou, para as quatro amostras, em regime de fonte infinita. Para as temperaturas de 1050 e 1150 °C, o coeficiente de difusão foi estimado com base numa só amostra, para cada temperatura e cada orientação cristalina. As rectas da figura 3.33, correspondentes às temperaturas referidas, são apenas ilustrativas; erros eventuais na fabricação ou na medição do perfil de concentração da amostra afectam fortemente o valor estimado. Note-se que os coeficientes de difusão no regime de fonte finita apresentam uma incerteza elevada, figura 3.36.

Na tabela 3.18 encontram-se valores publicados para as grandezas características do processo de difusão de Er em $LiNbO_3$, nos regimes de fonte finita e infinita, incluindo-se

também alguns valores determinados neste trabalho para comparação com os publicados. Verifica-se algumas diferenças em relação aos valores publicados, devidas, provavelmente, a diferentes procedimentos experimentais.

Da comparação das energias de activação para as duas orientações (tabela 3.14) conclui-se que a difusão de Er no regime de fonte infinita é praticamente isotrópica. No regime de fonte finita (tabela 3.16) os escassos dados disponiveis parecem indicar que a difusão será anisotrópica. Todavia, tal não se concluí dos resultados apresentados em [31] (tabela 3.18).

Pode estimar-se que a solubilidade de Er em $LiNbO_3$, para ambas as orientações e na gama de temperaturas de 1050 a 1150 °C, está compreendida entre 1.02 e 3.59×10^{20} cm^{-3}. À temperatura de 1050 C° os valores da solubilidade determinados estão em acordo razoável com os valores publicados, tabela 3.18.

Fonte infinita

	Espessura (nm)	T (°C)	t (h)	C_{sup} ($\times 10^{20}$ cm^{-3})	d (μm)	D ($\mu m^2 h^{-1}$)	Ref.
"z-cut"	12	1050	20	–	1.0	0.0126	[27]
"	12	"	40	–	1.25	0.0097	"
"x-cut"	25.5	1060	40	1.2	1.85	0.0238	[12]
"	25.5	1080	40	1.8	2.28	0.0324	"
"z-cut"	25.5	1060	40	1.2	2.44	0.0378	"
"	25.5	1080	40	1.8	2.85	0.0508	"
"x-cut"	10	1050	84	1.48	2.03	0.0123	#
"z-cut"	10	"	"	1.02	2.72	0.0220	#
"x-cut"		927	–	0.56	–	0.0020	[1]
"		977	–	0.79	–	0.0050	"
"	$*10^{16} cm^{-2}$	1027	–	0.96	–	0.0234	"
"z-cut"		927	–	0.56	–	0.0027	"
"		977	–	0.79	–	0.0079	"
"		1027	–	0.96	–	0.0360	"

Fonte finita

"z-cut"	10	1100	100	–	3.5	0.0306 §	[29]
"x-cut"	10	1100	100	–	3.0	0.0225 §	"
"z-cut"	9.2	1100	100	0.66	5.12	0.0655 §	[30]
"x-cut"	5, 10 e15	1150	99	0.46 a 1.49	–	0.0265	#
"z-cut"	5, 10 e15	1150	99	0.37 a 1.18	–	0.0415	#

	D_0 ($\times 10^7$ $\mu m^2 h^{-1}$)	ΔH (eV)	
"x-cut"	4.32	2.44±0.04	[31]
"z-cut"	1.73	2.28±0.04	"

** Er introduzido por implantação, # Este trabalho, § Calculado a partir dos dados da referência*

Tabela 3.18: Comparação de grandezas características da difusão de Er, publicadas e obtidas neste trabalho.

3.6 - Difusão de outros elementos em $LiNbO_3$

A dopagem de $LiNbO_3$ com metais tem como objectivo: a variação do índice de refracção, o que acontece, por exemplo, com Ti, Zn, Ni e V; a variação da sensibilidade ao efeito fotorefractivo, o que acontece com Fe (aumento), Mg ou Zn (diminuição); a criação de meios activos com Er, Nd, Yb e Tm.

Nas tabelas 3.19 a 3.25 encontram-se valores publicados dos coeficientes e constantes de difusão e energias de activação (determinados a partir da medição de perfis de concentração), característicos dos processos de difusão de alguns dos iões mais utilizados: Ti, Zn, Mg e Nd.

Outros metais, tais como Au, Cu e Ag, podem ser introduzidos em $LiNbO_3$ por implantação, ficando os iões localizados numa região com alguns nanometros de espessura abaixo da superfície. Quando submetidos a tratamentos térmicos, os iões destes elementos não se difundem para o interior do substrato, mas precipitam formando núcleos metálicos ("clusters") com alguns micrometros de espessura [32]. O espectro de absorção de substratos dopados com Ag foi medido para várias condições de fabricação, dose inicial, tempo e temperatura do tratamento térmico [33]. Em vidro, a implantação de Ag, Cu, Au, Pb, Fe, Sn ou P pode, em determinadas condições experimentais, conduzir também à formação de núcleos [34]. Os substratos assim dopados apresentam um aumento da susceptibilidade não-linear que os torna interessantes para a realização de dispositivos.

O efeito fotorefractivo em $LiNbO_3$ é aumentado pela presença de Fe. Embora não seja desejável a sua presença em dispositivos integrados, a dopagem com Fe pode ser utilizada para fabricar redes de difracção nestes cristais, com períodos da ordem de 0.5 μm, por exposição holográfica utilizando lasers de argon ou excímeros [35]. Um problema associado a este tipo de dispositivo é a sua estabilidade temporal, que diminui com o aumento da temperatura a que são sujeitas as amostras [36].

T (°C)	D (μm^2h^{-1})		
	"x-cut"	"y-cut"	"z-cut"
900	0.082; [37]	-----	0.077; [37]
950	0.188; [37]	0.046; [38]	0.273; [37]
1000	0.381; [37]	0.128; [38] - 0.324; [39] a) 0.144; [39] b)	0.621; [37] - 0.247; [40]
1050	0.228; §	0.369; [41]	0.606; [40]

Atmosfera utilizada: § - Este trabalho (O_2 seco); [37] - Ar atmosférico; [38] - Ar:H_2O+O_2; [39] a) - O_2 seco; [39] b) - H_2O:O_2; [40] - Ar+O_2 seco; [41] - Ar atmosférico seco;

Tabela 3.19: Coeficientes de difusão de Ti em $LiNbO_3$ para várias temperaturas.

	D_0 ($x10^8$ μm^2h^{-1})	ΔH (eV)
"x-cut"	0.33; [37]	2.00; [37]
"y-cut"	96.1; [38] - 125; [42] - 1.5; [41]	2.75; [38] - 2.46; [42] - 2.26; [41]
"z-cut"	2.69; [37] - 1360; [42] - 50; [40]	2.18; [37] - 2.95; [42] - 2.60; [40]

Atmosfera utilizada: [37] - Ar atmosférico; [38] - Ar:H_2O+O_2; [42] - Ar atmosférico; [40] - Ar+O_2 seco; [41] - Ar atmosférico seco;

Tabela 3.20: Constantes de difusão e energias de activação de Ti em $LiNbO_3$.

T (°C)	D (μm^2h^{-1})		
	"x-cut" $Mg:LiNbO_3$	"z-cut" $Mg:LiNbO_3$	"z-cut" $LiNbO_3$
600	----	-----	0.06; [43]
700	----	-----	0.6; [43]
900	2.4; [44]	1.9; [44]	-----
950	-----	8.7; [44]	9.6; [44]
1000	27; [44]	24.8; [44]	35.5; [44]
1100	38; [44]	140; [44]	280; [44]

Atmosfera utilizada: [43] - Vapor de Zn; [44] - Ar atmosférico seco

Tabela 3.21: Coeficientes de difusão de Zn em $LiNbO_3$ para várias temperaturas.

	D_0 ($x10^{13}$ μm^2h^{-1})	ΔH (eV)
"x-cut" e "z-cut" ($Mg:LiNbO_3$)	------	2.72; [44]
"z-cut"	------	3.02; [44]
"z-cut"	4.2; [43]	3.0; [43]

Atmosfera utilizada: [43] - Vapor de Zn; [44] - Ar atmosférico seco

Tabela 3.22: Constantes de difusão e energias de activação de Zn em $LiNbO_3$.

T (°C)	D (μm^2h^{-1})		
	"x-cut"	"y-cut"	"z-cut"
900	0.827; [45]	0.523; [45]	0.744; [45]
1000	6.18; [45]	4.55; [45]	5.59; [45] - 1.65; [41]

Atmosfera utilizada: [45] - Ar atmosférico; [41] - Ar atmosférico seco

Tabela 3.23: Coeficientes de difusão de Mg em $LiNbO_3$ para várias temperaturas.

	D_0 ($x10^{11}$ μm^2h^{-1})	ΔH (eV)
"x-cut"	1.48; [45]	2.64; [45]
"y-cut"	14.17; [45]	2.89; [45]
"z-cut"	*1.24; [45]* - $6.34x10^{-6}$; [41]	*2.61; [45]* - 1.41; [41]

Atmosfera utilizada: [45] - Ar atmosférico; [41] - Ar atmosférico seco

Tabela 3.24: Constantes de difusão e energias de activação de Mg em $LiNbO_3$.

	"x-cut" [46]		"z-cut" [1]		"z-cut" [1]	
T (°C)	D (μm^2h^{-1})	C_{sup} ($x10^{20}$ cm^{-3})	D (μm^2h^{-1})	C_{sup} ($x10^{20}$ cm^{-3})	D_0 ($x10^{17}$ μm^2h^{-1})	ΔH (eV)
1027	------	------	0.0072	0.5		
1067	0.0274	1.0	------	------	2.4	5.04
1072	------	------	0.0324	1.0	§	§

Atmosfera utilizada: [1] e [46] - O_2 seco; [1] - Nd introduzido por implantação;
§ - Calculado a partir dos dados do artigo

Tabela 3.25: Coeficientes de difusão, constante de difusão e energia de activação de Nd em $LiNbO_3$.

3.7 - Comentários

A teoria apresentada permite modelizar a difusão de filmes metálicos e a interdifusão de iões, uni ou bidimensional (de forma aproximada neste caso). Esta teoria é útil para compreender a formação de guias de onda, baseados na difusão de Ti ou na permuta de protões, e de regiões

activas obtidas por difusão térmica de filmes metálicos.

Os perfis de concentração de amostras planares, medidos pelas técnicas de SIMS e RBS, foram analisados à luz da teoria referida, do que resultou a extracção de grandezas características dos processos de difusão de Cr e de Er em $LiNbO_3$, comparados, sempre que possível, com valores publicados.

A difusão de Cr em $LiNbO_3$ foi estudada pela primeira vez; constatou-se que os resultados experimentais podem ser interpretados à luz da teoria de difusão apresentada, tendo sido extraídas grandezas características do processo para os regimes de fonte finita e infinita e para cristais orientados segundo x e z.

No caso da difusão de Er em $LiNbO_3$, apenas se podem encontrar na literatura estudos parciais do processo; da caracterização efectuada neste trabalho, se bem que incompleta devido à insuficiência de dados experimentais, resultaram valores suplementares que conduzem a uma melhor compreensão do processo.

Foi estudado um método alternativo de dopagem de $LiNbO_3$ com Er, que consiste na difusão térmica simultânea de uma estrutura multicamada constituida por Ti e por Er, sugerida na literatura mas não convenientemente caracterizada. Os resultados preliminares obtidos permitem concluir que tal método aumenta o coeficiente de difusão de Er, justificando-se, todavia, estudos complementares.

Uma abordagem análoga à utilizada para o estudo da difusão de Cr e Er em $LiNbO_3$ poderia ser usada para completar a escassa informação disponivel sobre a difusão de Nd.

Referências

1 Buchal C., Mohr S., "Ion implantation, diffusion and solubility of Nd and Er in $LiNbO_3$", J. Mater. Res., **6**, 134 (1991).

2 Jones J.K., Sandro, J.P., Hempstead M., Shepherd D.P., Large A.C., Tropper A.C., Wilkinson J.S., "Channel waveguide laser at 1μm in Yb-indiffused $LiNbO_3$", Opt. Lett., **20**, 1477 (1995).

3 Sandro J.P., Jones J.K., Shepherd D.P., Hempstead M., Wang J., Tropper A.C., "Non-photorefractive cw Tm-indiffused Ti:$LiNbO_3$ waveguide Laser operanting at room temperature", IEEE Photon. Tech. Lett., **8**, 209 (1996).

4 Armenise M.N., "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides", IEE Proc., **135**, 85 (1988).

5 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., Khachaturyan O.A., "Ferroelectric Thin-Film Waveguides in Integrated Optics and Optoelectronics", Cambridge International Science Publishing, 1996.

6 Schmidt R.V., Kaminov I.P., "Metal diffused optical waveguides in $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **25**, 458 (1974).

7 Young W.M., Fejer M.M., Digonnet M.J.F., Marshall A.F., Feigelson R.S., "Fabrication, characterization and index profile modeling of high damage resistance Zn diffused waveguides in congruent and MgO:Lithium Niobate", J. Light. Tech., **10**, 1238 (1992).

8 De La Rue. R.M., "Proton-exchanged waveguides, non-linear guide-wave optical devices and waveguide Lasers in lithium niobate and lithium tantalate", Photon. Optoelec., **1** ,67 (1993).

9 Pun E.Y.B., " Proton exchange technology for integrated optics application", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and technology, **CR45**, SPIE, 1993.

10 Crank J., " The Mathematics of Diffusion", 2ª edição, Oxford University Press, 1975.

11 Sadiku M.O., "Numerical Techniques in Electromagnetics", CRC Press, Boca Raton, 1992.

12 Baumann I., Brinkmann R., Buchal C., Dinand M., Fleuster M., Holzbrecher H., Sohler W., Suche H., "Er-indiffused waveguides in $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

13 Lupascu A., Kevorkian A., Boudet T., André F., Persegol D., Levy M., "Modeling ion exchange in glass with concentration dependent diffusion coefficients and mobilities", Opt. Eng., **35**, 1608 (1996).

14 Stewart G., "Refractive index modification by ion exchange", Tese de doutoramento, University College London, 1979.

15 Vohra S.T., Mickelson A.R., "Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed $LiNbO_3$ channel waveguides", J. Appl. Phys., **66**, 5161 (1989).

16 Doremus R.H., "Exchange and diffusion of ions in glass", J. Phys. Chem., **68**, 2212 (1964).

17 Cullen J., "Transmission properties of single mode Y junction nad bend structures for integrated optics", Tese de doutoramento, Universidade de Glasgow, 1985.

18 Saarikoski H., Salmio R., Saarinem J., Eirola T., Tervonem A., "Fast numerical solution of nonlinear diffusion equation for the simulation of ion exchanged micro optics components in glass", Opt. Comm., **134**, 362 (1997).

19 Brundle C.R., Evans C.A., Wilson S., "Encyclopedia of Materials Characterization", Butterworth-Heinemann, 1992.

20 Walls J.M., "Methods of Surface Analysis - Techniques and Applications", Cambridge University Press, 1989.

21 Sze S.M., "Physics of Semiconductor Devices", 2ª edição, John Wiley, 1981.

22 Doremus R.H., "Exchange and diffusion of ions in glass", J. Phys. Chem., **68**, 2212 (1964).

23 Bamford C.H., Tipper C.F.H., "Comprehensive Chemical Kinetics 2: The Theory of Kinetics", Elsevier, 1969.

24 Base de dados do equipamento de XPS do Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

25 Nicholls J.F.H., Han T.P.J., Henderson B., Jaqué F., "Charge compensation and site-selective luminescence of Cr^{3+}:$LiNbO_3$", Chem. Phys. Lett., **202**, 560 (1993).

26 Camarillo E., Tocho J., Vergara I., Díeguez E., Solé J.G., Jaque F., "Optical bands of Cr^{3+} induced by Mg^{2+} ions in $LiNbO_3$:Cr,Mg", Phys. Rev. B, **45**, 4600 (1992).

27 Gill D.M., Judy A., McCaughan L., Wright J.C., "Method for local incorporation of Er into $LiNbO_3$ guided wave optic devices by Ti co-diffusion", Appl. Phys. Lett., **60**, 1067 (1992).

28 Zhou F., Jiang P.S., DeLaRue R.M., Ironside C.N., "Spectroscopic studies of Erbium-Titanium codoping of Lithium Niobate waveguides for active device applications", Integrated Photonics Research (IPR), New Orleans, USA, 1992.

29 Bosso S., Carmannini C., Italian Conference Fotonica '93, Arezzo, Italia, 193, 1993.

30 Dinand M., Sohler W., "Theoretical modeling of optical amplification in Er-doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. of Quantum Electron., **30**, 1267 (1994).

31 I Baumann, Bosso S., Brinkmann R., Corsini R., Dinand M., Greiner A., Schafer K., Sochtig J., Sohler W., Suche H., Wessel R., "Er doped integrated optical devices in $LiNbO_3$", IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron., **2**, 355 (1996).

32 Deying S., Saito Y., Suganomata S., "Optical properties of $LiNbO_3$ implanted with Ag^+ ions", Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 966 (1994).

33 Shang D.Y., Saito Y., Kittaka R., Taniguchi S., Kitahara A., " Optical properties of $LiNbO_3$ implanted with Ag ions", J. Appl. Phys., **80**, 6651 (1996).

34 Mazzoldi P., Arnold G.W., Battaglin G., Bertoncello R., Gonella F., "Peculiarities and application perspectives of metal ion implants in glasses", Nuc. Inst. Met. Phys. Res. B, **91**, 478 (1994).

35 Serrano E., López V., Carrascosa, López F.A., "Steady state photorefractive gratings in $LiNbO_3$ for strong light modulation depths", IEEE J. Quantun. Electron., **30**, 875 (1994).

36 Muller R., Arizmendi L., Carrascosa M., Cabrera J.M., "Time evolution of grating decay during photorefractive fixing processes in $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **77**, 308 (1994).

37 Caccavale F., Chakraborty, Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G., "Secondary ion mass spectrometry and near field studies of Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides", J. Appl. Phys., **78**, 5345 (1995).

38 Dahan R., Croitoru N., Ruschin S., "Studies on the relation between the diffusion process and optical properties in Ti diffused planar optical waveguides", Appl. Opt., **30**, 4396 (1991).

39 Forouhar S., Betts G.E., Chang W.S.C., "Effects of water vapor on modes in Ti indiffused $LiNbO_3$ planar waveguides", Appl. Phys. Lett., **45**, 207 (1984).

40 Fouchet S., Carenco A., Daguet C., Guglielmi R., Riviere L., "Wavelength dispersion of Ti induced refractive index change in $LiNbO_3$ as a function of diffusion parameters", J. Ligh. Tech., **5**, 700 (1987).

41 Noda J., Fukuma M., Saito S., "Effect of Mg diffusion on Ti diffused $LiNbO_3$ waveguides", J. Appl. Phys., **49**, 3150 (1978).

42 Fukuma M., Noda J., "Optical properties of titanium diffused $LiNbO_3$ strip waveguides and their coupling to a fiber characteristics", ", Appl. Opt., **19**, 591 (1980).

43 Herreros B., Lifante G., "$LiNbO_3$ optical waveguides by Zn diffusion from vapor phase", Appl. Phys. Lett., **66**, 1449 (1995).

44 Young W.M., Fejer M.M., Digonnet M.J.F., Marshall A.F., Feigelson R.S., "Fabrication, characterization and index profile modeling of high damage resistance Zn diffused waveguides in congruent and MgO:Lithium Niobate ", J. Ligh. Tech., **10**, 1238 (1992).

45 Caccavale F., Chakraborty, Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M., "A secondary ion mass spectrometry of magnesium diffusion in lithium niobate", J. Appl. Phys., **76**, 7552 (1994).

46 Hempstead M., "Determination of diffusion profiles of neodymium in lithium niobate by means of spatially resolved fluorescence measurements", J. Appl. Phys., **74**, 5483 (1993).

4

Guias de onda em $LiNbO_3$

Foram obtidas relações entre os perfis de índice de refracção de guias de onda planares em $LiNbO_3$ e as respectivas condições de fabricação, para as técnicas de permuta de protões em ácido benzoico puro (com e sem tratamento térmico), e de difusão de titânio, em substratos orientados paralela e perpendicularmente ao eixo óptico do cristal. As características dos guias fabricados pelas técnicas referidas são analisadas e comentadas, tendo em conta uma revisão da literatura. Os dados consistentes extraídos são úteis para o projecto de guias em $LiNbO_3$ com características específicas optimizadas para o funcionamento em amplificadores ópticos e lasers.

4.1 - Introdução

O projecto, optimização e fabricação de dispositivos ópticos integrados em geral, e de lasers e amplificadores ópticos em particular, requer o conhecimento das propriedades ópticas dos guias de onda e das relações entre estas e os parâmetros de fabricação dos guias. Para simular o funcionamento de lasers e amplificadores ópticos, por exemplo, as dimensões do modo guiado e as perdas de propagação devem ser conhecidas.

Embora os dispositivos ópticos integrados utilizem, geralmente, guias de onda em canal monomodo a vários comprimentos de onda, há interessse em estudar guias de onda planares por ser simples relacionar experimentalmente o perfil de índice de refracção com os parâmetros de fabricação e, para determinados tipos de guias de onda, ser imediata a modelização do respectivo processo de fabricação. Os parâmetros extraídos da caracterização de guias de onda planares permitem projectar guias de onda em canal com características específicas.

O conhecimento sistemático dos parâmetros de fabricação que conduzem a guias de onda planares com determinado perfil de índice de refracção foi obtido através da medição das propriedades ópticas de um conjunto de guias de onda produzidos com certos valores dos parâmetros de fabricação. Se o processo de fabricação puder ser modelizado teoricamente, tal procedimento permite extrair as grandezas características; caso contrário, obtêm-se relações empíricas entre as propriedades ópticas e os parâmetros de fabricação.

O perfil de índice de refracção pode ser medido directamente por refractometria ou, indirectamente, por análise do perfil de intensidade dos modos guiados. O método mais comum consiste em aplicar ao conjunto de índices de refracção efectivos dos modos guiados (medidos por acoplamento por prisma) técnicas numéricas de extracção do perfil de índice, tais como o

método IWKB de White e Heidrich ou o desenvolvido por Chiang. Técnicas de análise de superfície, como SIMS, RBS, espectroscopia de infra-vermelhos e difracção de raios-X, permitem medir propriedades dos substratos após a fabricação dos guias de onda (tais como a estrutura cristalina e o perfil de concentração do elemento responsável pelo aumento de índice), o que possibilita a optimização das técnicas de fabricação e a validação dos modelos de formação dos guias.

Das técnicas de fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$ demonstradas salientam-se a difusão de titânio e a permuta de protões, pela facilidade de implementação e pela qualidade óptica dos guias produzidos. No apêndice B é feita uma revisão da literatura sobre as propriedades físico-químicas e as características ópticas dos guias fabricados por difusão de metais e por permuta de protões a partir de diversas fontes.

A fabricação de guias de onda por difusão de titânio é um processo análogo ao utilizado para dopar cristais de $LiNbO_3$ por difusão térmica, referido no capítulo 3. O perfil de índice de refracção e as perdas de propagação dos guias fabricados por esta técnica dependem, essencialmente, da espessura inicial de titânio e da temperatura, tempo e atmosfera de difusão.

A técnica de fabricação por permuta de protões $H^+ \leftrightarrow Li^+$ foi igualmente descrita, na generalidade, no capítulo 3. Como fonte de protões é usado, normalmente, ácido benzoico puro ou diluido com benzoato de lítio, efectuando-se, geralmente, um tratamento térmico posterior com o objectivo de obter estabilidade temporal do índice de refracção, de diminuir as perdas de propagação e de restabelecer as propriedades electro-ópticas.

Como estas técnicas se baseiam, fundamentalmente, em processos de difusão anisotrópica, foram caracterizados guias de onda fabricados em substratos "x-cut" e "z-cut", tendo em conta, ainda, a polarização dos modos. Sempre que possível é feita a confrontação com resultados publicados.

Recorrendo aos valores das grandezas determinadas experimentalmente, e aos modelos de difusão e de propagação em guias de perfil gradual, desenvolveram-se e testaram-se técnicas de projecto de guias.

4.2- Técnicas de fabricação de guias de onda

A primeira técnica investigada para fabricar guias de onda em $LiNbO_3$ baseia-se no fenómeno de difusão de Li_2O para o exterior quando os cristais são submetidos a altas temperaturas (>900 °C) [1]. Este processo é pouco interessante, pois permite apenas realizar guias planares, devendo, de facto, ser evitado quando se submetem os cristais a elevada temperatura.

Até ao estabelecimento da técnica da permuta de protões [2, 3, 4] a difusão de metais [5], em particular de titânio [6, 7], era a técnica normalmente utilizada para fabricar guias de onda em canal, tendo permitido a realização de diversos dispositivos ópticos integrados [8, 9], alguns já comercializados.

4.2.1 - Permuta de protões

A técnica de fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$ por permuta de protões foi demonstrada pela primeira vez em 1982 por Jackel et al. [10]. Tornou-se rapidamente uma alternativa à difusão de Ti pela facilidade de implementação do processo, pela possibilidade de provocar maiores variações de índice de refracção e pela baixa temperatura de fabricação (150-300 °C). Saliente-se ainda que, para fabricar guias monomodo, o tempo de permuta é da ordem de alguns minutos [11], e que os guias são menos susceptíveis a variação do índice de refracção causada pela radiação [12, 13] (diminuição do efeito fotorefractivo [14]), o que torna esta técnica conveniente para produzir guias para aplicações de óptica não-linear [15]. A permuta aumenta o índice de refracção extraordinário (≈0.12 a 633 nm) [16] e diminui o ordinário (≈0.04) [7], pelo que apenas são guiados modos TM em substratos "z-cut" e modos TE em substratos "x-cut" e "y-cut".

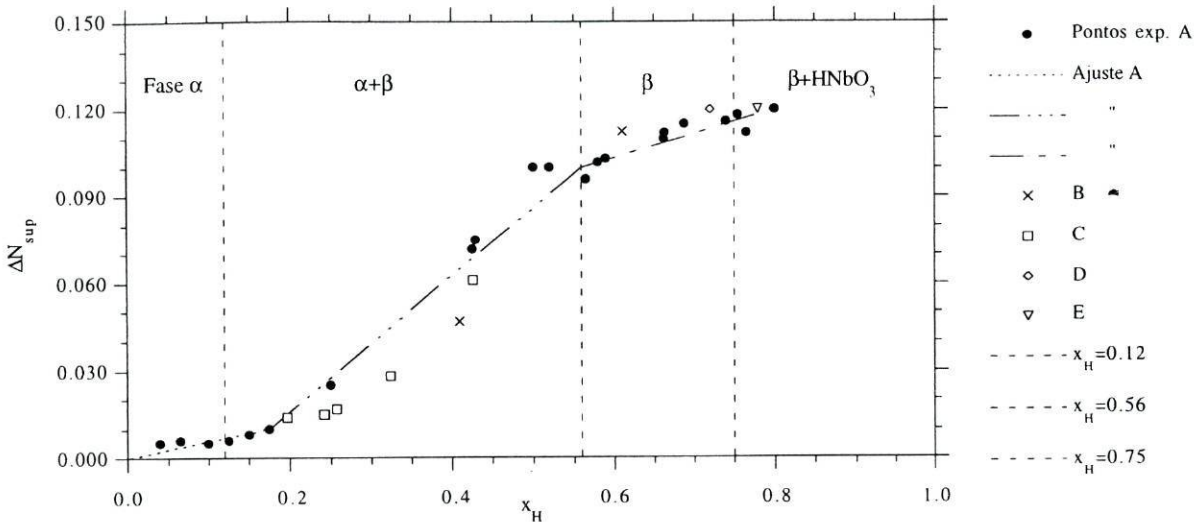
O processo consiste basicamente na interdifusão de protões e iões de lítio ($H^+ \leftrightarrow Li^+$), que pode ser representado pela seguinte equação [17]:

$$LiNbO_3 + xH^+ \rightarrow Li_{1-x}H_xNbO_3 + xLi^+ \qquad (4.1)$$

não sendo necessário que a permuta seja completa para que um guia de onda se forme. Como fonte de protões podem ser usados diversos compostos [2], dos quais o ácido benzoico (C_6H_5COOH) é o mais utilizado pela baixa temperatura de fusão e por não ser tóxico. Os substratos são colocados num recipiente no qual existe uma fonte de protões a uma certa temperatura, durante períodos de tempo que podem variar de alguns minutos a algumas horas.

O perfil de índice de refracção foi caracterizado, medindo índices efectivos por acoplamento por prisma e utilizando o método IWKB, em guias "x-, y- e z-cut"; estabeleceu-se que o perfil pode ser representado por uma função em degrau, e determinaram-se as grandezas características do processo [11, 16, 18, 19]. A substituição de Li^+ por H^+ diminui a polarização eléctrica espontânea do material, resultando num aumento do índice extraordinário por efeito electro-óptico [20], apêndice B. A fabricação de guias em ácido benzoico puro não é conveniente pois os índices efectivos são instáveis, as perdas de propagação são elevadas e certas propriedades do material (nomeadamente electro-ópticas) degradam-se [3].

Estes problemas podem ser resolvidos ou minimizados submetendo os guias fabricados por permuta em ácido puro a um tratamento térmico posterior, ou produzindo os guias em ácido misturado com benzoato de lítio (C_6H_5COOLi), com ou sem tratamento térmico [6, 16, 21, 22, 23]. Guias realizados em ácido diluido possuem perfis de índice também em degrau, mas com menores valores de índice à superfície [16], verificando-se uma diminuição dos coeficientes de difusão com o aumento da concentração de benzoato de lítio [24]. O perfil de índice dos guias submetidos a tratamento térmico é gradual e também com um menor valor de índice à superfície [21]. A sensibilidade ao efeito fotorefractivo dos guias assim fabricados aumenta, sendo, no entanto, menor do que a dos guias fabricados por difusão de Ti [25].



A - Cao et al. [26], B - De La Rue et al. [27], C - Loni et al. [35], D - Wilson et al. [28], E - Richter [29].

Figura 4.1: Variação do índice de refracção à superfície, a 633 nm, em função da concentração normalizada de protões, nas diversas fases.

Da permuta de protões resulta a transformação da célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$ em cúbica, característica do $HNbO_3$ [17]. As fases do sistema $LiNbO_3$-$HNbO_3$ foram estudadas por difracção de raios-X e por espectroscopia Raman [17, 30, 31, 32], tendo sido denominadas α ($x \leq 0.12$), α+β ($0.12 \leq x \leq 0.56$), β ($0.56 \leq x \leq 0.75$) e β+HNO_3 ($x \geq 0.75$), onde $\underline{x}$ é a concentração normalizada de protões. A figura 4.1 representa o aumento de índice à superfície a 633 nm em função de $\underline{x}$.

Guias fabricados em ácido puro existem na zona intermédia entre as fases β e β+$HNbO_3$, possuindo, assim, uma estrutura quase-cúbica, o que explica a degradação do efeito electro-óptico. Por outro lado, guias sujeitos a tratamentos térmicos ou fabricados em ácido diluido têm, eventualmente, um valor de Δn_{sup} que os coloca na fase α, tendo pequenas perdas de propagação e um efeito electro-óptico restaurado.

No processo de permuta os protões são incorporados no cristal na forma de grupos hidroxílicos, OH^- [33]. Estudos utilizando espectroscopia de infravermelhos permitiram concluir que estes radicais podem estar ligados a iões O^{2-} da rede ou ocupar posições intersticiais (radicais livres) [34]. A área das bandas de absorção destes grupos, na região do infravermelho, aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo de permuta, indicando que a sua formação é um processo de difusão [6]. Medições de absorção permitem concluir, ainda, que: os tratamentos térmicos têm o efeito de diminuir a quantidade de grupos OH^- intersticiais, mantendo-se constante a quantidade de radicais ligados à rede; em guias fabricados em ácido diluido, a quantidade de grupos OH^- intersticiais diminui com o aumento da concentração de benzoato de lítio [6, 16]. Assim, os radicais intersticiais estão associados aos problemas referidos dos guias fabricados em ácido puro, uma vez que são parcialmente resolvidos quer com o tratamento térmico, quer fabricando os guias em ácido diluido. Uma revisão recente das propriedades dos grupos OH^- e do seu papel na formação de guias de onda é apresentada em [33].

Medições do perfil de concentração de H^+ efectuadas por SIMS permitem concluir que ele se ajusta melhor à soma de duas funções gaussianas, com diferentes profundidades e valores à superfície, do que a uma só função gaussiana [35]. Da correlação destas medições com as de absorção de infravermelhos, os autores concluem que uma das gaussianas, caracterizada por um menor coeficiente de difusão, está relacionada com o perfil de concentração de iões H^+ que substituem iões Li^+ (iões H^+ ligados a iões O^{2-} da rede cristalina), enquanto que a outra gaussiana é identificada com o perfil de concentração de iões H^+ ligados a radicais OH^- livres (intersticiais).

Os coeficientes de difusão dos protões substitucionais determinados por SIMS são idênticos aos determinados opticamente, de onde se conclui que o aumento de índice é proporcional à concentração de iões H^+ substitucionais:

$$n_e(x,t) - n_e^o = \alpha C_s(x,t) \tag{4.2}$$

onde $n_e(x,t)$ e $C_s(x,t)$ são os perfis de índice extraordinário e de concentração de H^+ substitucional, respectivamente, n_e^o é o índice do substrato e $\alpha \approx 1.5 \times 10^{-23}$ cm^3 [35]. Em [26] propõe-se que o índice de refracção varia linearmente com a concentração de protões sendo, no entanto, o coeficiente de proporcionalidade diferente para cada uma das fases, conforme se pode ver na figura 4.1. Este resultado não é incompatível com [35], uma vez que as amostras medidas em [26] possuem valores dos índices à superfície entre os limites da fase $\alpha+\beta$.

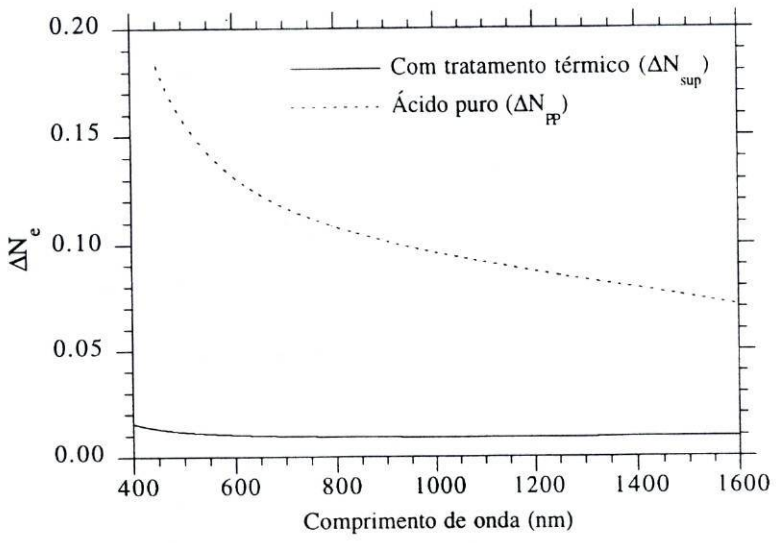


Figura 4.2: Variação do índice de refracção extraordinário em função do comprimento de onda, para as fases α e β.

O aumento do índice de refracção extraordinário (ΔN_{PP}) de guias de onda fabricados em ácido benzoico puro (guias na fase β) foi medido para vários comprimentos de onda, e os resultados utilizados para calcular os parâmetros de uma equação de Sellmeier [26], apêndice B. Foi medida, também, a dependência espectral do aumento de índice à superfície (ΔN_{sup}) de um guia na fase α, fabricado em ácido benzoico puro a 200 °C durante 1 h e tratado termicamente a 350 °C durante 16 h (obtendo-se ≈0.01 a 633 nm); a equação de Sellmeier correspondente à

dispersão cromática do substrato [36], foi tida em consideração na determinação do aumento de índice. A figura 4.2 representa o gráfico dessas equações de Sellmeier.

A permuta de protões pode ser modelizada por um processo de interdifusão de iões ($H^+ \leftrightarrow Li^+$) representado por uma equação de difusão não-linear [37], ver apêndice B.

4.2.2 - Difusão de Ti

A técnica de fabricação de guias de onda por difusão de Ti consiste na deposição de um filme fino deste metal por evaporação térmica ou "sputtering", seguida de um tratamento térmico a temperaturas da ordem de 1000 °C em diversas atmosferas [6]. Ambos os índices de refracção aumentam ($\Delta N_e < 0.04$ e $\Delta N_o < 0.02$), pelo que podem ser propagados modos TE e TM em cristais com diferentes orientações [38, 39, 40]. É possível obter perdas de propagação da ordem de 0.1 $dBcm^{-1}$, se houver especial cuidado no processo de deposição do filme e na selecção do material que é usado como fonte [41].

O perfil de concentração dos iões de Ti é dado por uma função "erf" no regime de fonte infinita, e tem a forma de uma função gaussiana na situação inversa, conforme discutido no capítulo 3. Um resumo das grandezas características do processo, determinadas por métodos ópticos, é apresentado na secção 4.5, juntamente com os valores determinados neste trabalho. Conforme apresentado no capítulo 3, a partir de medições por SIMS dos perfis de concentração, foram determinadas as constantes de difusão e energias de activação [42].

A dopagem com iões de Ti aumenta a sensibilidade ao efeito fotorefractivo (mais importante para pequenos comprimentos de onda [43]), que pode ser diminuida utilizando amostras dopadas com Mg [6] ou submetendo os substratos a tratamentos térmicos a temperaturas entre 300 e 500 °C durante várias horas em atmosfera de O_2 húmido [44].

Tratamentos térmicos a alta temperatura provocam a difusão de Li_2O para o exterior dos cristais, aumentando o índice extraordinário, dando origem a guias planares, que se formam simultaneamente com os guias em canal [45]. Este efeito pode ser minimizado se os tratamentos térmicos forem efectuados numa atmosfera com elevada pressão parcial de Li_2O; tal pode ser conseguido colocando junto à amostra uma pequena quantidade de $LiNbO_3$ em pó, fechando a amostra numa caixa de Pt (sendo, neste caso, a própria amostra fonte de vapor de Li_2O) ou, ainda, efectuando o tratamento térmico numa atmosfera de O_2, seco ou misturado com vapor de H_2O (O_2:H_2O) [6]. Apesar de ter sido observado que, utilizando atmosferas de O_2:H_2O, não há supressão completa da difusão de Li_2O, para tempos longos de fabricação [46], trabalhos mais recentes [47] indicam que atmosferas com H_2O permitem fabricar guias com menores perdas do que os fabricados em O_2 seco, com supressão completa de difusão de Li_2O, desde que a quantidade de H_2O seja controlada com precisão. No entanto, foram descritos lasers em guias de onda fabricados por difusão de Ti em atmosfera de O_2 seco [48], caracterizados por uma pequena potência de bombagem limiar, de onde se conclui que os guias devem ser de boa qualidade. Os guias caracterizados no presente trabalho, foram fabricados em O_2 seco, não se tendo detectado a

formação de guias planares em substratos sem Ti que permaneceram no forno durante longos períodos de tempo. A análise da literatura parece indicar que não está definitivamente estabelecido qual a melhor atmosfera para a difusão de Ti.

No apêndice B são apresentados outros processos de fabricação de guias de onda planares e em canal em $LiNbO_3$: implantação de iões, deposição de eléctrodos, crescimento epitaxial, técnica "TIPE" e permuta iónica.

4.3 - Caracterização óptica de guias de onda

A caracterização óptica de guias de onda efectuada neste trabalho consistiu na determinação dos perfis de índice de refracção de guias planares para várias condições de fabricação através da medição das constantes de propagação dos modos guiados, por acoplamento por prisma, em conjunção com o método IWKB de White e Heidrich. Tal permitiu extrair parâmetros de fabricação para obter guias de onda monomodo em canal.

Foram medidos os perfis de intensidade modal recorrendo a uma técnica de "near-field", e comparados com os calculados a partir do perfil de índice estimado.

4.3.1 - Acoplamento por prisma

A técnica de acoplamento por prisma, desenvolvida no início da década de 70 por Ulrich et al. [49, 50, 51, 52, 53], permite excitar individualmente os modos guiados de guias de onda planares e medir as respectivas constantes de propagação sem que seja necessária qualquer preparação especial das amostras. Utiliza-se, normalmente, em guias de onda para os quais a variação de índice de refracção exista na superfície da amostra. Para que o acoplamento de energia seja eficiente, a superfície das amostras deve possuir qualidade óptica e é necessário que o prisma de acoplamento tenha um índice de refracção superior ao do guia de onda. Na configuração habitual, figura 4.3, é utilizado um prisma para acoplar energia ao guia e um segundo para a desacoplar, quando necessário, sendo possível, no entanto, utilizar um prisma duplo [54]. O acoplamento acromático de radiação é possível se as propriedades ópticas do prisma forem adequadas [55].

A radiação de um laser polarizado, incidente na base de um prisma de rútilo (TiO_2) [56], é acoplada a um modo guiado quando este estiver em sincronismo de fase com a onda evanescente existente na base do prisma (numa situação de reflexão total). O valor do ângulo de incidência θ_i deve, então, satisfazer a relação seguinte:

$$n_{ef} = \frac{\beta}{k_o} = n_P^{(p)} sen\left[\theta_P + arcsen\left(\frac{1}{n_P^{(p)}} sen\theta_i\right)\right] \qquad (4.3)$$

onde θ_i é o ângulo que o feixe incidente faz com a normal à face do prisma, $k_0=2\pi/\lambda$, em que λ é o comprimento de onda no vácuo, $n_P^{(p)}$ e $n_S^{(p)}$ são os índices de refracção do prisma e do substrato, θ_P é o ângulo do prisma, β é a constante de propagação de um modo do guia e n_{ef} o

correspondente índice de refracção efectivo, figura 4.4; o índice sobrescrito (p) indica a polarização do feixe incidente (o: ordinária, e: extraordinária). Dada a geometria do prisma e o facto de se ter usado substratos "x-cut" e "z-cut", as combinações da tabela 4.1 são possíveis.

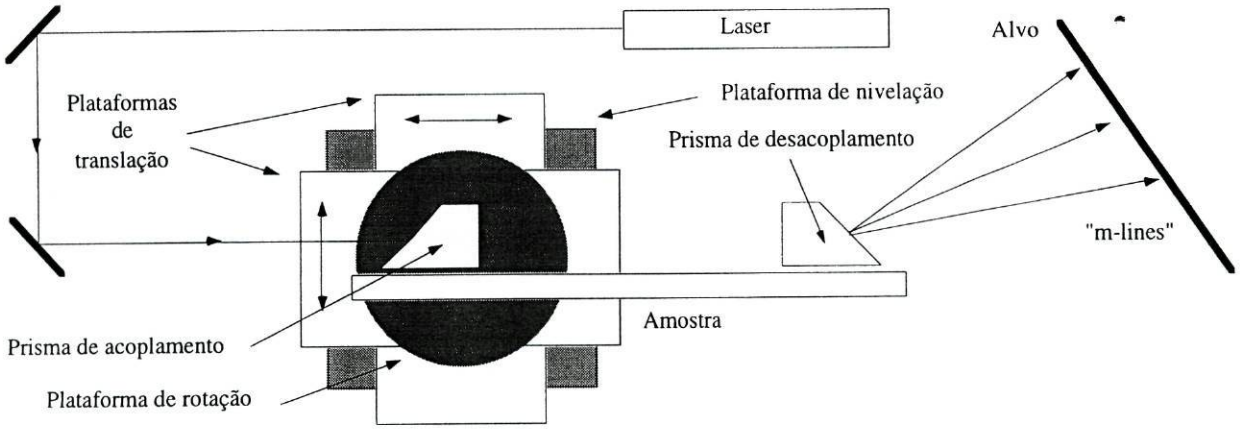


Figura 4.3: Esquema da implementação da técnica de acoplamento por prisma.

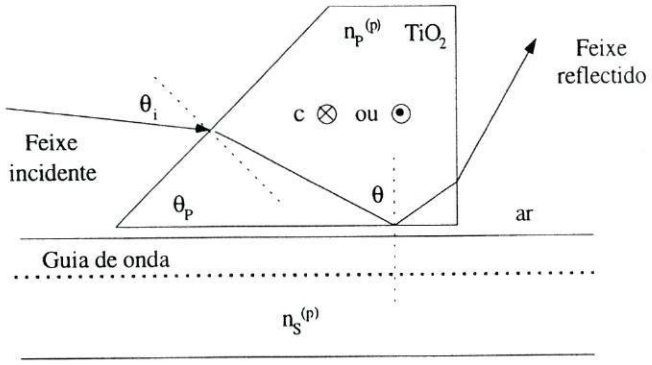


Figura 4.4: Geometria de acoplamento de energia a um modo guiado.

Orientação	Polarização	Índices envolvidos		Índice de refracção		
		Prisma	Substrato	Este trabalho	(θ_s)	Literatura [36]
"x-cut"	TM	n_o	n_o	2.2861	5.68 °	n_o
	TE	n_e	n_e	2.2018	-29.25 °	2.2865
"z-cut"	TM	n_o	n_e	2.2019	-4.08 °	n_e
	TE	n_e	n_o	2.2857	-20.80 °	2.2024

θ_s - ver descrição no texto ; TM (TE) - Polarização perpendicular (paralela) à superfície do substrato.

Tabela 4.1: Índices de refracção de $LiNbO_3$ medidos a 632.8 nm.

O ângulo do prisma de rútilo foi calculado a partir da medição do ângulo entre as retro-reflexões de um feixe laser nas faces que o definem, tendo-se obtido o valor de 60.04°±0.01°. Para o comprimento de onda utilizado nas medições, 633 nm, os índices de refracção ordinário e extraordinário do TiO_2 são, respectivamente, $n_P^{(o)} = 2.5835$ e $n_P^{(e)} = 2.8650$ [57].

Os índices de refracção dos substratos de $LiNbO_3$ usados para fabricar guias de onda foram medidos em amostras "x-cut" e "z-cut", usando a montagem de acoplamento por prisma. Existe um ângulo de incidência, θ_s, para o qual a energia da onda evanescente existente na base do prisma se propaga no substrato, paralelamente à sua superfície. Nestas condições, e utilizando as duas polarizações ortogonais relevantes, os índices ordinário e extraordinário foram calculados por substituição do valor do ângulo θ_s no segundo membro da equação (4.3). Os valores medidos e publicados estão resumidos na tabela 4.1. A diferença do valor dos índices medidos em cristais "x-cut" e "z-cut" pode ser devida ao facto de terem sido adquiridos a diferentes fabricantes ou a uma eventual variação de temperatura entre medições.

O valor zero do ângulo de incidência na face do prisma de acoplamento foi ajustado antes da medição dos modos de cada guia, fazendo o feixe retro-reflectido na face do prisma coincidir com o incidente, quando observado a uma certa distância, a que corresponde um erro absoluto máximo de $\pm 0.02°$. A medição dos ângulos de incidência para os quais há acoplamento de energia a modos guiados foi efectuada maximizando visualmente a intensidade da radiação desacoplada por um segundo prisma (técnica das "m-lines"). De tal processo resultou um erro máximo na medição dos ângulos de $\pm 0.01°$, que conduz a uma incerteza no cálculo dos índices de refracção de $\approx 4 \times 10^{-4}$.

4.3.2 - Perdas de propagação

Dos métodos utilizados para medir perdas em guias planares salienta-se o método dos dois prismas [58], que consiste em acoplar radiação a guias monomodo, com um prisma, e medir a intensidade desacoplada por um segundo prisma, em função da posição deste. A qualidade da medição depende da repetibilidade da eficiência de desacoplamento; utilizando um terceiro prisma, simétrico [59] ou não [58, 60], é possível melhorar o método, tornando-o independente da eficiência de desacoplamento.

O método dos cortes sucessivos [58, 61], utilizado na medição de guias planares e em canal, é interessante quando o substrato possui planos de clivagem perpendiculares à direcção de propagação (tal como em GaAs); sendo um método destrutivo. Não foi utilizado neste trabalho pela dificuldade de assegurar faces polidas de boa qualidade em $LiNbO_3$.

A medição da radiação perdida por espalhamento de Rayleigh (proporcional à potência total guiada) permite determinar a atenuação do guia, podendo ser medida com uma câmara ou com uma fibra óptica e um fotodetector. É um método versátil, aplicável na caracterização de dispositivos complexos, tais como acopladores direccionais e interruptores [62].

O método de Fabry-Pérot [63] foi aplicado, pela primeira vez, à medição de guias em $LiNbO_3$, tendo a cavidade sido realizada por clivagem [64]; posteriormente, foi aplicado à medição de amostras nas quais a cavidade foi formada por polimento [65]. A atenuação é determinada a partir da medição do contraste da intensidade transmitida pela cavidade, efectuando um varrimento em temperatura ou no comprimento de onda. O erro absoluto na

atenuação é tanto menor quanto maior for o contraste; portanto, o método é mais adequado à medição de guias que possuam pequenas perdas, fabricados em substratos com reflectividade elevada (tais como semicondutores). O método fornece o limite máximo da atenuação, uma vez que a rugosidade nas extremidades diminui a reflectividade e, portanto, o contraste. Por outro lado, em guias com alguns centímetros, a inclinação das faces deve ser menor do que 0.2° para que o erro relativo na atenuação seja menor do que 50% [66]. É ainda necessário utilizar lasers com um só modo longitudinal e pequena largura espectral, caso contrário o contraste diminui [66, 67]. O método foi aplicado neste trabalho, não tendo sido obtidos, todavia, resultados satisfatórios, devido à impossibilidade de obter amostras com polimento óptimo e à indisponibilidade de lasers com um só modo longitudinal.

Uma modificação ao método foi introduzida, permitindo aplicar a técnica a materiais com pequena reflectividade [68]. A cavidade é constituida pelo guia e por duas fibras ópticas a ele acopladas, espelhadas numa das extremidades com reflectividade elevada. O varrimento é conseguido por variação do comprimento da fibra, usando elementos piezoeléctricos.

Um outro método consiste em captar, com uma lente, a radiação proveniente do modo do guia que após reflexão num espelho, regressa ao guia [66, 69]. Colocando o espelho a uma distância apropriada, é possível re-acoplar essa radiação ao guia, com alta eficiência de acoplamento; o feixe reflectido é, então, completamente acoplado ao guia, excepto na fracção correspondente às reflexões de Fresnel e às perdas por transmissão no sistema óptico. A atenuação é determinada por medição do feixe reflectido antes e depois de passar através do guia.

A atenuação pode ser também medida colocando o guia entre duas fibras com iguais perfis modais, figura 4.5. As eficiências de acoplamento entre a primeira fibra e o guia (η_1) e entre o guia e a segunda fibra (η_2) são iguais, nas condições de alinhamento óptimo. Não é necessário, assim, conhecer explicitamente as eficiências de acoplamento, e o coeficiente de atenuação pode ser calculado a partir da medição da potência nas extremidades das fibras (P_{F1} e P_{F2}) e à saída do guia (P_{GO}) [66]:

$$\alpha = -\frac{1}{L}\ln\left(\frac{P_{GO}^2(1-R_F)^2\exp(-\alpha_F L_F)}{P_{F1}P_{F2}(1-R)^2}\right) \qquad (4.4)$$

onde R_F e R são as reflectividades das faces do guia e da fibra, respectivamente, L é o comprimento do guia, α_F e L_F são a atenuação e o comprimento da segunda fibra, respectivamente. Esta técnica foi utilizada na medição de perdas de guias em canal, capítulo 6.

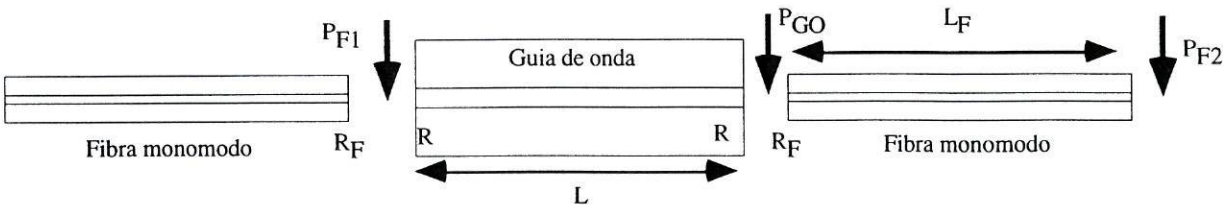


Figura 4.5: Representação esquemática do método descrito em [66].

4.3.3 - Perfis modais

4.3.3.1 - Determinação experimental

A distribuição de intensidade do modo fundamental de propagação de guias em canal foi medida utilizando a montagem esquematizada na figura 4.6. A radiação de um feixe laser acoplada ao modo é colectada por uma objectiva de microscópio, com uma abertura numérica de 0.65 e ampliação de 40x, formando uma imagem na zona sensível de uma câmara CCD (Ikegami ICD40E) ou Vidicon (Electrophysics, MicronViewer Series 7290), colocada a uma distância de 140 cm. A imagem é visualizada num monitor vídeo (Javelin BWM12X) para o alinhamento do sistema, e digitalizada e memorizada por um sistema electrónico de aquisição de imagem. No caso da câmara Vidicon, o sinal analógico é digitalizado na forma de uma matriz com 512x512 elementos, a qual corresponde ao formato do sensor CCD. A imagem adquirida (correspondente a uma média temporal de várias aquisições para diminuição do ruído aleatório), é processada por um filtro passa-baixo para eliminação de ruído de alta frequência. O programa de aquisição implementado fornece dois perfis perpendiculares contendo o máximo de intensidade da imagem, correspondentes aos cortes vertical e horizontal da distribuição de intensidade do modo.

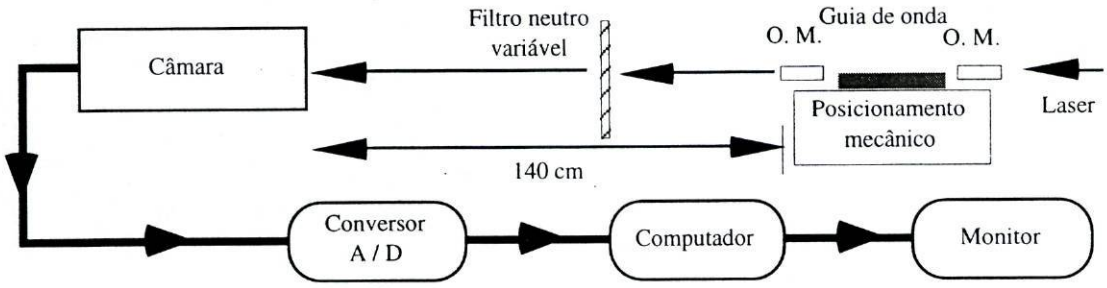


Figura 4.6: Montagem utilizada na medição do perfil de intensidade do modo guiado.

	CCD (elementos μm^{-1})		Vidicon (elementos μm^{-1})	
	Fendas	Fibra	Fendas	Fibra
Vertical	30.4	28.6	17.1	17.3
Horizontal	20.6	19.6	17.1	17.2

Tabela 4.2: Calibração das câmaras CCD e Vidicon (número de elementos de digitalização).

A calibração espacial do sistema de aquisição nessas direcções foi realizada de duas maneiras diferentes. Num dos processos recorreu-se à formação de imagem de fendas de largura conhecida. As linhas contínuas da figura 4.7 foram obtidas por ajuste aos pontos experimentais, de onde se extrairam os valores apresentados na tabela 4.2. O segundo processo de calibração baseou-se na medição do perfil de intensidade do modo de uma fibra óptica com um diâmetro conhecido (4.5 μm a 830 nm, medido a $1/e^2$ do valor máximo, segundo dados do fabricante). Dos perfis transversais das imagens adquiridas, representados na figura 4.8 resultaram as calibrações da tabela 4.2.

Tendo em conta a pequena dispersão dos valores da tabela 4.2, utilizou-se, para a câmara

CCD, a média das calibrações obtidas pelos dois métodos: 29.5 elementos μm^{-1} na direcção vertical e 20.1 elementos μm^{-1} na direcção horizontal. Para a câmara Vidicon, dado que a calibração do sinal digitalizado é, aparentemente, igual para as duas direcções, assumiu-se o valor médio de 17.2 elementos μm^{-1}.

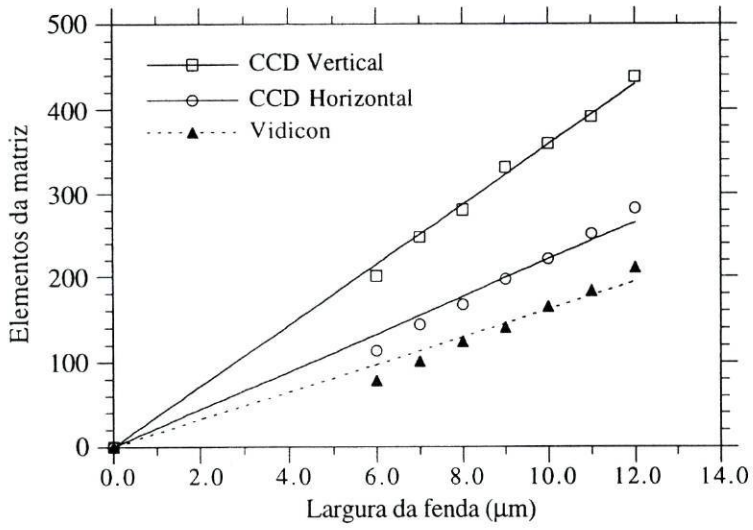
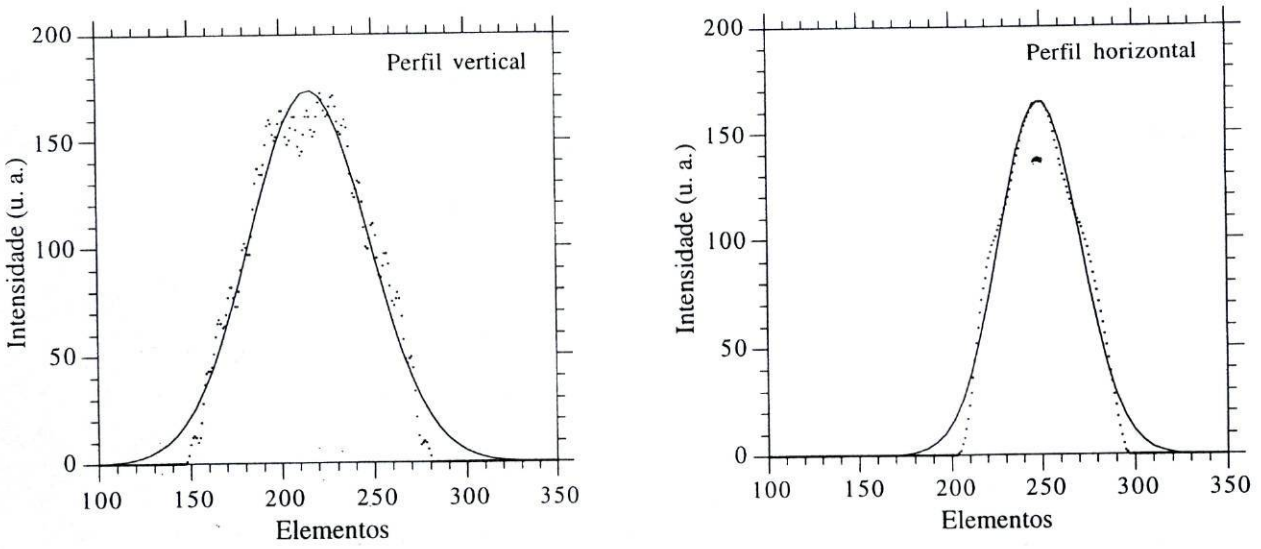
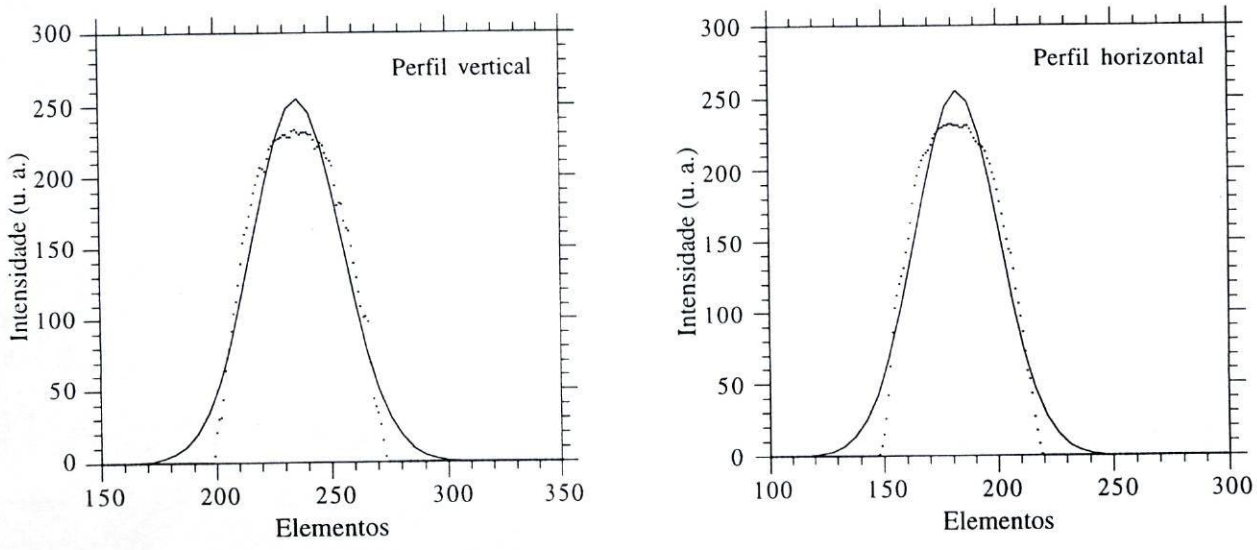


Figura 4.7: Calibração das câmaras CCD e Vidicon utilizando fendas de largura conhecida.



a)



b)

Figura 4.8: Perfis de intensidade do modo da fibra óptica a 830 nm medidos com a câmara: a) CCD, b) Vidicon.

4.3.3.2 - Cálculo do perfil modal

Conhecendo o perfil de índice de refracção de um guia de onda é possível calcular as constantes de propagação e os perfis de campo dos modos guiados através da resolução da equação de onda escalar:

$$\nabla_t \psi(x,y) + \left[k_0^2 n^2(x,y) - \beta^2\right]\psi(x,y) = 0 \qquad (4.5)$$

onde $\psi(x,y)$ é o campo eléctrico ou magnético, β é a constante de propagação e $k_0=2\pi/\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. Para guias de onda planares, em geral, e para guias de onda em canal, esta equação não tem solução analítica exacta, pelo que é necessário recorrer a soluções analíticas aproximadas ou a métodos numéricos.

Para guias planares com perfil de índice de refracção gradual os métodos de Numerov [70, 71, 90] e WKB [86] permitem obter as constantes de propagação e os perfis de campo; em guias de onda em canal rectangulares de perfil em degrau é usual aplicar o método de Marcatili [72] ou o método dos índices efectivos (MIE) [73, 74, 75].

O MIE pode também ser aplicado a guias em canal com perfil gradual [76, 77]. Este método foi utilizado para determinar os parâmetros característicos de uma solução analítica aproximada para a distribuição de campo do modo de guias em canal fabricados por difusão de Ti em $LiNbO_3$ [78]; tal solução conduz a distribuições de campo comparáveis à solução numérica calculada pela técnica de elementos finitos. Para este tipo de guias três outras soluções analíticas aproximadas foram calculadas [79, 80]; no entanto, a solução que corresponde a representar o perfil do campo lateral por uma função gaussiana, $\psi(x)$, e o perfil em profundidade por uma função de Hermite-Gauss, $\psi(y)$ [80], conduz a ajustes razoáveis ao perfil de intensidade do modo fundamental medido, sendo esta solução utilizada por vários autores:

$$\psi(x) = \sqrt[4]{\frac{2}{\pi w_x^2}}\exp\left(-\frac{x^2}{w_x^2}\right) \qquad (4.6)$$

$$\psi(y) = \sqrt[4]{\frac{1}{2\pi w_y^6}}4y\exp\left(-\frac{y^2}{w_y^2}\right),\ y>0 \quad ; \quad \psi(y) = 0,\ y<0 \qquad (4.7)$$

Foram apresentados métodos numéricos para determinar os parâmetros característicos das soluções aproximadas acima referidas, usando uma técnica variacional [81, 82, 83, 84].

Um processo de cálculo alternativo, que não assume nenhuma forma para a distribuição de campo, consiste em aplicar a técnica das diferenças finitas à equação (4.5) [90]:

$$\frac{\psi_{i+1,j}+\psi_{i-1,j}}{(\delta x)^2} + \frac{\psi_{i,j+1}+\psi_{i,j-1}}{(\delta y)^2} - \left[\frac{2}{(\delta x)^2}+\frac{2}{(\delta y)^2} - a^2\right]\psi_{i,j} = 0 \qquad (4.8)$$

onde $a = k_o^2 n^2(x,y) - \beta^2$. A forma iterativa da equação, dada pelo método da relaxação sucessiva

[85], é dada por:

$$\psi_{i,j}^{n+1} = (1-\alpha)\psi_{i,j}^{n} + \alpha\left[\frac{\psi_{i+1,j}^{n} + \psi_{i-1,j}^{n}}{(\delta x)^2} + \frac{\psi_{i,j+1}^{n} + \psi_{i,j-1}^{n}}{(\delta y)^2}\right] * \left[\frac{2}{(\delta x)^2} + \frac{2}{(\delta y)^2} - a^2\right]^{-1} \quad (4.9)$$

onde α é um parâmetro de relaxação que deve estar compreendido entre 1 e 2 [90]. A expressão variacional para a constante de propagação do modo fundamental é dada por [73, 81]:

$$\beta^2 = \frac{\iint\left[\nabla_t^2\psi(x,y) + k_o^2 n^2(x,y)\psi(x,y)\right]\psi(x,y)dxdy}{\iint\psi^2(x,y)dxdy} \quad (4.10)$$

e a correspondente equação em diferenças finitas é dada por:

$$\beta^2 = \frac{\sum_{i,j}\psi_{i,j}\delta x\delta y}{\sum_{i,j}\psi_{i,j}^2\delta x\delta y}\left[\frac{\psi_{i+1,j} + \psi_{i-1,j}}{(\delta x)^2} + \frac{\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1}}{(\delta y)^2}\right] - \left[\frac{2}{(\delta x)^2} + \frac{2}{(\delta y)^2} - k_o^2 n^2(x,y)\right]\psi_{i,j} \quad (4.11)$$

A expressão variacional (4.11) é válida para o modo fundamental. É possível, no entanto, calcular as constantes de propagação dos dois primeiros modos em guias com um eixo de simetria ou dos quatro primeiros modos em guias com dois eixos de simetria, impondo condições fronteira adequadas.

Para guias com um só eixo de simetria, as condições fronteira devem ser as seguintes: campo nulo nas fronteiras da malha de simulação; derivada do campo nula no eixo de simetria para o modo fundamental (modo par), ou campo nulo no eixo de simetria para o modo de ordem superior (modo ímpar). As condições iniciais podem ter a seguinte forma: campo nulo no substrato e no superstrato, e constante nas restantes regiões que constituem o guia. O valor inicial de β não é crítico para a convergência do método, mas verificou-se que deve ter um valor próximo do correspondente ao índice de refracção à superfície.

Para testar a implementação do método, calculou-se a constante de propagação e o perfil de campo eléctrico do modo fundamental, a 1.32 μm, de um guia em canal fabricado por difusão de Ti em $LiNbO_3$, tendo-se comparado os valores obtidos com os calculados em [84] por um método variacional para a solução analítica aproximada representada por (4.6) e (4.7). Em [84] e neste trabalho considerou-se que o perfil de índice é proporcional ao perfil de concentração de Ti (apresentado no capítulo 3) e que terá, então, a forma:

$$n(x,y) = n_{sub} + \frac{n_{sup} - n_{sub}}{2}\left[Erf\left(\frac{w+x}{2\sqrt{D_x t}}\right) + Erf\left(\frac{w-x}{2\sqrt{D_x t}}\right)\right] * Exp\left(-\frac{y^2}{4D_y t}\right) \quad (4.12)$$

onde n_{sub} = 2.2066 (1.32 μm) é o índice do substrato, n_{sup}-n_{sub} = 0.01 é a variação de índice à superfície, w = 6 μm é a largura inicial do filme de Ti, $d_x = 2\sqrt{D_x t}$ = 3.6 μm e $d_y = 2\sqrt{D_y t}$ = 4.0 μm são a semi-largura do perfil horizontal e a profundidade do perfil vertical,

respectivamente. Na tabela 4.3 encontram-se os parâmetros característicos das expressões (4.6) e (4.7) e a constante de propagação normalizada, calculados em [84] pelo método variacional, e obtidos neste trabalho por diferenças finitas (DF), para o modo fundamental. Na figura 4.9 representam-se os perfis de campo nas direcções vertical e horizontal, bem como os perfis de índice correspondentes.

	B	w_x (μm)	w_y (μm)
Este trabalho (DF)	0.11798	4.9	4.0
[84]	0.09642	4.4	4.2

Constante de propagação normalizada: $B = \left(\beta^2 - k_0^2 n_{sub}^2\right)\left(k_0^2\left(n_{sup}^2 - n_{sub}^2\right)\right)^{-1}$

Tabela 4.3: Constantes de propagação calculadas pelo método implementado e pelo método variacional [84].

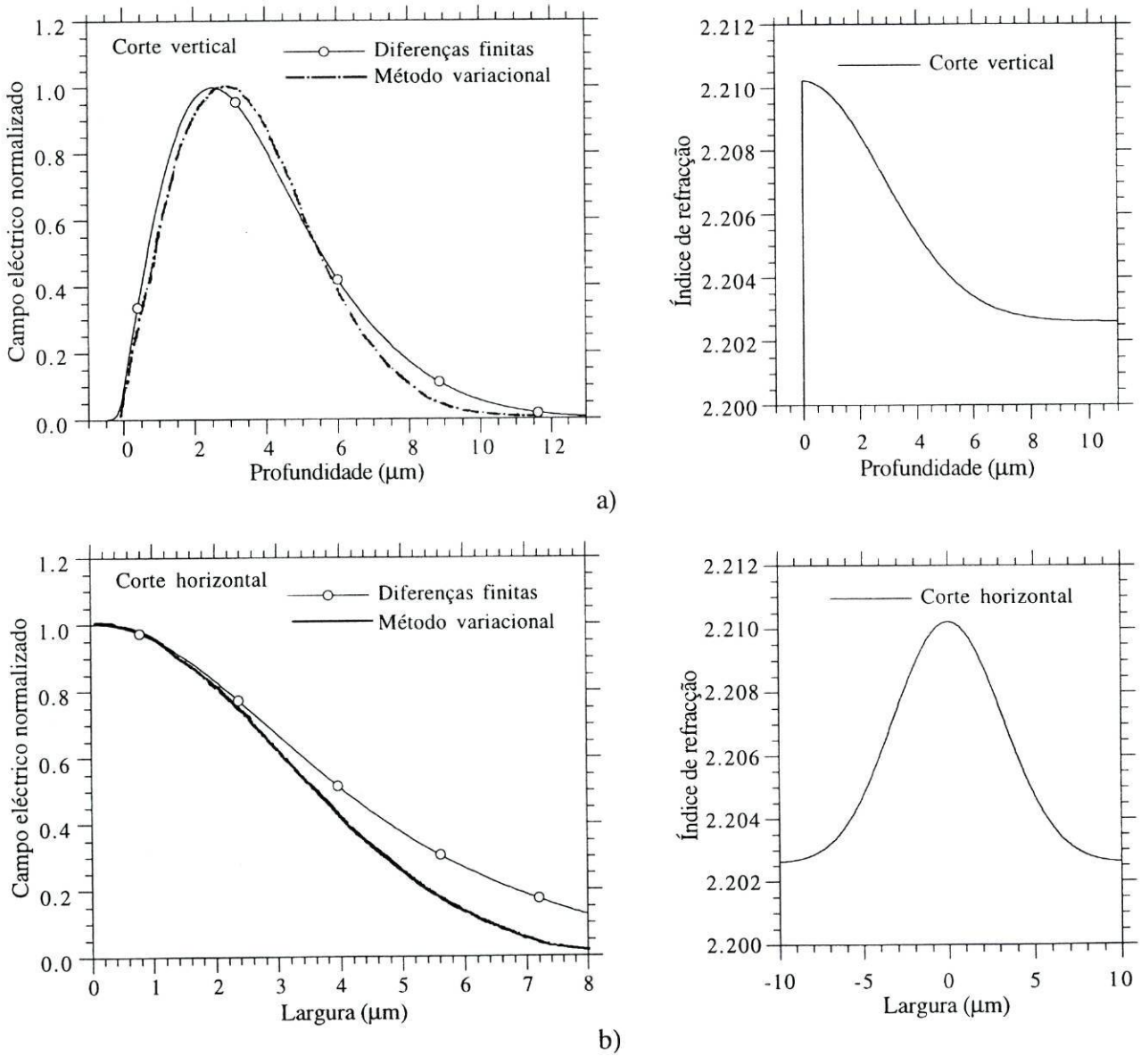


Figura 4.9: Perfis de campo do modo fundamental (calculado neste trabalho (DF) e em [84]) e perfis de índice nas direcções: a) vertical e b) horizontal.

4.3.4 - Extracção do perfil de índice de refracção

Das técnicas disponíveis para extracção do perfil de índice de refracção de guias planares destaca-se a baseada na medição dos índices efectivos dos modos guiados associada à inversão da equação característica obtida pelo método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [86] aplicado à equação de Helmholtz.

Considerando um guia de onda planar, confinado na direcção x e de extensão infinita nas direcções y e z (z é a direcção de propagação), com um perfil de índice de refracção gradual arbitrário n(x), e admitindo que: a dependência do campo electromagnético em z e t é harmónica, que a variação de índice é pequena, e o respectivo perfil varia pouco em distâncias da ordem do comprimento de onda, a equação de onda toma a forma unidimensional de (4.5). Esta equação tem solução analítica exacta em guias planares que possuam perfis de índice do tipo degrau, "Fermi", "Epstein" ou exponencial [87], podendo ser resolvida por métodos numéricos, tais como diferenças finitas [88]. O método analítico aproximado WKB permite calcular, para guias planares de perfis graduais genéricos, as constantes de propagação e o perfil de campo electromagnético dos modos guiados. Neste método procuram-se soluções da equação de Helmholtz com a forma:

$$\psi_y(x) = \psi_{y0} e^{ik_0 S(x)} \tag{4.13}$$

(onde $\psi_y(x)$ representa o campo eléctrico no caso de modos TE ou o campo magnético no caso de modos TM), efectuando-se uma expansão de S(x) em potências de λ_0, conservando-se apenas os dois primeiros termos [89] se as condições referidas se verificarem. Substituindo (4.13) na equação de onda e efectuando alguns cálculos [90] obtêm-se expressões aproximadas para os campos (eléctrico ou magnético) e as equações características (para modos TE ou TM):

$$k_o \int_0^{x_t} \sqrt{n^2(x) - n_e^2}\, dx = m\pi + \frac{\pi}{4} + arctg\left[\rho \sqrt{\frac{n_e^2 - n_c^2}{n_s^2 - n_e^2}}\right] \tag{4.14}$$

onde m é a ordem do modo, n_e, n_s e n_c são os índices de refracção efectivo, na superfície do guia e do superstrato, respectivamente, $\rho=1$ para modos TE e $\rho=(n_s/n_c)^2$ para modos TM.

O algoritmo apresentado por White e Heidrich [91], conhecido como método IWKB (Inverse WKB), permite determinar o perfil de índice de refracção na direcção perpendicular à superfície do substrato, a partir do conjunto de valores dos índices n_e dos modos determinados experimentalmente. Este método consiste em aproximar o perfil de índice de refracção n(x) por segmentos de recta:

$$n(x) = n_k + \frac{n_{k-1} - n_k}{x_k - x_{k-1}}(x_k - x) \;; \qquad x_{k-1} < x \le x_k \tag{4.15}$$

onde x_k é o ponto de retorno do modo com índice efectivo n_k, tal que $n(x_k) = n_k$. Substituindo

esta expressão no factor $(n(x)-n_e)$ do integrando de (4.14), e representando o perfil de índice pelo valor médio:

$$n(x) = \frac{n_{k-1} + n_k}{2} \quad ; \qquad x_{k-1} < x \leq x_k \tag{4.16}$$

no factor $(n(x)+n_e)$, obtem-se um conjunto de equações recorrentes que permitem determinar o ponto de retorno x_k a partir do conhecimento do ponto x_{k-1} [92]. Para calcular o ponto de retorno x_1 do primeiro modo é necessário conhecer o valor do índice à superfície, n_s, que é calculado usando o facto deste parâmetro afectar a curvatura do perfil de índice. Uma medida desta é, por exemplo, a soma das áreas dos triângulos definidos pelos pontos:

$$(x_k\ ,\ n_k),\ (x_{k+1}\ ,\ n_{k+1}),\ (x_{k+2}\ ,\ n_{k+2}) \qquad 0 \leq k \leq M \tag{4.17}$$

onde M é o número de modos de propagação. O valor de n_s é calculado por minimização da área referida, o que equivale a construir o perfil com a menor curvatura possível. A justificação física deste critério deriva de, em guias obtidos por difusão, o perfil de concentração ser, geralmente, suave. Uma forma analítica aproximada do perfil de índice pode ser obtida escolhendo, de entre um grupo de funções, aquela que minimiza o desvio quadrático médio em relação ao conjunto de pontos $(x_k,\ n_k)$.

O método foi aperfeiçoado, substituindo-se o perfil de índice n(x) pela expressão (4.15) em ambos os factores do integrando de (4.14) [93]. Verificou-se que o método reconstruiu bem um perfil de índice do tipo exponencial a partir de índices efectivos modais calculados analiticamente para esse perfil [94]. Foi estudado ainda, usando este método, o efeito de erros sistemáticos e acidentais na medição dos índices efectivos sobre a reconstrução de um perfil exponencial. Conclui-se que um erro de 1×10^{-3} na medição do índice efectivo de um modo pouco afecta o perfil, enquanto que se este valor for cinco vezes maior é impossível reconstruir o perfil.

Um outro método, descrito no apêndice C, foi apresentado por Chiang [95], consistindo na construção de uma função de índice efectivo $N(m) = n(x_k(m))$ através da interpolação dos índices efectivos medidos $n_1, n_2, \ldots, n_M$ usando a fórmula de Gregory-Newton.

No apêndice C encontram-se ainda descritos outros métodos de extracção do perfil de índice. Esses métodos requerem, geralmente, a pré-preparação das amostras, a implementação e alinhamento de bancadas ópticas relativamente complexas e equipamento de aquisição e processamento de sinal mais sofisticado que o requerido para a implementação do método baseado na técnica IWKB, o qual pode ser aplicado a uma variedade de guias de onda planares.

Foram desenvolvidos dois programas de computador que implementam a técnica IWKB, baseados nos métodos propostos por White e Heidrich e de Chiang. Com o objectivo de testar o programa baseado no primeiro método, utilizou-se os índices efectivos apresentados em [92], medidos a 633 nm, correspondentes a modos TE de um guia de onda planar em vidro fabricado por permuta $K^+ \leftrightarrow Na^+$. A tabela 4.4 mostra os conjuntos de valores de pontos de retorno calculados neste trabalho e os apresentados em [92], calculados pelo mesmo método; o índice da

superfície obtido neste trabalho foi 1.5231, valor que não é apresentado na referência. De entre várias funções, a que melhor se ajusta ao conjunto de valores medidos (e calculados) é, de acordo com os dados de [92], uma função "erfc" com a forma:

$$n(x) = n_{sub} + \Delta N_s erfc\left(-\frac{x}{d}\right) \qquad (4.18)$$

onde $\Delta N_S = (n_{sup}-n_{sub})$, n_{sup} e n_{sub} são, respectivamente, os índices de refracção à superfície e do substrato (n_{sub}=1.5120) e d é a profundidade do guia. Os parâmetros de ajuste de [92] e os calculados neste trabalho, encontram-se ainda na tabela 4.4; a pequena discrepância dos parâmetros de ajuste deve-se, em princípio, ao facto de, neste trabalho, se ter usado o índice na superfície. Na tabela 4.4 apresentam-se, também, os pontos de retorno calculados pelo método de Chiang [95]. O índice à superfície calculado por este método é 1.5226, valor menor do que o previsto pelo método de White e Heidrich (MWH). De facto, no caso de guias com o perfil de índice do tipo (4.18), este método origina índices à superfície menores do que os valores reais [96]. O ajuste de funções "erfc" e gaussiana aos pontos de retorno calculados pelo método de Chiang conduziu a erros maiores do que os apresentados na tabela 4.4 para o ajuste usando os valores calculados pelo MWH. A figura 4.10 ilustra a qualidade do ajuste dos pontos experimentais à função (4.18), bem como o perfil calculado pelo método de Chiang.

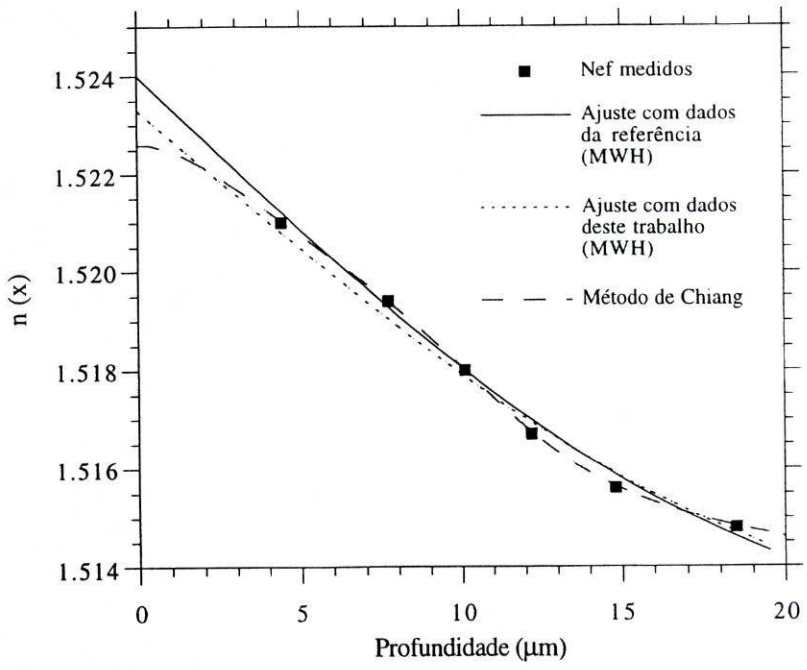


Figura 4.10: Perfis de índice de refracção obtidos por ajuste à função (4.18) calculados em [92] pelo MWH e neste trabalho pelos MWH e de Chiang.

Índices medidos	Pontos de retorno [92] MWH	Pontos de retorno Este trabalho Método de Chiang	Pontos de retorno Este trabalho MWH	Ajuste a (4.18) [92]	Ajuste a (4.18) Este trabalho (MWH)
				n_{sup}= 1.5240, d = 21.2 μm Erro = 2.21	n_{sup}= 1.5233, d = 22.3 μm Erro = 3.93
1.5210	4.4	4.5	4.4	1.5211	1.5209
1.5194	7.7	7.7	7.7	1.5192	1.5191
1.5180	10.1	10.0	10.1	1.5179	1.5179
1.5167	12.2	12.3	12.2	1.5169	1.5169
1.5156	14.8	14.9	14.8	1.5158	1.5159
1.5148	18.5	18.7	18.5	1.5146	1.5147

$$Erro = \sum_{m=1}^{NM}\left[n_{ef}^{\exp} - n_{ef}^{teo}\right]^2 \quad , (x10^{-7})$$

Tabela 4.4: Índices de refracção efectivos experimentais, pontos de retorno e parâmetros de ajuste à função (4.18), calculados em [92] e neste trabalho.

4.4 - Guias de onda por permuta $H^+ \leftrightarrow Li^+$

4.4.1 - Modelização de guias de onda por tratamento térmico

Durante o tratamento térmico a que são sujeitos os guias fabricados em ácido puro, os protões existentes numa camada superficial difundem-se para o interior do substrato, diminuindo a sua concentração na superfície. Conforme discutido no capítulo 3, o perfil de concentração é dado pela equação (3.19). Esta foi a descrição adoptada em [37] na modelização de perfis de protões medidos por SIMS (posteriormente, foi proposta uma função com a forma de $\cosh^{-2}(x)$ [97] que, de acordo com os autores, conduz a melhores ajustes às medidas de perfil de concentração por SIMS, numa maior gama de condições experimentais). Considerando que a variação de índice de refracção é, dentro de certos limites, proporcional à concentração de protões [35], o perfil de índice de refracção será dado por:

$$n(x,t) = n_{sub} + \frac{\Delta N_{PP}}{2}\left[Erf\left(\frac{h-x}{2\sqrt{D_a(T)t}}\right) + Erf\left(\frac{h+x}{2\sqrt{D_a(T)t}}\right)\right] \qquad (4.19)$$

onde n_{sub} é o índice do substrato e ΔN_{PP} é o aumento de índice causado pela permuta inicial, $\underline{h}$ a espessura inicial, $\underline{t}$ e $\underline{T}$ são a duração e a temperatura de difusão, respectivamente, e $D_a(T)$ é o coeficiente de difusão dos protões. A variação de índice na superfície, ΔN_{sup}, diminuirá com o tempo e a temperatura de difusão, de acordo com:

$$\Delta N_{sup}(T,t) = \Delta N_{PP} erf\left(\frac{h}{d_a(T,t)}\right) \qquad (4.20)$$

onde:

$$d_a(T,t) = 2\sqrt{D_a(T)t} \qquad (4.21)$$

Para valores de d_a grandes comparados com $\underline{h}$, a expressão (4.19) pode ser aproximada por uma função gaussiana:

$$n(x,t) = n_{sub} + \Delta N_{sup}(T,t)Exp\left(-\frac{x^2}{\left(2\sqrt{D_a(T)t}\right)^2}\right) \tag{4.22}$$

e a expressão (4.20) pode ser aproximada por:

$$\Delta N_{sup}(T,t) = \frac{\Delta N_{PP} h}{\sqrt{\pi D_a(T)t}} \tag{4.23}$$

A figura 4.11 ilustra as formas exacta (4.19) e aproximada (4.22) do perfil de índice, e as formas exacta (4.20) e aproximada (4.23) da diminuição do índice na superfície, respectivamente, para os parâmetros da figura.

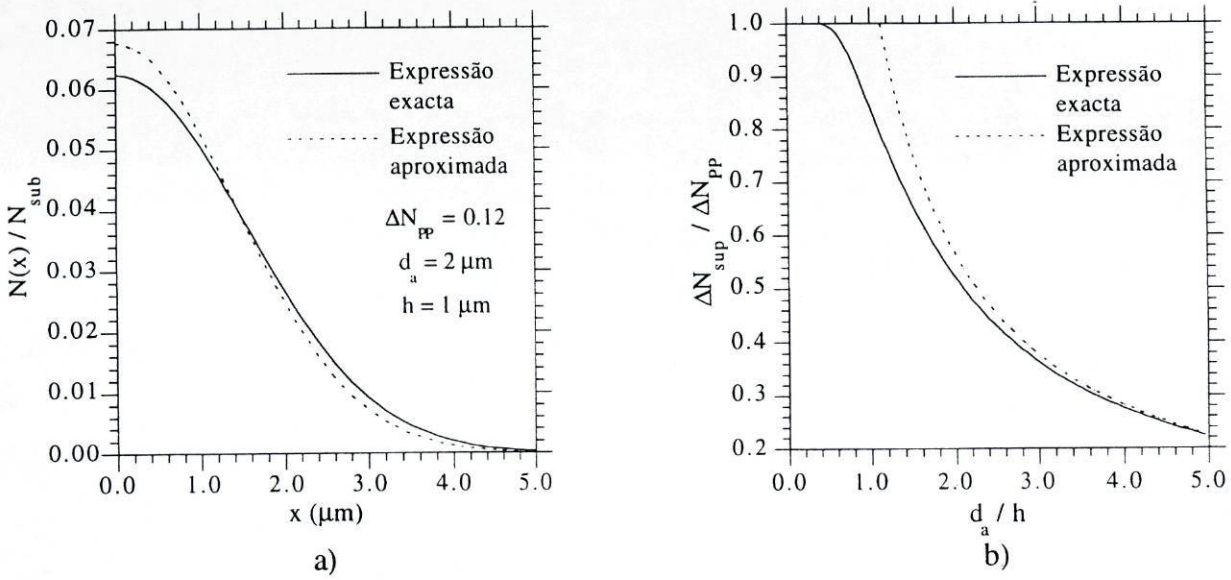


Figura 4.11: Gráficos das expressões exactas e aproximadas: a) (4.19) e (4.22), b) (4.20) e (4.23).

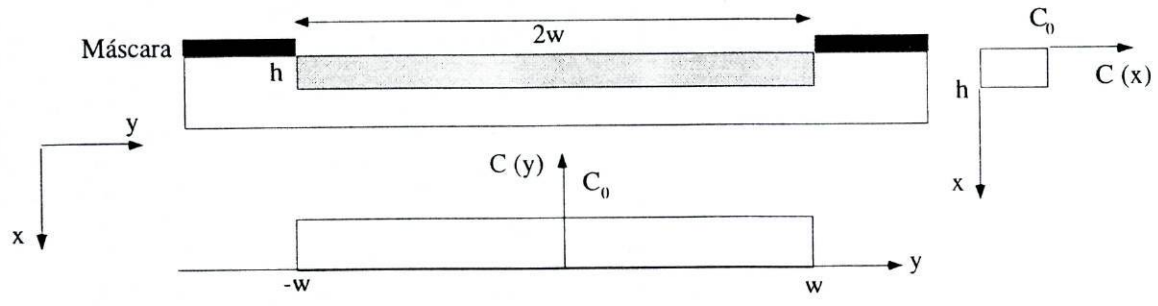


Figura 4.12: Perfil de concentração bidimensional obtido após a permuta inicial.

Para guias em canal por permuta de protões com tratamento térmico, assume-se que a permuta inicial não é afectada pelo facto das dimensões laterais da máscara, 2w, serem pequenas, ocorrendo interdifusão apenas na largura da janela, de forma idêntica a uma permuta unidimensional com fonte infinita. O perfil de concentração bidimensional tem, então, forma rectangular com profundidade h e largura 2w, com o valor C_0 no seu interior e zero no exterior,

conforme se ilustra na figura 4.12. Na realidade, nas extremidades da máscara, a fonte de protões não é infinita e, consequentemente, a profundidade do perfil de concentração será menor do que nos outros pontos afastados das extremidades. Como, na prática, a profundidade de difusão (< 0.5μm) é muito menor que a largura da máscara (≈5 μm), o perfil de concentração pode ser representado de modo muito aproximado pela função descrita.

Considerando que a difusão numa das direcções não é afectada pela difusão na outra direcção, o perfil bidimensional C(x,y) pode ser considerado como o produto dos perfis de concentração nas duas direcções perpendiculares. O perfil de concentração na direcção lateral é a solução da equação de difusão para o problema de uma substância contida inicialmente na região -w < y < w, apresentado no capítulo 3, equação (3.19). O perfil de concentração C(x,y) terá, então, a forma da equação (3.30). Assumindo uma vez mais a proporcionalidade entre a concentração de protões e a variação de índice de refracção, obtem-se para o perfil de índice bidimensional:

$$n(x,y,t) = n_{sub} + \frac{\Delta N_{PP}}{4}\left[Erf\left(\frac{h-x}{d_{ax}}\right) + Erf\left(\frac{h+x}{d_{ax}}\right)\right]\left[Erf\left(\frac{w-y}{d_{ay}}\right) + Erf\left(\frac{w+y}{d_{ay}}\right)\right] \qquad (4.24)$$

onde: $d_{ax}(T,t) = 2\sqrt{D_{ax}(T)t}$, $d_{ay}(T,t) = 2\sqrt{D_{ay}(T)t}$ e $D_{ax}(T)$ e $D_{ay}(T)$ são os coeficientes de difusão nas direcções perpendicular e paralela à superfície, respectivamente. A variação de índice à superfície diminuirá de acordo com a expressão:

$$\Delta N_{sup}(x=0,y=0,T,t) = \Delta N_{PP} erf\left(\frac{h}{d_{ax}(T,t)}\right) erf\left(\frac{w}{d_{ay}(T,t)}\right) \qquad (4.25)$$

Dado que $\lim_{x\to\infty} erf(x) = 1$, conclui-se que, quando w é grande comparado com d_{ay}, a diminuição do índice à superfície de um guia em canal é aproximadamente igual à de um guia planar fabricado nas mesmas condições, conforme ilustrado na figura 4.13.

Da equação (3.19) pode-se calcular que a concentração à superfície diminui de acordo com:

$$C(x=0,t) = C_o Erf\left(\frac{h}{d_a(T,t)}\right) \qquad (4.26)$$

onde $d_a(T,t)$ é dado por (4.21). Definindo as concentrações normalizadas como $x_H = C_H/(C_H+C_{Li})$, e considerando que x_H após a permuta inicial é ≈0.8, figura 4.1, e que para que um guia esteja na fase α deve ser $x_H \leq 0.12$ à superfície da amostra, obtem-se da expressão anterior a seguinte estimativa para a relação entre a profundidade da permuta inicial e a profundidade do guia após a difusão (para que a amostra esteja na fase α) [100]:

$$d_a(T,t) \geq 7.5h \qquad (4.27)$$

Note-se que esta estimativa é válida se a quantidade total de hidrogénio for conservada durante o processo de difusão, uma vez que se assume que a concentração varia devido apenas ao processo de difusão.

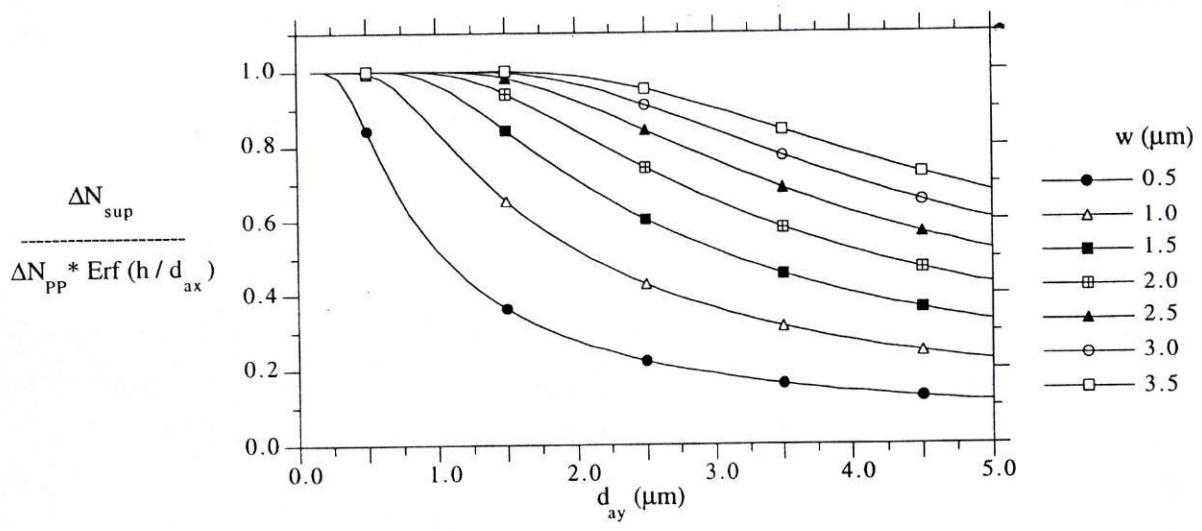


Figura 4.13: Variação de índice à superfície numa estrutura em canal devida à difusão lateral.

4.4.2 - Preparação de amostras

Os substratos de $LiNbO_3$ "x-cut" e "z-cut", com 1 mm de espessura e uma superfície polida opticamente, foram cortados com uma serra de diamante em amostras com a dimensão aproximada de 15x8 mm^2, que foram lavadas em banho ultrasónico com vários solventes orgânicos.

Para manter a temperatura do ácido benzoico o mais estável e homogénea possível, foi utilizado um banho termostático de óleo de silicone com agitação. No sistema implementado é possível medir as temperaturas do óleo e do ácido, tendo-se verificado uma diferença sistemática de ≈10 °C. Os valores referidos neste trabalho como temperatura de fabricação são da temperatura do ácido (certos autores referem apenas a temperatura do banho). O sistema permite um controle da temperatura do óleo da ordem de 0.1 °C e da temperatura do ácido da ordem de 1 °C.

Dentro do banho são colocados dois goblés de "Teflon", com a capacidade de 50 ml, parcialmente imersos no óleo, um contendo ácido e o outro vazio. Após o ácido atingir a temperatura desejada, as amostras eram colocadas dentro de um suporte cilíndrico com a superfície lateral perfurada, que era, por sua vez, colocado no goblé vazio durante 10 minutos, com o objectivo de aumentar a temperatura da amostra gradualmente. Seguidamente, o suporte era colocado rapidamente no ácido e o banho isolado termicamente, verificando-se geralmente que a temperatura do ácido era 2 °C menor do que o seu valor inicial um minuto após ter sido colocada a tampa no banho. Terminado o tempo de fabricação, o suporte era colocado no goblé vazio durante 10 minutos, período após o qual a amostra era retirada do banho. Com o objectivo de manter a pureza do ácido [98], cada carga de ácido era utilizada para fabricar duas amostras

apenas.

O tratamento térmico efectuado consistiu em colocar as amostras num forno tubular a temperaturas entre 350 e 450 °C, durante períodos de tempo que variaram de alguns minutos a várias horas, segundo um processo idêntico ao descrito no capítulo 3 para difusão de metais em $LiNbO_3$. Em cada amostra tratada termicamente foi fabricado previamente um guia de onda por permuta em ácido puro, mantendo-se os parâmetros desta permuta inicial nominalmente iguais para todas as amostras.

4.4.3 - Fabricação em ácido benzoico puro

Foi fabricado um conjunto de amostras com os parâmetros da tabela 4.5. Os índices efectivos destes guias foram medidos imediatamente após serem fabricados, dado que, como é sabido, o perfil de índice de refracção de guias fabricados em ácido puro não se mantém estável após a fabricação [3]. A figura 4.14 ilustra a variação do número de modos guiados (TM e TE, no caso de cristais "z-cut" e "x-cut", respectivamente) com os parâmetros de fabricação, idêntica à encontrada em [16]. Da figura é possível extrair os valores do tempo de permuta que, para cada temperatura e orientação cristalina, conduzem a guias de onda monomodo.

		Temperatura (°C)		
	Orientação	200	210	220
Tempo (h)	"x-cut"	3, 4, 5, 6	2.5, 4, 5	2.5, 4, 5
	"z-cut"	3, 4, 5, 6, 7, 9	2.5, 4, 5, 6	2.5, 4, 5

Tabela 4.5: Parâmetros de fabricação de amostras "x-cut" e "z-cut" em ácido benzoico puro.

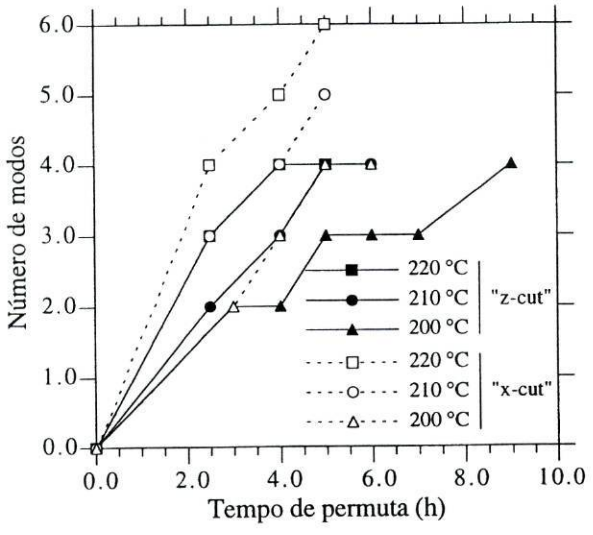


Figura 4.14: Variação do número de modos guiados a 633 nm com os parâmetros de fabricação.

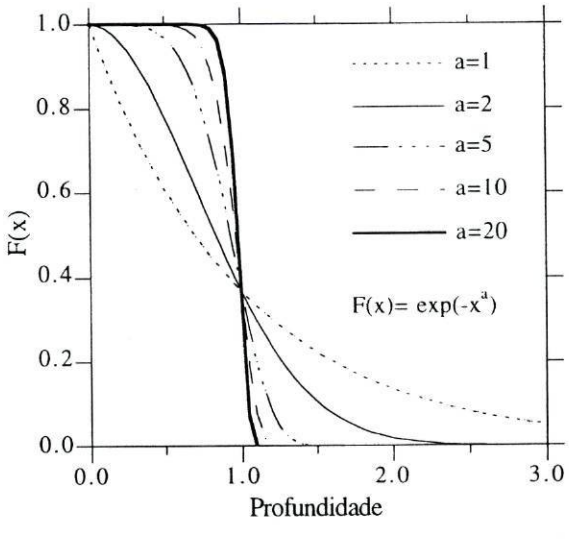


Figura 4.15: Gráfico da função gaussiana generalizada (4.28) [99].

A partir dos índices medidos calcularam-se, por aplicação do MWH, os pontos de retorno para cada guia e o índice de refracção à superfície. Os conjuntos de pares de pontos assim formados foram utilizados para determinar, por minimização do desvio quadrático médio (DQM), os parâmetros da função gaussiana generalizada [99], com a forma:

$$n(x) = n_{sub} + \Delta N_S \exp\left(-\left(\frac{x}{d}\right)^a\right) \tag{4.28}$$

onde a é um número real. Note-se que para a maior que ≈20, (4.28) aproxima-se de uma função do tipo degrau, conforme se ilustra na figura 4.15.

Como se discutiu na secção 4.2.1, o perfil de índice de refracção deste tipo de guias pode ser aproximado por uma função em degrau. No entanto, em [99], verificou-se que funções gaussianas generalizadas conduzem a um melhor ajuste, no caso de guias fabricados por permuta em ácido fosfórico; tentou-se, neste trabalho, verificar se tal é também verdade para guias fabricados em ácido benzoico.

Para testar o método MWH na reconstrução de perfis de índice em degrau determinou-se os índices efectivos para um guia planar com este tipo de perfil e com as características típicas do processo de permuta em ácido puro, a partir da solução exacta da equação característica; esses índices efectivos "exactos" foram usados para reconstruir o perfil de índice pelo MWH. Verificou-se que funções gaussianas generalizadas com coeficiente a superior a 20 (entre 30 e 50) optimizam o ajuste ao perfil de índice reconstruido pelo MWH.

Para o conjunto de guias analisado, procurou-se também o expoente a da função gaussiana generalizada que minimiza o DQM relativamente ao perfil reconstruido pelo MWH. Na tabela D.1 do apêndice D apresenta-se o DQM obtido para os ajustes, com a = 5, 10, 15, 20, 25 e 30, para as amostras com quatro ou mais modos de propagação.

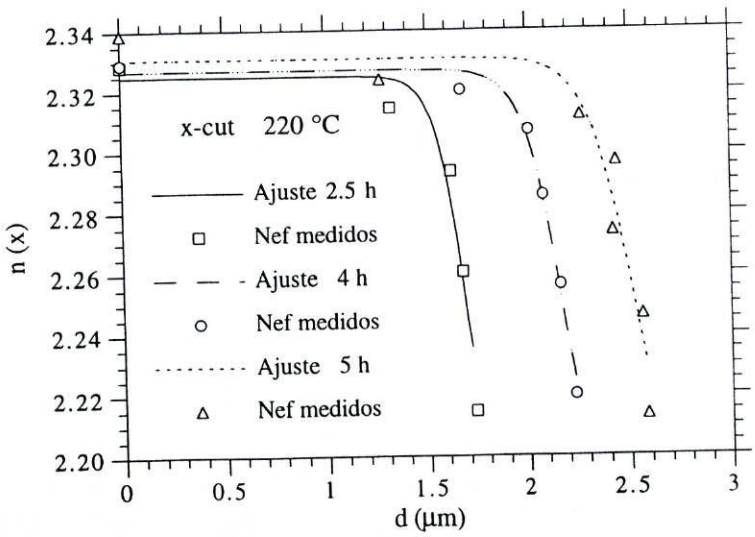


Figura 4.16: Perfis de índice de refracção a 633 nm obtidos por ajuste a funções gaussianas generalizadas (4.28) para a=20, e índices efectivos medidos, para amostras "x-cut" fabricadas a 220 °C durante 5, 4 e 2.5 h.

Nas amostras com 3 modos verificou-se que o DQM aumenta sistematicamente com o valor de a, o que se deve, provavelmente, ao facto do método MWH conduzir a erros elevados quando aplicado a guias com poucos modos. Como se pode ver na tabela D.1, o valor 20 conduz,

geralmente, a um menor valor do DQM. Pode-se concluir que funções em degrau (a>20) não são a melhor aproximação para este tipo de guias, quando analisados pelo método MWH (admitindo que erros experimentais dos índices efectivos não influenciam significativamente a reconstrução do perfil pelo MWH). Note-se que os perfis de concentração de H^+ medidos por SIMS [28, 37] não têm a forma de uma função em degrau perfeita; a diminuição da concentração de H^+, a partir do valor máximo, não é abrupta, o que está em concordância com os perfis de concentração calculados a partir da teoria de difusão [37].

Assumiu-se, portanto, que o valor a=20 é o que melhor descreve a forma do perfil de índice. Na tabela D.2 (apêndice D) apresentam-se os parâmetros de ajuste para os guias com mais de 3 modos. Na figura 4.16 mostra-se, como exemplo, os perfis obtidos por ajuste bem como os índices efectivos medidos, para três amostras "x-cut" fabricadas a 220 °C durante 2.5, 4 e 5 h.

Sendo a permuta de protões um processo de difusão, a profundidade do perfil de índice, calculado por ajuste à função referida, deve variar linearmente com a raiz quadrada do tempo de permuta [19], de acordo com (4.21). Dos ajustes a funções lineares, representados na figura 4.17, calculou-se os coeficientes de difusão da tabela 4.6 para as três temperaturas de fabricação e as duas orientações cristalinas. Nesta tabela encontram-se também valores publicados.

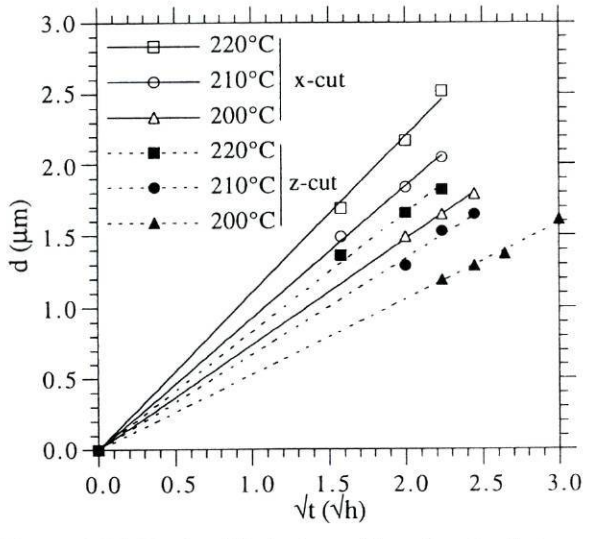


Figura 4.17: Profundidade do perfil em função do tempo de permuta para "x-cut" e "z-cut".

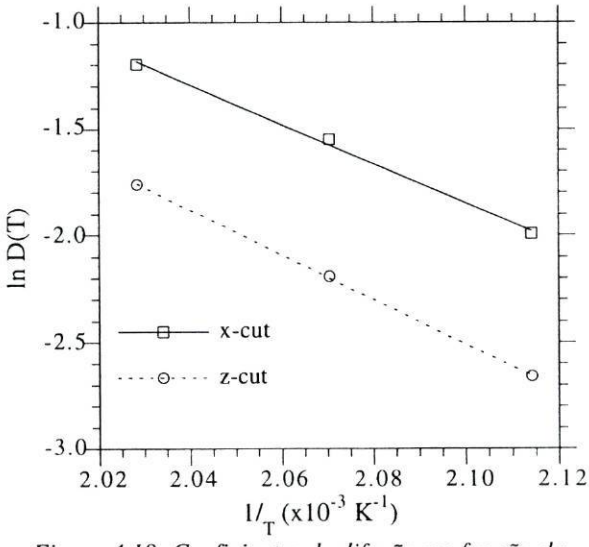


Figura 4.18: Coeficientes de difusão em função da temperatura para "x-cut" e "z-cut".

T (°C)	D ($\mu m^2 h^{-1}$)			
	"x-cut"		"z-cut"	
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura
200	0.136	0.14 [100]	0.070	0.08 [11]
210	0.213	0.23 [100]	0.112	-----
220	0.302	0.37 [10]	0.172	0.21 [11]

Tabela 4.6: Coeficientes de difusão para amostras "x-cut" e "z-cut" fabricadas em ácido puro.

O coeficiente de difusão varia com a temperatura de acordo com a lei de Arrhenius, capítulo 3. Na figura 4.18 representa-se o gráfico dos coeficientes de difusão da tabela 4.6 em função da

temperatura, bem como o ajuste desses pontos a funções lineares. Desses ajustes obtiveram-se as constantes de difusão e energias de activação características do processo, para as duas orientações cristalinas, tabela 4.7. As energias de activação obtidas são comparáveis às obtidas por Loni [16], também apresentadas na tabela. A diferença nos valores das constantes de difusão pode ser explicada pela dependência exponencial da ordenada na origem da recta de ajuste e de [16] se ter baseado no ajuste a perfis em degrau.

	D_0 ($x10^8$ μm^2h^{-1})		ΔH (kJ mol^{-1})	
	Este trabalho	[16]	Este trabalho	[16]
"x-cut"	0.48	1.50	77.4	79.3
"z-cut"	2.94	7.80	87.1	87.7

Tabela 4.7: Constantes de difusão e energias de activação para "x-cut" e "z-cut".

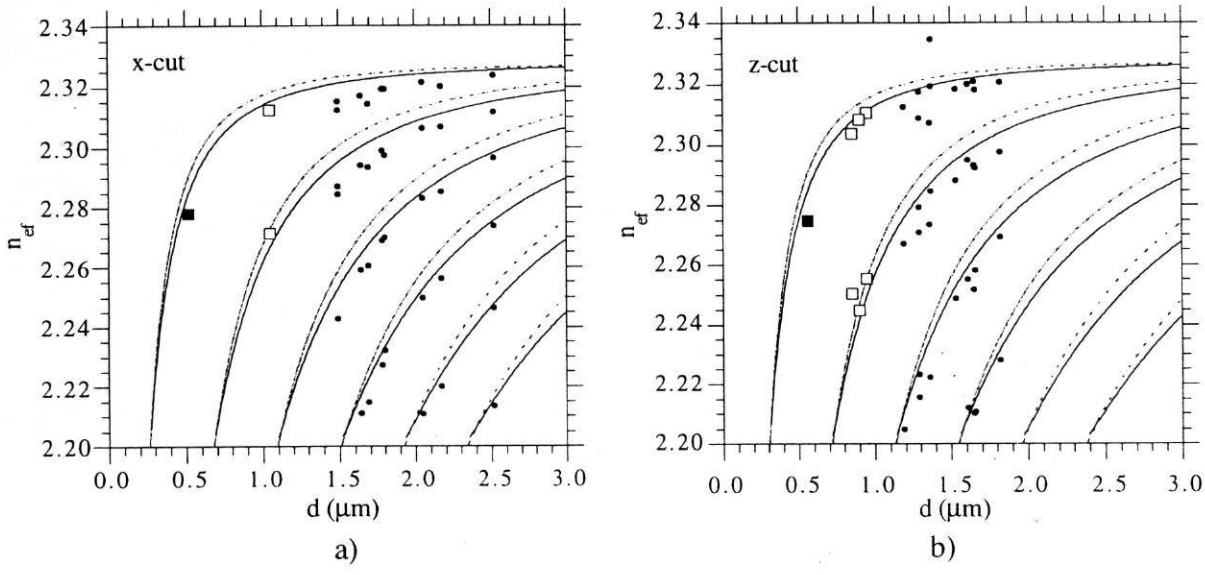


Figura 4.19: Curvas de fabricação a 633 nm para amostras: a) "x-cut", b) "z-cut".

Na figura 4.19 estão representadas as curvas de fabricação (variação do índice efectivo em função da profundidade do perfil, para vários modos guiados), para os perfis de índice do tipo gaussiana generalizada (a=20) e do tipo degrau (linhas a cheio e tracejado, respectivamente). As curvas correspondentes ao primeiro tipo de perfil foram calculadas utilizando o método WKB, enquanto que as correspondentes ao segundo tipo foram obtidas a partir da solução da equação de onda. Assumiu-se que as variações médias de índice de refracção à superfície são de 0.126 e 0.133, para "x-cut" e "z-cut", respectivamente, de acordo com a tabela D.2 (pois a concentração de protões satura no valor de $x_H \approx 0.8$, independentemente do tempo e temperatura [33]). Os pontos discretos dos gráficos correspondem aos índices efectivos medidos em cada amostra; representam-se também guias com dois modos, tendo os índices efectivos sido medidos e as profundidade calculadas a partir da tabela 4.7.

A partir das curvas de fabricação e dos dados da tabela 4.7 é possível determinar condições

experimentais para obter guias planares monomodo a vários comprimentos de onda e daí, utilizando métodos aproximados, projectar guias em canal monomodo.

Como exemplo, pretendeu-se projectar e fabricar dois guias monomodo planares ("x-cut" e "z-cut") com índice efectivo de 2.2850 a 633 nm. A partir das curvas da figura 4.19 estima-se que os perfis devem ter 0.52 ou 0.56 μm de profundidade para "x-cut" e "z-cut", respectivamente. Escolhendo a temperatura de 150 °C, calculou-se os tempos de permuta de 5.6 e 16.6 h. Mediu-se o índice efectivo dos guias fabricados com estes parâmetros, obtendo-se os valores 2.2780 e 2.2746 (representados por ■ na figura 4.19).

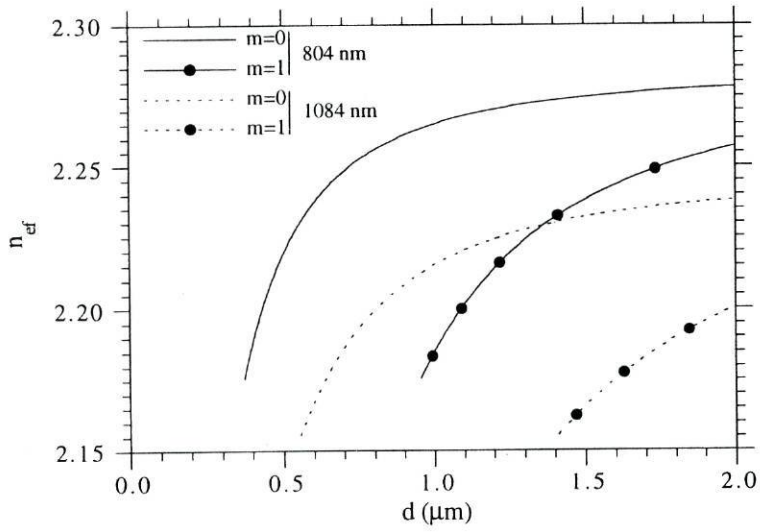


Figura 4.20: Curvas de fabricação para guias planares em "x-cut", a 804 e 1084 nm.

Considere-se agora o projecto de um guia planar monomodo nos comprimentos de onda de 1084 e 804 nm, em substrato "x-cut". A figura 4.20 representa as curvas de fabricação para os modos m=0 e 1 e para os comprimentos de onda referidos, assumindo que o perfil de índice é, para os dois comprimentos de onda, uma gaussiana generalizada com expoente a=20. No cálculo das curvas teve-se em consideração as dispersões cromáticas do substrato e da região dopada com protões (fase β) referidas em 4.2.1. Para que o guia seja monomodo nos dois comprimentos de onda, a sua profundidade deve estar compreendida entre as profundidades de corte do modo fundamental a 1084 nm e do segundo modo a 804 nm, ≈0.55 e ≈0.95 μm, conforme a figura. Escolhendo o valor de 0.9 μm, tal guia poderia ser fabricado em 16.7 h a 150 °C, usando a tabela 4.7.

Em primeira aproximação pode considerar-se que a profundidade de um guia em canal é a mesma que a de um guia planar fabricado nas mesmas condições, e que a largura é a da máscara litográfica. Nestes pressupostos, e como exemplo, tentou-se determinar as características necessárias para operação monomodo a 1300 nm. Para este comprimento de onda, a espessura mínima de 0.6 μm para operação monomodo num guia planar foi determinada, seguindo o procedimento indicado acima. Partindo desta profundidade, o método dos índices efectivos [73]

permitiu fixar, por tentativas sucessivas, a largura do guia em canal para operação monomodo entre 1 e 2 μm; estas dimensões são exigentes, do ponto de vista do processo de microlitografia. Conclui-se que a elevada alteração de índice resultante da permuta em ácido puro impõe limitações práticas ao processo. Tratamentos térmicos posteriores permitem, todavia, diminuir a variação do índice, tornando possível maiores larguras das máscaras.

4.4.4 - Tratamento térmico

A caracterização óptica desta técnica consistiu em relacionar as variações do perfil de índice, causadas por tratamentos térmicos posteriores à permuta inicial, com a temperatura e duração do tratamento, partindo de um conjunto de amostras fabricadas em ácido benzoico puro, nominalmente idênticas.

		Temperatura (°C)		
	Orientação	350	400	450
Tempo (h)	"x-cut"	24, 28, 36, 48	2, 4, 6	0.5, 1, 1.5
	"z-cut"	4, 6, 9, 16, 24	0.5, 1, 2, 3	0.33, 0.66, 1

Tabela 4.8: Tratamentos térmicos para amostras "x-cut" e "z-cut".

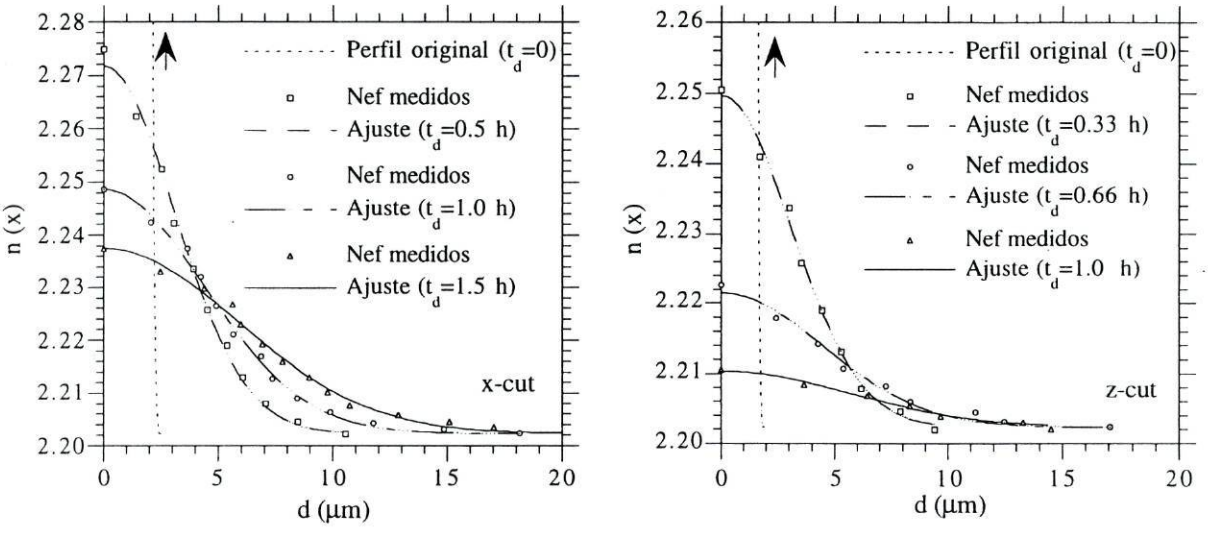
Foi fabricado um conjunto de guias "x-cut" e "z-cut" em ácido puro à temperatura de 220 °C durante 4 h, (ver tabela D.2), sujeito aos tratamentos térmicos da tabela 4.8.

Seguindo um procedimento análogo ao da secção anterior, mediram-se os índices efectivos e aplicou-se o MWH calculando-se os correspondentes pontos de retorno. Considerando que a variação de índice é proporcional, dentro de certos limites, à concentração de protões [35], determinou-se, para cada guia, os parâmetros que minimizam o DQM do ajuste dos índices efectivos medidos a uma função gaussiana, tabela D.3 do apêndice D. Para cada temperatura, o DQM diminui, em geral, com o aumento do tempo de difusão, o que confirma que a função gaussiana ajusta-se tanto melhor quanto maior for a profundidade de difusão comparada com a espessura inicial.

Na figura 4.21 apresenta-se, como exemplos, os perfis de índice obtidos por ajuste para uma temperatura de difusão de 450 °C. As curvas a tracejado representam parte dos perfis correspondentes à permuta inicial em ácido puro, e as outras curvas os perfis obtidos por ajuste de uma função gaussiana aos índices medidos (pontos discretos). Determinaram-se os coeficientes de difusão para cada temperatura, por ajuste à equação (4.21). O gráfico da variação da profundidade do perfil com o tempo de difusão está representado na figura 4.22, e os respectivos coeficientes de difusão, calculados por ajuste, são apresentados na tabela 4.9, bem como alguns valores reportados na literatura.

Na figura 4.23 representa-se o gráfico dos coeficientes de difusão da tabela 4.9 em função da temperatura e o ajuste desses pontos a uma função linear. As constantes de difusão e energias de activação características da difusão encontram-se na tabela 4.10, assim como valores

publicados. As discrepâncias entre os valores das grandezas determinadas neste trabalho (tabelas 4.9 e 4.10) e os publicados podem ser explicadas por eventuais diferenças nos procedimentos experimentais e na calibração da temperatura. No caso das constantes de difusão a diferença pode ser explicada, ainda, pela sua dependência exponencial com a ordenada na origem da recta de ajuste, figura 4.23.



a) b)

Figura 4.21: Perfis de índice obtidos por ajuste a funções gaussianas (4.22) e índices medidos para amostras difundidas a 450 °C: a) "x-cut", durante 0.5, 1.0 e 1.5 h., b) "z-cut", durante 0.33, 0.66 e 1.0 h.

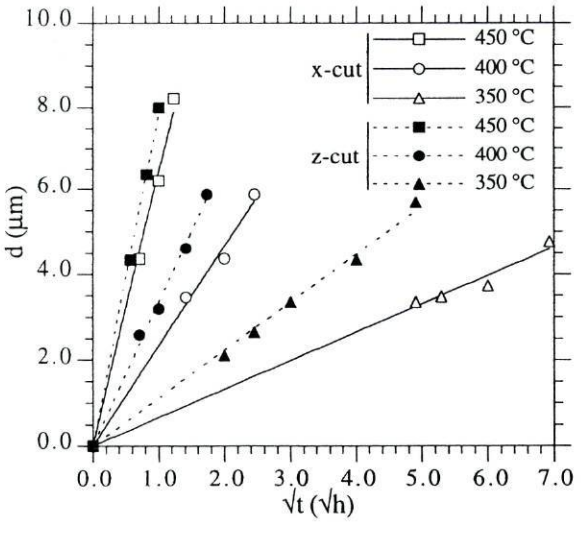


Figura 4.22: Profundidade do perfil em função do tempo de difusão, para "x-cut" e "z-cut".

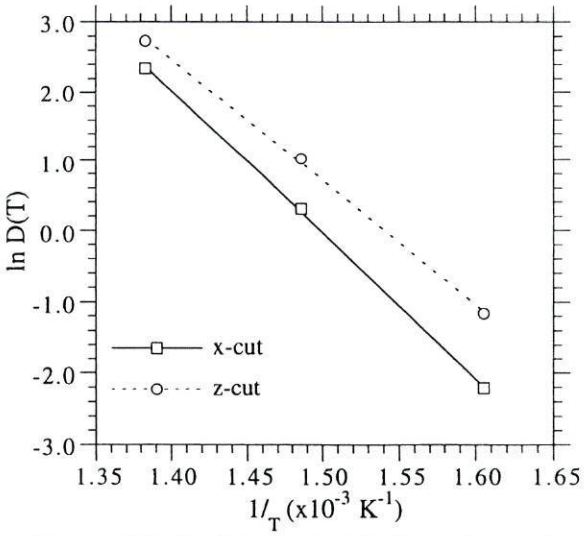


Figura 4.23: Coeficientes de difusão em função da temperatura, para "x-cut" e "z-cut".

T (°C)	D (μm^2h^{-1})			
	"x-cut"		"z-cut"	
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura
350	0.11	0.70 [100]	0.33	0.21 [35]
400	1.36	-----	2.75	1.66 [35]
450	10.4	12.3 [100]	15.41	-----

Tabela 4.9: Coeficientes de difusão para "x-cut" e "z-cut" determinados neste trabalho e apresentados na literatura.

	D_0 ($x10^{12}$ μm^2h^{-1})		ΔH (eV)	
	Este trabalho	Literatura	Este trabalho	Literatura
"x-cut"	22.0	0.27 [100]	1.77	1.44 [100]
"z-cut"	0.44	0.01 [35]	1.50	1.21 [35]

Tabela 4.10: Constantes de difusão e energias de activação, para "x-cut" e "z-cut".

Na figura 4.24 representa-se os gráficos de (4.20) em função do tempo de difusão, para as três temperaturas utilizadas no tratamento térmico, e para as duas orientações cristalinas, assumindo o perfil inicial como sendo do tipo degrau. Na construção dos gráficos utilizou-se os coeficientes de difusão da tabela 4.9, determinados experimentalmente; os valores de $\underline{h}$ e ΔN_{PP} utilizados foram, para "x-cut", 2.17 e 0.126, respectivamente, e para "z-cut", 1.66 e 0.133, respectivamente. Os pontos discretos são os valores do índice à superfície da tabela D.3.

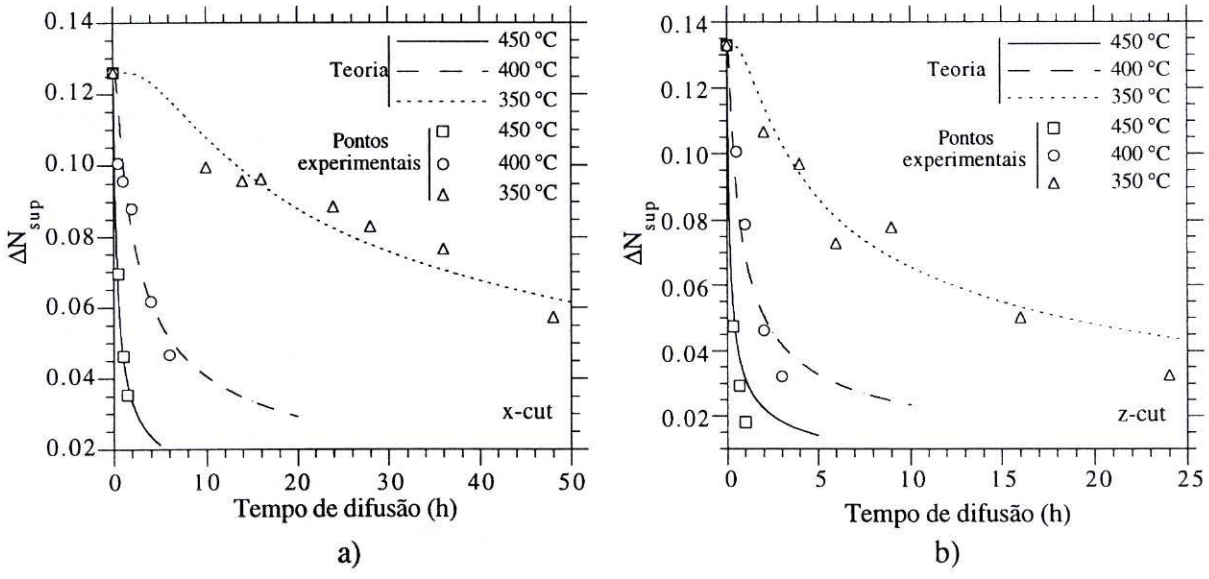


Figura 4.24: Variação do índice à superfície com o tempo de difusão para: a) "x-cut", b) "z-cut".

4.4.5 - Projecto de guias de onda

Com o objectivo final de projectar guias em canal monomodo, inicia-se a discussão com o caso mais simples de guias planares.

4.4.5.1 - Guias planares monomodo

Um valor específico do índice de refracção à superfície pode ser obtido partindo de guias com diferentes profundidades do perfil de índice obtido por permuta em ácido puro, efectuando diferentes tratamentos térmicos. No entanto, guias assim fabricados terão, em geral, modos com índices efectivos diferentes. A concentração final de protões à superfície deve ser controlada: guias com baixas perdas de propagação existem na fase α, que é atingida quando a profundidade do perfil originado pela difusão é, pelo menos, 7.5 vezes maior do que a profundidade do perfil inicial. Na figura 4.25 as linhas contínuas representam a diminuição do índice à superfície com a profundidade de difusão, para diferentes profundidades do perfil inicial, h; concretamente, representam o gráfico de (4.20) para substratos "z-cut" e $\Delta N_{PP} = 0.133$. As curvas a tracejado representam a variação da profundidade de corte (três primeiros modos TM) em função do índice à superfície, calculada pelo método WKB para um perfil de índice gaussiano a 633 nm, em substratos "z-cut".

Guias planares na fase α pertencem à região limitada superiormente pela recta horizontal que satisfaz a relação $d_a > 7.5\ h$ [100], que serão monomodo se pertencerem à região compreendida entre as curvas da profundidade de corte para os modos m=0 e m=1.

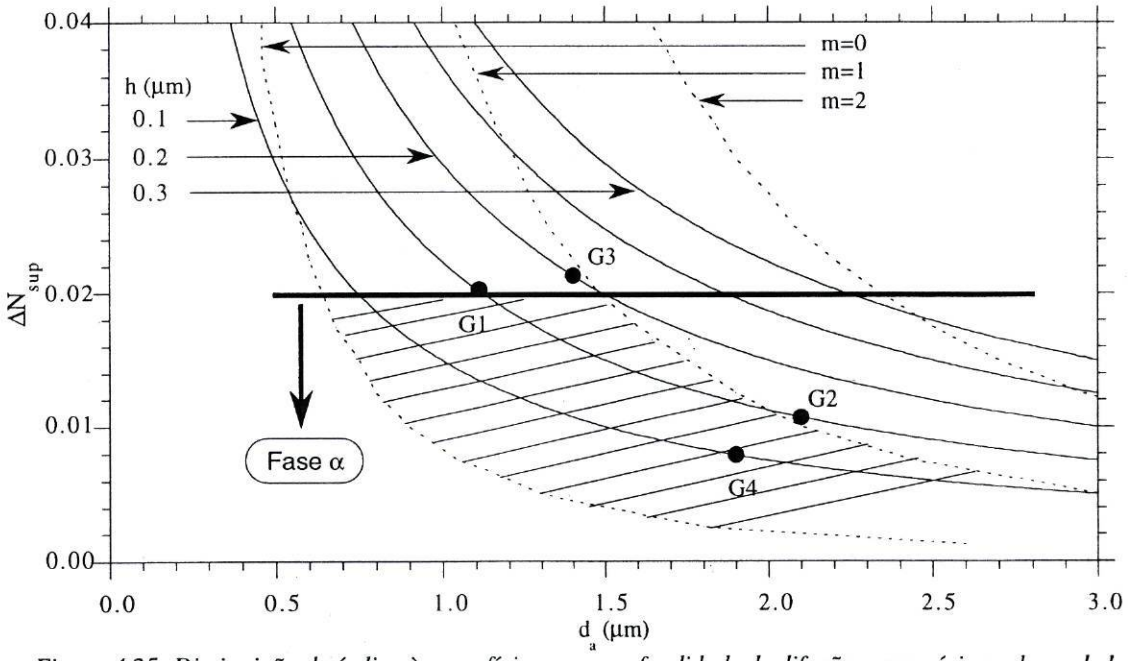


Figura 4.25: Diminuição do índice à superfície com a profundidade de difusão, para vários valores de h e profundidade de corte (para três modos TM) em função do índice à superfície, em "z-cut" a 633 nm.

Seleccionaram-se quatro pontos do gráfico na proximidade da região assinalada a tracejado, que correspondem a guias com as características e parâmetros de fabricação que se resumem na tabela 4.11. A profundidade h do perfil devido à permuta inicial foi estimada (utilizando o valor do coeficiente de difusão calculado para 160 °C). Os guias seleccionados foram fabricados e medidos, obtendo-se os índices efectivos da tabela 4.11. Dados os índices à superfície previstos e assumindo um perfil de índice do tipo gaussiano, calculou-se, pelo método WKB, os índices

efectivos a 633 nm apresentados na mesma tabela. Como se pode ver, existe alguma discrepância entre os valores medidos e os previstos, devida, provavelmente, ao facto do coeficiente de difusão da permuta inicial ter sido estimado (note-se que a espessura inicial das amostras, ≈0.15 μm, é muito diferente da espessura inicial, ≈2.0 μm, das amostras usadas na caracterização do tratamento térmico).

Guia	h (μm)	T_P,t_P (°C / h)	d_a (μm)	ΔN_{sup} (Previsto)	T_D,t_D (°C / h)	Índices previstos	Índices medidos
G1	0.15	160 / 0.66	1.1	0.0203	350 / 0.90	2.2076	2.2099
G2	0.15	160 / 0.66	2.1	0.0107	350 / 3.29	2.2024	2.2035
						2.2069	2.2095
G3	0.20	160 / 1.19	1.4	0.0213	350 / 1.46	2.2109	2.2030
							2.2140
G4	0.10	150 / 0.53	1.9	0.0079	350 / 2.70	2.2047	2.2096

h - profundidade inicial; T_P,t_P - Temperatura e tempo de permuta inicial; d_a - profundidade de difusão; T_D,t_D - Temperatura e tempo de difusão; Índices medidos e previstos, a 633 nm

Tabela 4.11: Características de quatro guias "z-cut" para teste do método de projecto

Seguindo um procedimento idêntico, é possível projectar guias planares a vários comprimentos de onda. Na figura 4.26 encontram-se os gráficos da profundidade de corte com o índice à superfície, calculada pelo método WKB, para um perfil de índice gaussiano (três primeiros modos TM a 804 nm, e dois primeiros modos TM a 1084 nm), em substrato "z-cut". Guias na fase α, monomodo para os dois comprimentos de onda, são representados por pontos pertencentes à região (representada a tracejado na figura) compreendida pelas curvas m=0 para 1084 nm e m=1 para 804 nm, situados abaixo da linha horizontal.

Conforme referido anteriormente, o perfil de concentração de protões é dado pela equação (3.19). Desta equação conclui-se que a concentração de protões à superfície diminui (a partir do valor máximo $x_H \approx 0.8$, figura 4.1) de acordo com (4.26). Na fase α, a alteração de índice de refracção à superfície é proporcional à concentração de protões, figura 4.1; desta figura calculou-se o valor de ≈0.1 para a constante de proporcionalidade $\underline{k}$ a 633 nm. Como foi discutido, a alteração de índice de refracção de guias na fase α, figura 4.2, é praticamente independente do comprimento de onda. Assim, é razoável admitir que $\underline{k}$ é independente do comprimento de onda. Dadas as aproximações referidas, e para $0.6 < \lambda < 1.6$ μm, o índice de refracção à superfície diminui com o aumento da profundidade do perfil de índice, d_a:

$$\Delta N_{sup}(T,t) = kx_H erf\left(\frac{h}{d_a(T,t)}\right)$$

A curva contínua da figura 4.26 representa o gráfico da expressão anterior para a profundidade inicial de 0.2 e 0.3 μm, como exemplo. Um dado ponto dessa curva (situado abaixo da linha horizontal que define a fase α), representa um guia planar específico, em que a ordenada é a variação de índice à superfície (igual para ambos os comprimentos de onda); tal não

se pode aplicar à região superior à linha horizontal (fases $\alpha+\beta$ e β), na qual a alteração de índice depende do comprimento de onda, figura 4.2. Uma vez escolhido um perfil de índice de refracção (ou seja, valores específicos de ΔN_{sup} e d_a) para operação monomodo a ambos os comprimentos de onda, os parâmetros de fabricação podem ser calculados a partir dos dados extraídos pelos processos de caracterização.

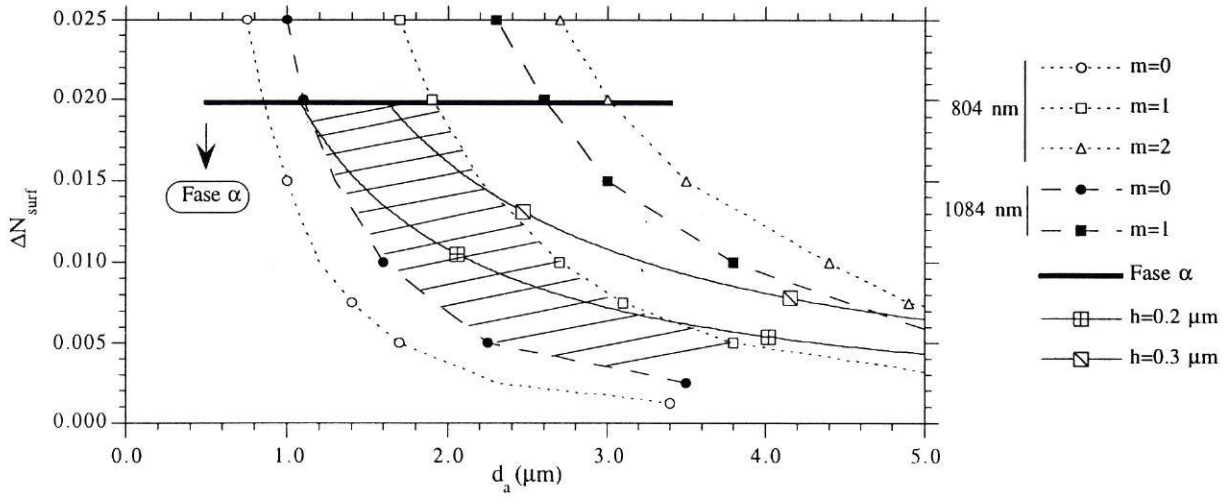


Figura 4.26: Profundidade de corte em função do índice à superfície para um perfil gaussiano (três modos TM a 804 nm, e dois modos TM a 1084 nm), em substratos "z-cut", e diminuição do índice à superfície com o aumento da profundidade de difusão.

4.4.5.2 - Guias em canal monomodo

O método dos índices efectivos (MIE) pode ser aplicado a guias em canal com perfil de índice gradual [76]. Resumidamente, o perfil bidimensional de índice de refracção (gradual) é dividido em secções com largura suficientemente pequena; para cada secção, é aplicado o MIE, e extraído o respectivo índice efectivo do guia planar correspondente a essa secção. Do conjunto de índices efectivos resulta um perfil (gradual) equivalente; aplicando a técnica WKB, são calculados os índices efectivos dos modos do guia planar.

Assumindo-se o perfil de índice de refracção dado pela equação (4.24), determinou-se, para cada um dos guias, os valores da largura da máscara para os quais existe apenas um modo de propagação (polarização quase-TM) e calculou-se o respectivo índice efectivo, tabela D.4. Neste cálculo teve-se em consideração a equação (4.25) que prevê que o índice à superfície de um guia em canal é menor do que o de um guia planar, fabricado em idênticas condições, facto que se acentua com a diminuição da largura da máscara.

Utilizou-se o método descrito na secção 4.3.3.2 (DF) para calcular a constante de propagação e o perfil de intensidade do modo propagado. Verificou-se, como se pode ver na tabela D.4, que os dois métodos prevêm para cada guia idênticas larguras de máscara para que um só modo se propague, notando-se, no entanto, uma diferença nos valores dos índices efectivos, que pode ser explicada pelo facto dos valores calculados pelo MIE dependerem da direcção considerada para seccionar o perfil de índice bidimensional.

Usando os parâmetros da secção anterior (guias planares G1 a G4), foram fabricados três guias em canal (denominados G1C G2C e G3C) em substrato "z-cut".

Utilizando a montagem descrita na secção 4.3.3.1, mediu-se os perfis de intensidade desses guias. Tais perfis foram calculados pelo método DF, considerando que o perfil de índice de refracção destas amostras pode ser aproximado pela equação (4.24). Nesta equação, a profundidade e a largura de difusão que especificam o perfil de índice foram calculados para as condições de fabricação indicadas na tabela 4.11, utilizando os coeficientes de difusão determinados experimentalmente em guias planares. Assumiu-se que a profundidade h do perfil devido à permuta inicial é, para guias em canal, praticamente igual à profundidade esperada para um guia planar. Na figura 4.27 encontra-se, como exemplo, os perfis de intensidade medido e calculado para o guia de 9 μm de largura, da amostra G2C. O desvio quatrático médio entre os perfis calculado e medido é 9.1×10^{-3} para o corte em largura e 3.4×10^{-2} para o corte em profundidade; para os guias das três amostras, os DQM são sempre inferiores a 7.8×10^{-2}.

	W (μm)	Largura (μm)			Profundidade (μm)		
		Calculado	Medido	Erro (%)	Calculado	Medido	Erro (%)
G1C	2	1.4	1.6	14	1.0	1.1	10
	3	1.8	2.0	11	1.1	1.2	9
	4	2.2	2.5	14	1.1	1.2	9
	5	2.7	3.0	11	1.2	1.3	8
G2C	8	4.1	4.6	12	1.7	1.9	12
	9	4.9	5.3	8	1.9	2.1	11
	10	5.3	5.9	11	1.9	2.0	5
G3C	2	1.4	1.7	21	1.2	1.5	25
	3	1.6	2.0	25	1.3	1.5	15

Dimensões determinadas a 50 % do valor máximo.

Tabela 4.12: Dimensões dos modos calculadas e medidas a 633 nm, para três guias em canal, "z-cut".

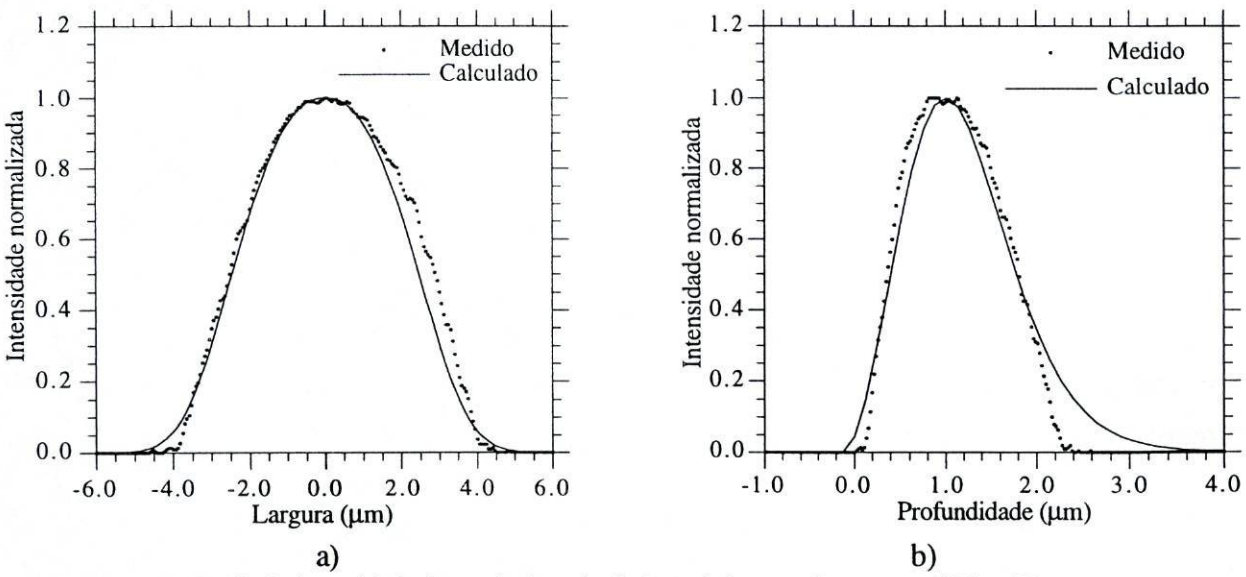


Figura 4.27: Perfis de intensidade do modo do guia de 9μm de largura da amostra G2C a 633 nm; corte em: a) largura, b) profundidade.

As dimensões calculadas e medidas do modo guiado encontram-se na tabela 4.12. As diferenças relativamente elevadas entre as dimensões calculadas e medidas são devidas, provavelmente, e em conjunto, à incerteza na especificação do perfil de índice do guia, e a erros da medição (sobreposto à imagem do modo existia sistematicamente um padrão de interferência devido, provavelmente, à janela óptica de protecção da área sensível; simultaneamente, a câmara CCD possuia uma baixa gama dinâmica, responsável pela perda de resolução nas regiões de baixa intensidade).

4.5 - Guias de onda por difusão de Ti

4.5.1 - Modelização de guias planares por difusão de Ti

Recentemente, o processo de difusão de Ti em $LiNbO_3$ foi modelizado considerando que o coeficiente de difusão, D(T), depende da concentração [101, 102] e que a energia de activação varia com a profundidade de difusão [103]; tal permitiu justificar a penetração lateral anómala encontrada em guias de onda em canal [104]. No entanto, para difusão a uma dimensão, se se assumir que D(T) é independente da concentração, obtem-se um modelo simplificado que permite explicar satisfatoriamente os resultados experimentais.

Como se discutiu no capítulo 3, o perfil de concentração de Ti, devido à difusão de um filme, de espessura inicial h, depositado na superfície de um substrato, é dado pela equação (3.24). Se a espessura do filme for pequena comparada com a profundidade do perfil de concentração, $d_a(T,t)$ (dada por (4.21)), a equação (3.24) pode ser aproximada pela função gaussiana:

$$C(x,T,t) = \frac{C_0 h}{\sqrt{\pi D(T) t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D(T)t}\right) \tag{4.29}$$

Foi demonstrado por vários autores [6], e verificado neste trabalho, que os perfis de índice de refracção ordinário (o) e extraordinário (e) devidos à incorporação de Ti podem ser descritos por uma função gaussiana:

$$\Delta N_{e,o}(x,T,t) = \Delta N_{e,o}^{sup}(T,t) \exp\left(-\frac{x^2}{d_{e,o}^2(T,t)}\right) \tag{4.30}$$

onde $\Delta N_{e,o}^{sup}$ é a variação de índice à superfície e $d_{e,o}$ é a profundidade do perfil de índice. Assumindo que a variação de índice é proporcional à concentração de Ti, Fouchet et al. [105] propuseram a seguinte relação:

$$\Delta N_{e,o}(x) = A_{e,o}(\lambda)[C(x)]^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.31}$$

onde o parâmetro $\alpha_{e,o}(\lambda)$ foi determinado, para vários comprimentos de onda e para substratos "z-cut", a partir de medições de perfis de concentração de Ti e de índice de refracção, tabela 4.13.

De (4.29) e (4.30) obtém-se duas relações que devem ser satisfeitas simultaneamente:

$$\Delta N_{e,o}^{sup} = A_{e,o}(\lambda)\left(\frac{2C_o}{\sqrt{\pi}}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)}\left(\frac{h}{d_a}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.32}$$

$$d_a = d_{e,o}\sqrt{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.33}$$

A expansão em série de potências de (h/d_a) [105] transforma (4.32) em:

$$\Delta N_{e,o}^{sup} = \left(B_o(\lambda) + B_1(\lambda)\frac{h}{d_a}\right)\left(\frac{h}{d_a}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.34}$$

Os valores de $B_0(\lambda)$ e $B_1(\lambda)$ foram determinados para vários comprimentos de onda e o conjunto de valores ajustado por um polinómio de segundo grau $B_{e,o}(\lambda) = a + b\lambda + c\lambda^2$, cujos coeficientes foram determinados [105], tabela 4.14, sendo válidos entre 0.6 e 1.6 μm.

λ (μm)	α_o	α_e
0.6328	0.56	1.2
1.152	0.45	1.3
1.523	0.39	1.2

Tabela 4.13: Parâmetro $\alpha_{e,o}(\lambda)$ para vários comprimentos de onda [105].

	N_o			N_e		
	a	b (μm^{-1})	c (μm^{-2})	a	b (μm^{-1})	c (μm^{-2})
B_0	0.0653	-0.0315	0.00709	0.385	-0.430	0.171
B_1	0.478	0.464	-0.348	9.13	3.85	-2.49

Tabela 4.14: Valores de a, b e c determinados por ajuste a um polinómio de segundo grau.

Substituindo (4.33) em (4.32), conclui-se que $\Delta N_{e,o}^{sup}$ diminui com a profundidade do perfil de índice de refracção, $d_{e,o}$, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta N_{e,o}^{sup} = A_{e,o}(\lambda)\left(\frac{2C_o}{\sqrt{\pi}}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)}\left(\frac{h}{\sqrt{\alpha_{e,o}(\lambda)}}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)}\left(\frac{1}{d_{e,o}}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.35}$$

Substituindo a expressão (4.34) em (4.32), e sabendo que a concentração superficial de Ti diminui de acordo com:

$$C_{sup}(T,t) = \frac{2C_0 h}{d_a\sqrt{\pi}} \tag{4.36}$$

obtem-se uma expressão para $A_{e,o}(\lambda)$ em função da concentração de Ti:

$$A_{e,o}(\lambda, C_{sup}) = \left(\frac{2C_o}{\sqrt{\pi}}\right)^{-\alpha_{e,o}(\lambda)}\left(B_o(\lambda) + B_1(\lambda)\frac{\sqrt{\pi}C_{sup}(T,t)}{2C_o}\right) \tag{4.37}$$

A substituição de (4.37) e (4.29) em (4.31) conduz à seguinte expressão que permite calcular o perfil de índice de refracção a vários comprimentos de onda a partir do perfil de concentração de Ti:

$$\Delta N_{e,o}(x) = \left(\frac{h}{d_a(T,t)}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \left(B_o(\lambda) + B_1(\lambda)\frac{\sqrt{\pi}C_{sup}(T,t)}{2C_o}\right)\left[\exp\left(-\frac{\alpha_{e,o}(\lambda)x^2}{d_a^2(T,t)}\right)\right] \qquad (4.38)$$

4.5.2 - Caracterização de amostras e extracção de parâmetros

Filmes de titânio com espessuras de 50, 75 e 100 nm foram depositados na face c⁻ [106] de amostras "x-cut" e "z-cut" com as dimensões de 15x8 mm², sendo posteriormente difundidos a alta temperatura, seguindo o processo descrito no capítulo 3; os parâmetros de fabricação encontram-se resumidos na tabela 4.15.

O perfil de índice de refracção das amostras foi determinado a 633 nm pelo método descrito anteriormente, usando para ajuste uma função "erfc" com a forma de (4.18) e uma função gaussiana com a forma de (4.30). Nas tabelas D.5 e D.6 (apêndice D) encontram-se os parâmetros de ajuste às funções referidas para modos TE e TM, respectivamente, para uma espessura inicial de titânio de 100 nm; e na tabela D.7 para as espessuras de 50 e 75 nm. Como se pode verificar pelos dados apresentados, os ajustes a uma função gaussiana apresentam, quase sempre, menores desvios quadráticos médios, pelo que se pode concluir que os perfis de índice são melhor representados por uma função gaussiana, para as condições experimentais utilizadas. Note-se que as polarizações TE em "x-cut" e TM em "z-cut" permitem avaliar as variações do índice extraordinário, e as polarizações TE em "z-cut" e TM em "x-cut" as variações do índice ordinário.

Espessura (nm)		Temperatura (°C)		
		1050	1100	1150
100	Tempo (h)	20, 28, 34, 40	12, 14, 16, 18, 20, 22	10, 12, 14, 16, 18, 20
50 e 75		-----	20	-----

Tabela 4.15: Parâmetros de fabricação de amostras em "x-cut" e "z-cut".

Na figura 4.28 apresenta-se, como exemplo, os perfis de índice de refracção extraordinário, obtidos por ajuste, de amostras "x-cut" difundidas a 1150 °C, para um filme de Ti de 100 nm de espessura.

Os gráficos da profundidade dos perfis de índice (para as polarizações ordinária e extraordinária) em função do tempo de difusão estão representados na figura 4.29, sendo os respectivos coeficientes de difusão (calculados por ajuste linear) apresentados na tabela 4.16, em conjunto com alguns valores publicados. Na comparação com os valores da literatura deve ter-se em conta o facto de, neste trabalho, as temperaturas serem os valores indicados pelo controlador

do forno de difusão; a temperatura real das amostras era ≈30 °C menor do que o valor nominal.

Na figura 4.30 representa-se o gráfico dos coeficientes de difusão da tabela 4.16 em função da temperatura, e o ajuste desses pontos a uma função linear. As constantes de difusão e energias de activação encontram-se na tabela 4.17, juntamente com alguns valores publicados.

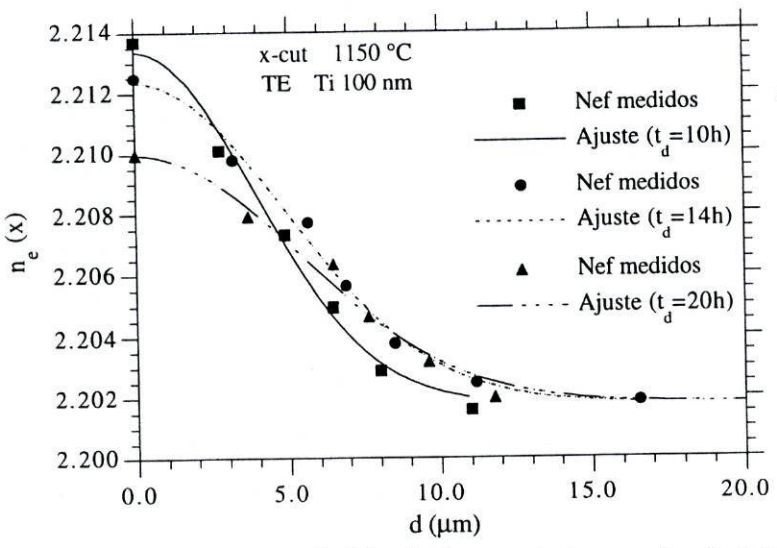


Figura 4.28: Perfis de índice de refracção extraordinário, obtidos por ajuste a uma função gaussiana, de amostras "x-cut" difundidas a 1150 °C, Ti 100 nm.

T (°C)	D (μm^2h^{-1})							
	"x-cut"				"z-cut"			
	Este trabalho		Literatura		Este trabalho		Literatura	
	N_e	N_o	N_e	N_o	N_e	N_o	N_e	N_o
1000	0.123 §	0.160 §	-----	0.34 [40]	0.161 §	0.301 §	0.28, [105] 0.21, [39]	0.45 [105] 0.45 [39]
1050	0.233	0.395			0.355	0.587	0.73 [105] 0.68 [107]a) 1.12 [107]b) 0.17 [107]c) 0.31 [107]d)	1.13 [105] 0.96 [107]a) 0.86 [107]b) 0.19 [107]c) 0.22 [107]d)
1100	0.453	0.860			0.800	1.19		
1150	0.783	1.80			1.47	2.49		

Atmosfera utilizada: [105] - Ar + O_2 seco; [107]a) - O_2 seco; [107]b) - O_2:H_2O; [107]c) - Mg:$LiNbO_3$, O_2 seco; [107]d) - Mg:$LiNbO_3$, O_2 H_2O; [39] - O_2:H_2O; [40] - O_2:H_2O
§ - calculado a partir dos dados da tabela 4.17

Tabela 4.16: Coeficientes de difusão para os perfis ordinário e extraordinário em "x-cut" e "z-cut", determinados neste trabalho e apresentados na literatura.

	D_0 ($x10^8$ μm^2h^{-1})				ΔH (eV)			
	Este trabalho		Literatura		Este trabalho		Literatura	
	N_e	N_o	N_e	N_o	N_e	N_o	N_e	N_o
"x-cut"	0.074	9.01			1.97	2.46		
"y-cut"	-----	-----	-----	27 [40]	-----	-----		2.5 [40]
"z-cut"	2.24	4.91	260 [105] $1.2x10^{-4}$ [39]	220 [105] $3.8x10^{-2}$ [39]	2.31	2.35	2.77 [105] 1.84 [39]	2.70 [105] 1.12 [39]

Atmosfera utilizada: [105] - Ar + O_2 seco; [39] - O_2:H_2O; [40] - O_2:H_2O

Tabela 4.17: Constantes de difusão e energias de activação para "x-cut", "y-cut" e "z-cut", determinados neste trabalho e apresentados na literatura.

Os valores $\alpha_{e,o}(\lambda)$ da tabela 4.13 foram determinados para substratos "z-cut" [105]. Para determinar os valores de $\alpha_{e,o}(\lambda)$ para "x-cut" mediu-se, por SIMS, o perfil de concentração de uma amostra difundida a 1050 °C durante 17 h na qual se tinha depositado um filme de 75 nm de Ti. Na figura 4.31 mostra-se o perfil medido e o ajuste a uma função gaussiana, a partir do qual se determinou os valores de 1.62×10^{21} cm^{-3} e 3.94 μm para a concentração à superfície e para a profundidade, respectivamente. Calculando as profundidades dos perfis de índice de refracção ordinário e extraordinário de uma amostra "x-cut" fabricada em idênticas condições (a partir dos dados da tabela 4.16) e substituindo-os na equação (4.33), calculou-se os valores $\alpha_{e,o}(\lambda)$ da tabela 4.18. Os dados experimentais disponíveis permitem concluir, assim, que os valores $\alpha_{e,o}(\lambda=633\ nm)$ são aproximadamente iguais para as duas orientações. Assumiu-se, neste cálculo, que a profundidade do perfil de índice não varia com a espessura inicial de Ti (regime de fonte finita).

	α_e	α_o
"z-cut" [105]	1.2	0.56
"x-cut" (este trabalho)	1.02	0.57

Tabela 4.18: Valores para $\alpha_{e,o}(\lambda=633\ nm)$, determinados experimentalmente e apresentados na literatura [105].

Verificou-se em [105] que os índices à superfície (o e e) para as duas orientações cristalinas (x e z) diminuem com o aumento da profundidade do perfil, $d_{e,o}$, de acordo com (4.34). Os pontos discretos da figura 4.32 representam valores experimentais e as linhas contínuas o ajuste à função que se obtém substituindo (4.33) em (4.34):

$$\Delta N_{e,o}^{sup} = \left(B_o(633nm) + B_1(633nm) \frac{h}{d_{e,o}\sqrt{\alpha_{e,o}(633nm)}} \right) \left(\frac{h}{d_{e,o}\sqrt{\alpha_{e,o}(633nm)}} \right)^{\alpha_{e,o}(633nm)} \qquad (4.39)$$

Neste ajuste usaram-se para $\alpha_{e,o}(633\ nm)$ os valores da tabela 4.18. Do ajuste resultaram os valores de B_0 e B_1, a 633 nm, para os índices de refracção ordinário e extraordinário e para as duas orientações, que se encontram na tabela 4.19. Nessa tabela encontram-se também os valores no comprimento de onda referido, calculados a partir dos dados de [105]. As diferenças entre os valores determinados neste trabalho e os calculados de [105], para "z-cut", devem-se, provavelmente, a diferentes calibrações da espessura do filme de titânio e de temperatura.

	"x-cut"				"z-cut"			
	N_o		N_e		N_o		N_e	
	B_0	B_1	B_0	B_1	B_0	B_1	B_0	B_1
Este trabalho	0.0733	0.2069	0.6031	10.752	0.0637	0.7050	0.7581	10.293
Calculado de [105]	-----	-----	-----	-----	0.0482	0.6323	0.1813	10.569

Tabela 4.19: Valores para B_0 e B_1, a 633 nm, determinados experimentalmente e calculados da literatura [105].

Mantendo constantes as condições de fabricação, o índice à superfície aumenta com o

aumento da espessura do filme de Ti, de acordo com a expressão (4.35), que se pode reescrever:

$$\Delta N_{e,o}^{sup} = \gamma\left(\frac{h}{d_{e,o}}\right)^{\alpha_{e,o}(\lambda)} \tag{4.40}$$

onde γ é uma função que não depende de h. A figura 4.33 representa os pontos experimentais e os ajustes respectivos, na forma (4.40), usando os valores de $\alpha_{e,o}$(633 nm) da tabela 4.18.

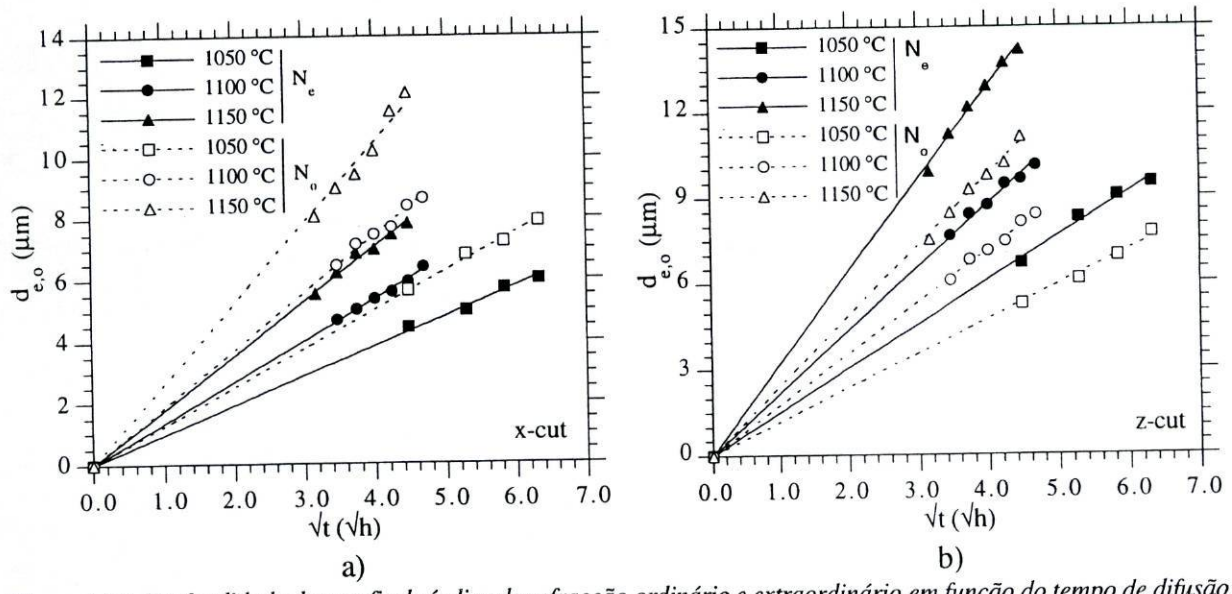


Figura 4.29: Profundidade dos perfis de índice de refracção ordinário e extraordinário em função do tempo de difusão em amostras: a) "x-cut", b) "z-cut".

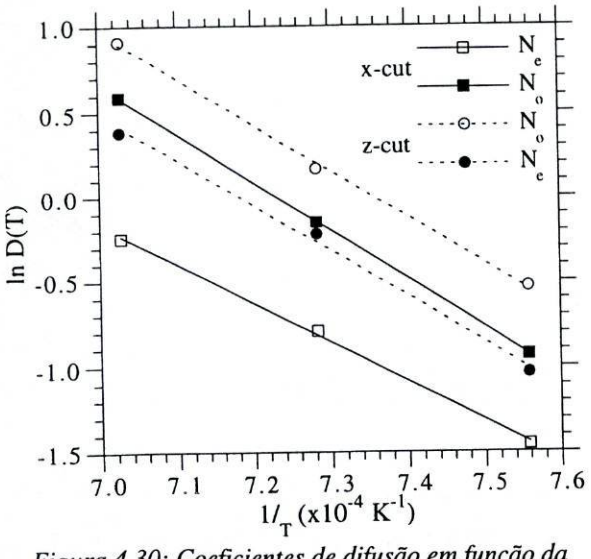


Figura 4.30: Coeficientes de difusão em função da temperatura para "x-cut" e "z-cut".

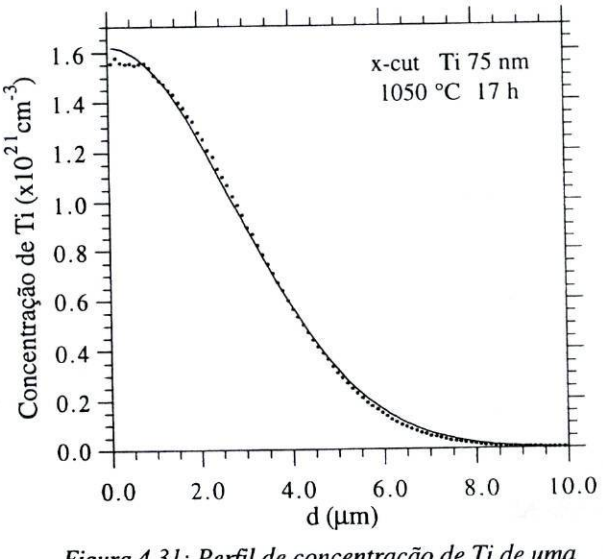


Figura 4.31: Perfil de concentração de Ti de uma amostra "x-cut", Ti 75 nm, 1050 °C, 17 h.

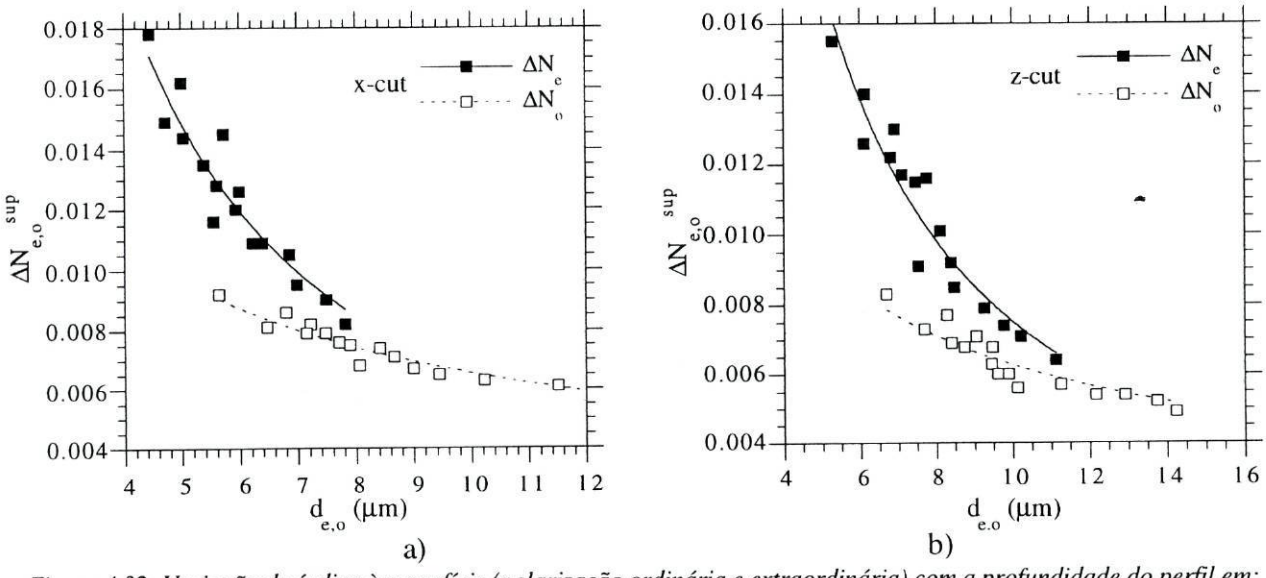


Figura 4.32: Variação do índice à superfície (polarização ordinária e extraordinária) com a profundidade do perfil em: a) "x-cut", b) "z-cut".

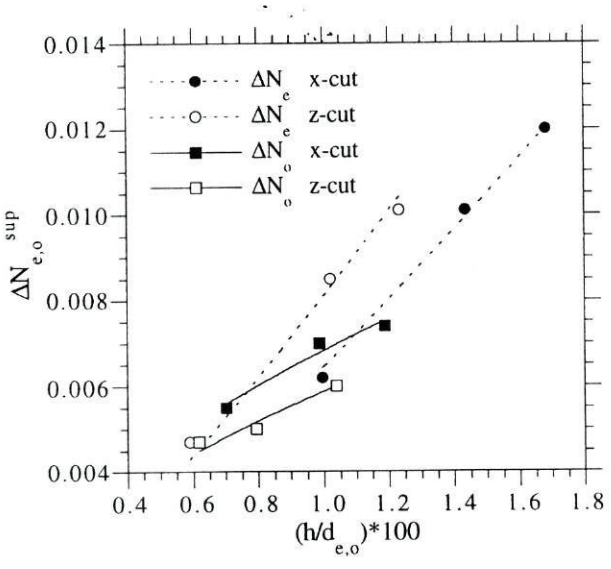


Figura 4.33: Variação do índice à superfície com a espessura do filme de Ti.

4.5.3 - Projecto de guias de onda

Como exemplo de projecto de guias de onda planares, determinou-se os parâmetros de fabricação que conduzem a guias com índices efectivos específicos, para a polarização TE a 633 nm em substratos "x-cut".

A partir da equação (4.39) e dos dados das tabelas 4.18 e 4.19, determinou-se a variação do índice extraordinário à superfície a 633 nm em função da profundidade do perfil de índice, d_e, para 50 e 75 nm de espessura inicial de Ti, representada pelas linhas a cheio na figura 4.34. Seleccionou-se dois pontos, que representam dois guias (G1 e G2) com as profundidades de perfil de índice de refracção e de índice à superfície que se encontram na tabela 4.20. As linhas a tracejado representam a variação da profundidade de corte com o índice à superfície, para os três primeiros modos TE e para um perfil gaussiano, calculada pelo método WKB. Como se pode ver

na figura 4.34, os dois guias escolhidos deverão possuir dois e três modos, respectivamente. Os valores calculados, pelo método WKB, dos índices efectivos dos modos encontram-se na tabela 4.20.

Com o objectivo de testar o método de projecto, foram fabricadas duas amostras com os valores especificados (de ΔN_{sup} e d_e) compatíveis com um certo valor de h. Para a temperatura de difusão de 1050 °C calculou-se os tempos de fabricação de 2.5 e 4 horas para G1 e G2, respectivamente. Os índices efectivos medidos (tabela 4.20) são sistematicamente menores do que os valores previstos devido, provavelmente, a variações na calibração da espessura do filme de titânio; o maior erro absoluto em relação aos valores previstos é de 0.0082.

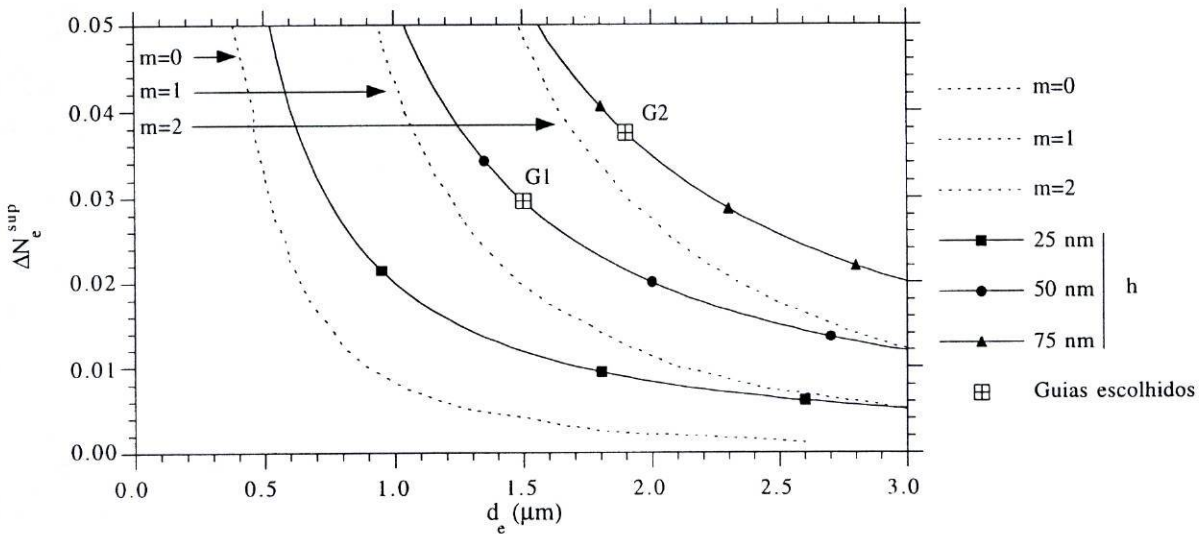


Figura 4.34: Diminuição do índice à superfície com a profundidade de difusão, para vários valores de h e profundidade de corte (para três modos TE) em função do índice à superfície, em "x-cut" a 633 nm.

Guia	Ti (nm)	T,t (°C / h)	d_e (μm)	ΔN_{sup} (Previsto)	Índices previstos	Índices medidos
G1	50	1050 / 2.5	1.5	0.0295	2.2045	2.2026
					2.2177	2.2095
G2	75	1050 / 4.0	1.9	0.0375	2.2035	2.2027
					2.2122	2.2078
					2.2265	2.2199

d_e - profundidade do perfil de índice; T, t - Temperatura e tempo de difusão

Tabela 4.20: Parâmetros de fabricação e índices efectivos extraordinários a 633 nm, medidos e previstos, de dois guias "x-cut", para teste do método de projecto.

Para fabricar guias monomodo seria necessário partir de um filme de titânio com uma espessura inicial menor do que os valores referidos, por exemplo 25 nm, conforme se pode ver na figura 4.34.

Escolhendo uma orientação cristalina e uma polarização particular, é possível, a partir da figura 4.33, estimar a espessura inicial do filme de Ti (pelo menos entre 25 e 100 nm) que conduz a um guia de onda com determinado par de valores ($\Delta N_{e,o}^{sup}$, $d_{e,o}$); os parâmetros de

fabricação poderão, então, ser estimados a partir da figura 4.29, para as temperaturas de 1000, 1050 ou 1100 °C, ou a partir da figura 4.30 para outras temperaturas.

Previsão de perfis de índice a outros comprimentos de onda

A equação (4.33) estabelece que as profundidades dos perfis de concentração e de índice são proporcionais e que a constante de proporcionalidade, $\alpha_{e,o}$, não depende do tempo e da temperatura de difusão, mas apenas do comprimento de onda. Como neste trabalho se estabeleceram relações entre a profundidade do perfil de índice de refracção ($d_{e,o}$) a 633 nm e as condições de fabricação, é possível prever a profundidade do perfil de concentração de Ti (d_a) através da equação referida. A mesma equação permite calcular $d_{e,o}$ para outros comprimentos de onda (para os quais $\alpha_{e,o}$ é conhecido, tabela 4.13). A variação de índice à superfície, para os comprimentos de onda requeridos, pode ser calculada usando a equação (4.34), calculando d_a pelo método indicado e utilizando as tabelas 4.13 e 4.14.

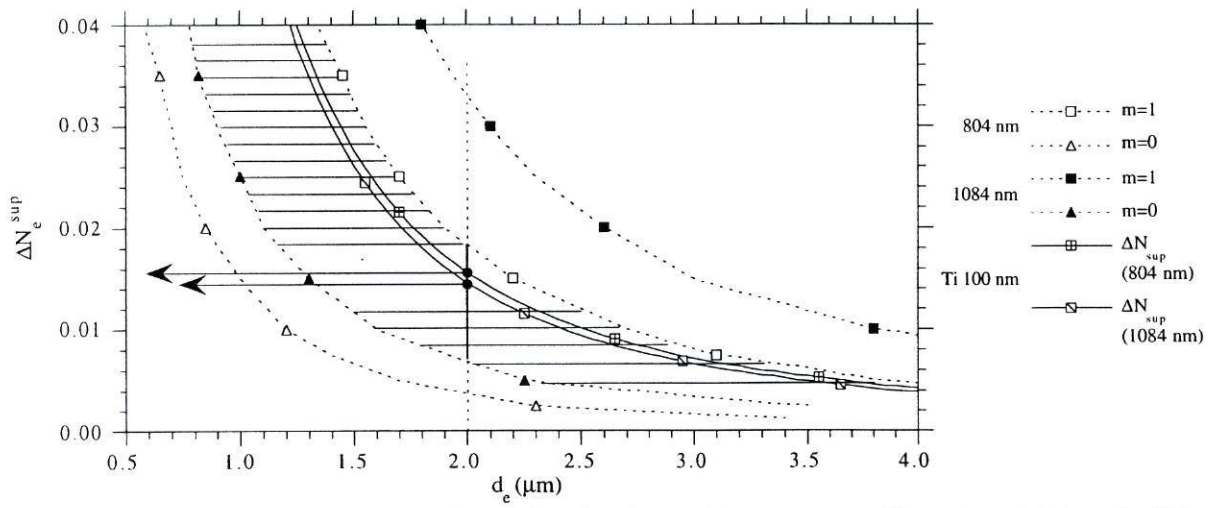


Figura 4.35: Profundidade de corte em função do índice à superfície para um perfil gaussiano (dois modos TE a 804 nm e 1084 nm), em substratos "x-cut", e diminuição do índice à superfície com o aumento da profundidade de difusão para a espessura inicial de 100 nm de Ti e para os dois comprimentos de onda.

O método foi utilizado para estimar os parâmetros de fabricação que conduziriam a um guia planar em substrato "x-cut", monomodo a 804 e 1084 nm para a polarização TE. Calculou-se os gráficos da profundidade de corte em função do índice à superfície para os primeiros dois modos TE nos comprimentos de onda referidos, para um perfil de índice gaussiano, representados pelas curvas a tracejado da figura 4.35. A parte da linha vertical da figura situada no interior da região (representada a tracejado) na qual existem guias monomodo, em ambos os comprimentos de onda, representa guias planares caracterizados por uma profundidade do perfil de índice $d_e = 2.0$ μm. Dado que $\alpha_e \approx 1.2$ é praticamente independente do comprimento de onda, tabela 4.13, a profundidade do perfil de índice, para os comprimentos de onda de 633, 804 e 1084 nm, é $d_e \approx 2.0$ μm.

Escolhendo a temperatura de 1000 °C, é necessária a difusão durante ≈9 h para atingir a

profundidade do perfil de índice de ≈2 μm. Partindo de uma espessura inicial de 100 nm de Ti, calcula-se pela equação (4.34) $\Delta N_s(1084\ nm)=0.0145$ e $\Delta N_s(804\ nm)=0.0155$ (valores das ordenadas das intersecções da linha vertical com as curvas contínuas da figura 4.35). Os pontos marcados nessa figura correspondem a um guia planar monomodo nos dois comprimentos de onda.

Foram fabricados guias de onda em canal em substratos de $LiNbO_3$ dopado com Nd (nos quais se realizaram lasers integrados com características descritas no capítulo 6), tendo-se constatado operação monomodo para valores dos parâmetros de fabricação análogos aos acima estimados.

4.6 - Efeito da difusão superficial de Cr no índice de refracção

Os índices de refracção ordinário e extraordinário de $LiNbO_3$ dopado com iões de Cr foram medidos, com um erro de $\pm 1x10^{-3}$ e a vários comprimentos de onda, em amostras crescidas pela técnica de Czochralski, com a composição de 49.5 mol % de Li_2O, não-dopadas e com as concentrações de Cr^{3+} de $3.8x10^{18}$, $1.9x10^{19}$ e $1.1x10^{20}\ cm^{-3}$ [108]. Para a amostra com a concentração de $3.8x10^{18}\ cm^{-3}$ e para o índice extraordinário os autores ajustaram os valores experimentais a uma equação de Sellmeier [109] com a forma:

$$n_e^2 = 1 + \frac{A_{0,e}}{1-(\lambda_{0,e}^2/\lambda^2)} + \frac{A_{1,e}}{(\lambda_{1,e}^2/\lambda^2)} \qquad (4.41)$$

tendo determinado os parâmetros de ajuste da tabela 4.21.

Os índices de refracção de $LiNbO_3$ não-dopado foram medidos a vários comprimentos de onda em amostras com diferentes concentrações de Li_2O (determinadas com erro <0.2 mol %), tendo sido encontrados os parâmetros de ajuste, que se apresentam na tabela 4.21, a uma equação de Sellmeier com a forma [110]:

$$n_i^2 = 1 + \frac{50+C_{Li}}{100}\frac{A_{0,i}}{1-(\lambda_{0,i}^2/\lambda^2)} + \frac{50-C_{Li}}{100}\frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i}^2/\lambda^2)} \quad , \ i = o, e \qquad (4.42)$$

onde C_{Li} é a concentração de Li_2O em mol %. De acordo com os autores, o desvio absoluto entre a função de ajuste e os pontos medidos é, tipicamente, $\pm 2x10^{-3}$.

	$A_{0,e}$	$A_{1,e}$	$\lambda_{0,e}$ (nm)	$\lambda_{1,e}$ (nm)
$Cr:LiNbO_3$ [108] §	3.416	0.077	177	223
$LiNbO_3$ [110]	3.489	6.004	176.466	223.479

§ - Concentração de Cr: $3.8x10^{18}\ cm^{-3}$

Tabela 4.21: Parâmetros de ajuste das equações de Sellmeier (4.41) e (4.42) aos valores do índice de refracção extraordinário medido em amostras com 49.5 mol % de Li_2O.

Na figura 4.36 representa-se a diferença entre os índices extraordinários de $LiNbO_3$ dopado

com Cr e não-dopado, $\Delta N_e = N_e (Cr:LiNbO_3) - N_e (LiNbO_3)$, entre 400 e 1000 nm. Conclui-se da figura que os iões de Cr poderão ser responsáveis por um aumento de índice inferior a ≈0.001 na região entre 400 e ≈480 nm e por uma diminuição máxima de 0.002 na parte restante do intervalo. Todavia, estas variações de índice são da mesma ordem de grandeza da incerteza dos dados de ambos os trabalhos, pelo que nada se pode concluir acerca das variações de índice introduzidas pelos iões de Cr.

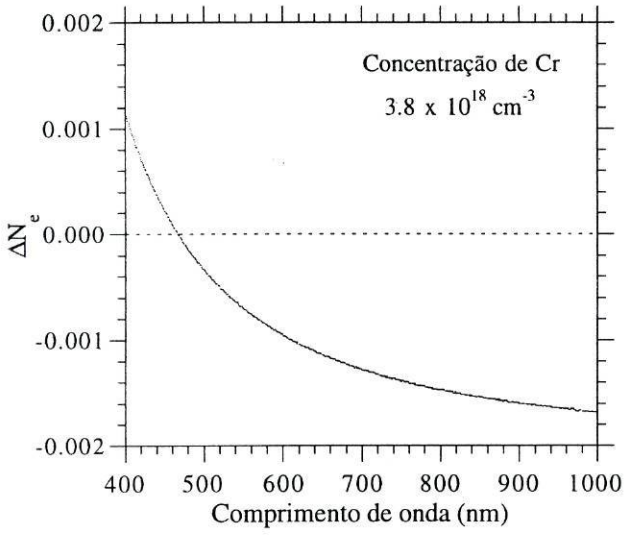


Figura 4.36: Diferença entre os índices extraordinários de $LiNbO_3$ dopado com Cr e não-dopado: $\Delta N_e = N_e (Cr:LiNbO_3) - N_e (LiNbO_3)$.

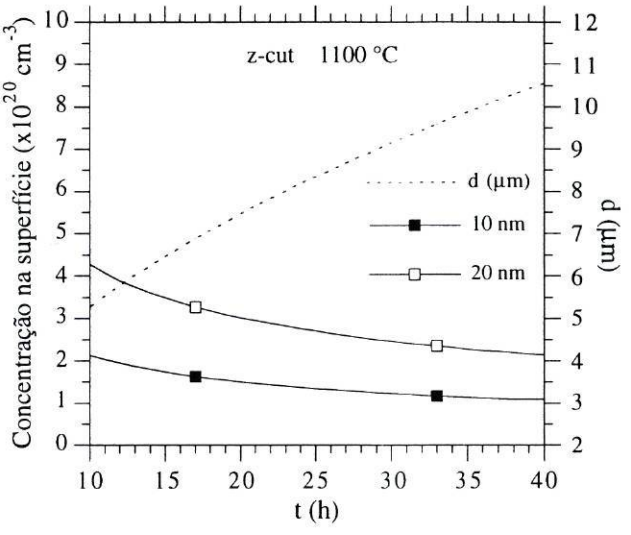


Figura 4.37: Profundidade do perfil de concentração e concentração na superfície a 1100 °C em substrato "z-cut", em função do tempo de difusão.

Um eventual aumento de índice pode ser verificado e quantificado a partir da medição (por acoplamento por prisma) dos índices efectivos dos modos propagados em amostras dopadas superficialmente por difusão térmica de um filme metálico. Assumindo que o aumento de índice extraordinário poderia ser $\approx 10^{-3}$ calculou-se, usando o método WKB e considerando um perfil de índice gaussiano com esse valor na superfície, as profundidades de corte, d_c, dos modos m=0 e m=1 para 488, 633 e 804 nm e ambas as polarizações, em substrato "z-cut", obtendo-se:

$d_c (m=0) = 2.2\ \mu m$, $d_c (m=1) = 5.1\ \mu m$ *a 488 nm*
$d_c (m=0) = 2.8\ \mu m$, $d_c (m=1) = 6.7\ \mu m$ *a 633 nm*
$d_c (m=0) = 3.6\ \mu m$, $d_c (m=1) = 8.6\ \mu m$ *a 804 nm*

A profundidade de difusão deverá ser maior do que 8.6 μm para assegurar a propagação de dois modos a 804 nm; obviamente, a concentração de Cr deverá ser elevada para se obter uma variação de índice à superfície suficiente.

Utilizando a tabela 3.9 e as equações (3.57), (3.59) e (3.60) do capítulo 3, calculou-se as linhas da figura 4.37 que representam a profundidade do perfil de concentração e a concentração na superfície a 1100 °C em substrato "z-cut" ($D = 0.697\ \mu m^2 h^{-1}$), partindo de filmes de Cr com as espessuras de 10 e 20 nm. A partir desta figura obtiveram-se as grandezas características do perfil de concentração de Cr para 36 h de difusão: 10 μm de profundidade e concentração na superfície $\approx 1.2 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ para 10 nm, e $\approx 2.2 \times 10^{20}\ cm^{-3}$ para 20 nm (note-se que a

concentração na superfície é maior do que a concentração das amostras analisadas em [108]). Utilizando estes parâmetros de fabricação, dopou-se duas amostras "z-cut" com Cr (A5 e A6 da tabela 4.22) e efectuou-se o tratamento térmico de uma amostra sem Cr (A9) para verificar a existência de difusão de Li_2O.

Na tabela 4.23 encontra-se os resultados das medições por acoplamento por prisma. Para os comprimentos de onda de 633 e 804 nm, verificou-se que não existem modos propagados nem nas amostras com Cr (A5 e A6), para ambas as polarizações, nem na amostra sem Cr (A9), para a polarização σ. Todavia, nesta última amostra, para a polarização π, observou-se vários modos (próximos de corte) verificando-se, assim, a presença de difusão de Li_2O. Dado que o índice efectivo máximo é $\approx$2.2034 a 633 nm, o índice na superfície deve ser $\approx 10^{-3}$. O facto de, nas amostras com Cr, não se ter observado os modos devidos à difusão de Li_2O deve-se, provavelmente, à absorção causada pela difusão de Cr, particularmente elevada a 633 nm. A 488 nm e para a polarização σ, não se observaram modos nas três amostras; para a polarização π, observou-se vários modos de propagação nas três amostras (também próximos de corte); a disponibilidade de maior potência a 488 nm permite a observação de modos nas amostras dopadas com Cr, apesar da elevada absorção. O índice efectivo máximo de $\approx$2.2578 a 488 nm é compatível com uma variação de índice na superfície de $\approx 10^{-3}$.

Da existência de modos apenas para a polarização π, independentemente da presença de Cr, conclui-se que a difusão de Li_2O não foi totalmente suprimida, impedindo a verificação do aumento de índice devido à dopagem com Cr. Pode-se concluir, no entanto, que o aumento de índice introduzido pelos iões de Cr, se existir, é menor ou igual ao aumento causado pela difusão de Li_2O, $\approx 10^{-3}$, em concordância com os resultados atrás referidos [108, 109] obtidos em cristais dopados homogeneamente.

A comparação dos índices na superfície de guias de onda planares fabricados por permuta de protões em substratos com e sem dopagem com Cr poderá permitir a determinação da variação do índice introduzida por estes iões. Na tabela 4.22 apresenta-se os parâmetros de fabricação e as características ópticas medidas de guias em substratos "z-cut" dopados com Cr (amostras A3 e A4), sem Cr mas sujeitos a tratamento térmico (TT) inicial semelhante (amostras A1 e A2, "x- e z-cut", respectivamente) e em substratos sem tratamento térmico (amostras A7 e A8, "x- e z-cut", respectivamente).

Para as condições de fabricação utilizadas, previu-se os índices na superfície e profundidades que se mostram na tabela 4.22; para as amostras A7 e A8 (substratos não sujeitos a TT) obteve-se valores aproximados aos previstos. As amostras A1 e A2 correspondem a guias fabricados em substratos sujeitos a TT, e onde, portanto, poderá haver difusão de Li_2O; o índice na superfície é $\approx 10^{-3}$ maior do que nas amostras A7 e A8; observação análoga pode ser feita em relação à amostra A3 (dopada com Cr). Na amostra A4 (20 nm de Cr) não foram observados modos devido, provavelmente, à elevada absorção do Cr. Conclui-se que existe difusão de Li_2O nas amostras TT, não sendo possível estabelecer se os iões de Cr introduzem variações de índice

de refracção. Das medições conclui-se, ainda, que é possível fabricar guias de onda por permuta de protões em substratos dopados com Cr (cujos índices serão maiores do que os previstos devido à difusão de Li_2O durante o TT).

Assim, não parece ser possível realizar guias de onda eficientes apenas por difusão de Cr.

Amostras		Tratamento térmico		Permuta de protões		Características medidas nos guias PP a 633 nm			
						ΔN_{sup}		d (μm)	
x-cut	z-cut	Espessura de Cr (nm)	T / t (°C / h)	Inicial (°C / t)	TT (h)	x-cut # (≈0.02)	z-cut # (≈0.01)	x-cut # (≈14.4)	z-cut # (≈13.6)
	A9	-----	1100 / 36	-----	-----	-----	-----	-----	-----
A7	A8	-----	-----	220 / 4	5 (x-cut) 3 (z-cut)	0.0197	0.0105	14.1	13.2
A1	A2	-----	1100 / 36	220 / 4	5 (x-cut) 3 (z-cut)	0.0215	0.0117	14.7	14.2
---	A3	10	1100 / 36	220 / 4	3	-----	0.0120	-----	14.5
---	A4	20	1100 / 36	220 / 4	3	-----	§	-----	§
---	A5	10	1100 / 36	-----	-----	-----	-----	-----	-----
---	A6	20	1100 / 36	-----	-----	-----	-----	-----	-----

T - temperatura, t - tempo, TT - tratamento térmico a 450 °C dos guias fabricados por permuta de protões (PP) ΔN_{sup} - índice na superfície medido nos guias PP, d - profundidade medida dos guias PP, § - não foram observados modos, # - valores previstos a 633 nm a partir dos dados da secção 4.4

Tabela 4.22: Parâmetros de difusão e características ópticas de amostras fabricadas.

	488 nm		633 nm		804 nm	
Polarização →	σ	π	σ	π	σ	π
A5 Cr 10 nm	-----	vários modos $2.2566 < n_{ef} < 2.2577$	-----	-----	-----	-----
A6 Cr 20 nm	-----	vários modos $2.2566 < n_{ef} < 2.2575$	-----	-----	-----	-----
A7 Sem Cr	-----	vários modos $2.2566 < n_{ef} < 2.2578$	-----	vários modos $2.2025 < n_{ef} < 2.2034$	-----	vários modos

Tratamento térmico: 1100 °C / 36 h , $N_{sub,e}$ (633 nm) = 2.2024 , $N_{sub,e}$ (488 nm) = 2.2565

Tabela 4.23: Resultados das medições por acoplamento por prisma.

Cálculo dos índices de refracção

De acordo com um teorema fundamental da teoria de funções de variável complexa, as partes real e imaginária estão relacionadas pela transformação de Hilbert [111]. No caso da função susceptibilidade eléctrica linear, $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)$, a relação, no caso de $\chi(\omega \to \infty) \to 0$, é dada pelas expressões [112]:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} V.P. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2}{\pi} V.P. \int_{0}^{+\infty} \frac{\chi''(\omega')\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (4.43)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} V.P. \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' = \frac{2\omega}{\pi} V.P. \int_{0}^{+\infty} \frac{\chi'(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \qquad (4.44)$$

onde V.P. representa o valor principal de Cauchy (integral calculado ao longo do eixo real, excluindo um semi-círculo, arbitrariamente pequeno, que envolve o ponto singular ω'=ω); as

equações (4.43) e (4.44) são conhecidas por relações de Kramers-Kronig.

Se for conhecida a parte imaginária da susceptibilidade, relacionada com a secção eficaz de absorção, $\sigma_a(\omega)$, pela expressão [113]:

$$\chi''(\omega) = \frac{nc}{\omega}\sigma_a(\omega)N \qquad (4.45)$$

onde N é a densidade de osciladores e n é o índice de refracção do meio, é possível calcular $\chi'(\omega)$ (ou o índice de refracção), por integração numérica da equação (4.43). No entanto, se a secção eficaz de absorção puder ser representada pela sobreposição linear de funções para as quais o integral de (4.43) tem solução, é possível calcular uma expressão analítica para $\chi'(\omega)$. Por exemplo, a secção eficaz de absorção de vidros silicatos dopados com Er foi ajustada pela sobreposição linear de um determinado número de funções Lorentzianas tendo-se determinado uma expressão analítica para $\chi'(\omega)$ [114]. Num outro exemplo, de vidro dopado com iões de Ge e exposto a radiação ultra-violeta, as várias bandas que formam o espectro de absorção foto-induzido foram representadas por funções gaussianas,

$$A_{Mi}\exp\left(-\frac{(\omega-\omega_i)^2}{B_i^2}\right) \qquad (4.46)$$

(onde A_{Mi} é o valor máximo da banda de absorção i, à frequência ω_i e B_i é metade da largura da banda 1/e do valor máximo) para as quais o integral de (4.43) tem solução analítica [115]:

$$\Delta n(\omega) = \frac{c}{\sqrt{\pi}}\sum_i \frac{A_{Mi}B_i}{\omega_i^2-\omega^2} \qquad (4.47)$$

Este modelo foi empregue no cálculo da variação do índice de refracção em função do comprimento de onda e da polarização para $Cr:LiNbO_3$. Aos espectros de absorção (para as polarizações σ e π) de uma amostra dopada com a concentração de 1.3×10^{19} cm^{-3} ajustou-se uma função gaussiana a cada uma das duas bandas de absorção principais ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, com o máximo a ≈485 e ≈657 nm, respectivamente); o valor máximo do desvio quadrático dos ajustes foi de 1.2×10^{-3} m^{-1}.

Na figura 4.38 representa-se ambos os índices de refracção, entre 450 e 800 nm, calculados a partir da equação (4.47) e dos parâmetros de ajuste referidos. A 488 e 804 nm, o aumento de índice é menor que 10^{-4} e que 10^{-5}, respectivamente, valores que são compatíveis com o facto de não ter sido observado aumento de índice devido aos iões de Cr; note-se que a incerteza nas medições por acoplamento por prisma é de 4×10^{-4}. Este comentário é válido também a 633 nm, dado que a variação de índice é maior do que -10^{-4}.

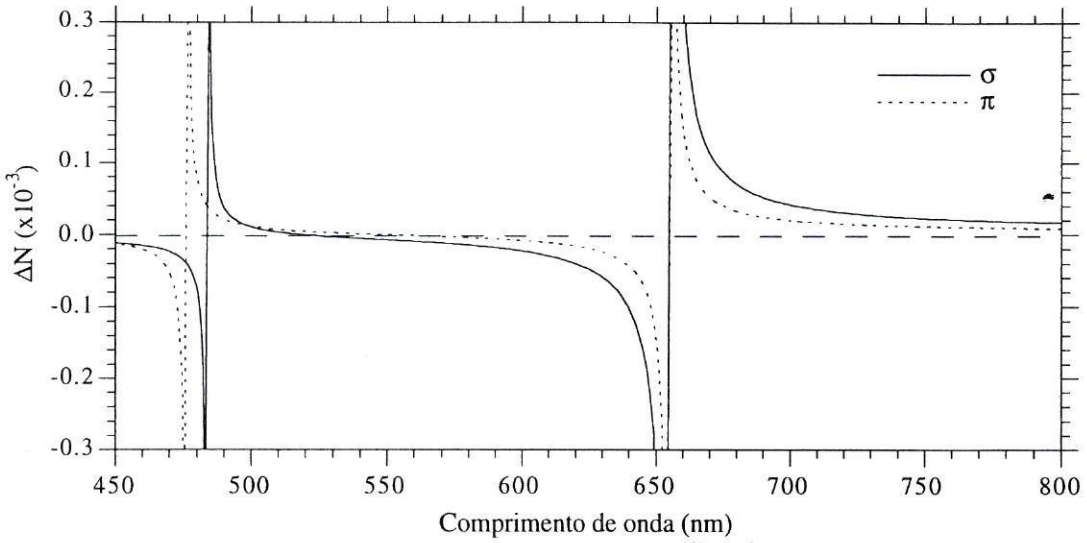


Figura 4.38: Variações do índice de refracção de Cr:LiNbO$_3$ ($1.3x10^{19}$ cm^{-3}) calculadas a partir dos espectros de absorção.

4.7 - Comentários

O objectivo do trabalho apresentado neste capítulo foi desenvolver uma metodologia de projecto conducente à fabricação, em substratos de $LiNbO_3$, de guias de onda monomodo (a um ou vários comprimentos de onda especificados) com as características requeridas à optimização do funcionamento de dispositivos (concretamente, amplificadores ópticos e lasers integrados). Para tal é necessário conhecer as relações entre as características ópticas dos guias de onda e as respectivas condições de fabricação e recorrer a modelos dos processos de dopagem utilizados na formação de guias de onda.

As relações entre as condições de fabricação e as características ópticas de guias de onda planares obtidos pelas técnicas de permuta de protões em ácido benzoico puro (com ou sem tratamento térmico) e de difusão de Ti encontram-se extensivamente documentadas na literatura. Todavia, não foram encontrados trabalhos publicados em que a caracterização dos processos de fabricação dos guias tivesse sido efectuada de modo sistemático, do que resultou a necessidade de combinar a informação proveniente de vários trabalhos. Constatou-se, no entanto, a existência de discrepâncias entre resultados provenientes de diferentes trabalhos (conforme documentado ao longo do capítulo) devidas, por exemplo, a diferentes metodologias experimentais e a calibrações incertas de temperatura e de espessura de filmes finos. Assim, com o objectivo de obter um conjunto de dados consistente, utilizou-se técnicas de caracterização óptica do perfil de índice de refracção (acoplamento por prisma e métodos WKB e IWKB) para estudar séries de amostras fabricadas segundo as técnicas acima referidas, e usando parâmetros de fabricação bem estabelecidos. Tal permitiu a extracção de relações quantitativas entre as características ópticas e os parâmetros de fabricação.

Partindo dos resultados da análise dos perfis de índice de refracção de guias de onda planares, usando modelos empíricos da literatura que relacionam os perfis de índice com os de concentração dos dopantes (responsáveis pela criação dos guias), estabeleceu-se a evolução dos

perfis de concentração com as condições de fabricação (tempos e temperaturas de difusão, e espessuras iniciais de filmes). Recorrendo aos modelos dos processos de difusão discutidos no capítulo 3, tornou-se possível estimar perfis de concentração de dopantes, para outras condições de fabricação; usando os mesmos modelos empíricos da literatura, calculou-se, finalmente, os perfis de índice de refracção para essas condições de fabricação. Daqui resulta a possibilidade de, uma vez especificadas as características ópticas desejadas dos guias, serem determinados os respectivos parâmetros de fabricação.

Esta metodologia de projecto de guias de onda foi testada, em guias de onda planares e em canal, no caso da técnica da permuta de protões com tratamento térmico, e em guias planares, no caso da técnica de difusão de Ti, verificando-se um acordo razoável entre as características previstas e as medidas.

No caso de guias de onda planares realizados por permuta de protões com tratamento térmico, foi demonstrada, de modo sistemático e exaustivo, a aplicabilidade do modelo descrito na secção 4.4 (derivado da literatura, combinando perfis de concentração de protões medidos por SIMS, e a hipótese de proporcionalidade entre o perfil de concentração e o perfil de índice de refracção). Verificou-se que o índice de refracção à superfície determinado experimentalmente diminui com o aumento da duração do tratamento térmico, de acordo com o previsto pelo modelo.

No caso de guias de onda planares fabricados por difusão de Ti, adoptou-se um modelo descrito na literatura para guias realizados em substratos "z-cut", demonstrando-se, exaustiva e sistematicamente, que tal modelo é aplicável não só a guias fabricados nesses substratos, mas também a guias fabricados em substratos "x-cut". Para ambas as polarizações e para as duas orientações cristalinas, verificou-se que o índice de refracção à superfície (determinado experimentalmente) diminui com o aumento do tempo de difusão e aumenta com a espessura inicial do filme superficial de Ti, de acordo com o modelo referido. A caracterização óptica deste tipo de guias, em conjunto com a medição do perfil de concentração de Ti, por SIMS, permitiu confirmar os valores indicados na literatura de grandezas características para substratos "z-cut" e, ainda, determinar os correspondentes valores para substratos "x-cut".

Investigou-se a possibilidade de fabricar guias de onda por difusão superficial de Cr, tendo-se concluido, dos resultados da medição de índices efectivos por acoplamento por prisma, que a alteração de índice deverá ser quando muito, $\approx 10^{-3}$. Partindo dos espectros de absorção e das relações de Kramers-Kronig, estimou-se variações de índice de refracção compatíveis com as medições efectuadas. Assim, não será possível fabricar guias de onda em $LiNbO_3$ por difusão de crómio.

Referências

1 Kaminow I.P., Carruthers J.R., "Optical waveguiding layers in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$", Appl. Phys. Lett., **22**, 326 (1973).

2 De La Rue. R.M., "Proton-exchanged waveguides, non-linear guided-wave optical devices and waveguide lasers in lithium niobate and lithium tantalate", Photon. Optoelec., **1**, 67 (1993).

3 Pun E.Y.B., " Proton exchange technology for integrated optics application", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

4 De La Rue. R.M., Zhou F., Jiang P., Ironside C.N., Han T.P.J., Ferguson A.I., Henderson B., "Active guided wave optical devices in lithium niobate and lithium tantalate", SPIE Integrated Optical Circuits II, **1794**, 318 (1992).

5 Schmidt R.V., Kaminow I.P., "Metal diffused optical waveguides in $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **25**, 458 (1974).

6 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., Khachaturyan O.A., "Ferroelectric Thin-Film Waveguides in Integrated Optics and Optoelectronics", Cambridge International Science Publishing, 1996.

7 Armenise M.N., "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides", IEE Proc. J, **135**, 85 (1988).

8 Lawrence M., "Lithium niobate integrated optics", Rep. Prog. Phys., **56**, 363 (1993).

9 McCaughan L., " Critical materials issues in the performance and manufacturability of $LiNbO_3$ integrated optics", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

10 Jackel J.L., Rice C.E., Veselka J.J., "Proton exchange for high index waveguides in $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **41**, 607 (1982).

11 Clark D.F., Nutt A.C.G., Wong K.K., Laybourn P.J.R., De La Rue R.M., "Characterization of proton-exchanged slab optical waveguides in z-cut $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **54**, 6218 (1983).

12 Kondo Y., Miyaguchi S., Onoe A., Fujii Y., "Quantitatively measured photorefractive sensitivity of proton exchanged lithium niobate, proton exchanged magnesium oxide doped lithium niobate, and ion exchanged potassium titanyl phosphate wavwguides", Appl. Opt., **33**, 3348 (1994).

13 Jackel J.L., Glass A.M., Peterson G.E., Rice C.E., Olson D.H., Veselka J.J., "Damage resistant $LiNbO_3$ waveguides", J Appl. Phys., **55**, 269 (1984).

14 Glass A.M., "The photorefractive effect", Opt. Eng., **17**, 470 (1978).

15 Stegeman G.I., Wright E.M., Finlayson N., Zanoni R., Seaton C.T., "Third order nonlinear integrated optics", J. Ligh. Tech., **6**, 953 (1988).

16 Loni A., "An experimental study of proton exchanged lithium niobate optical waveguides", Tese de Doutoramento, Universidade de Glasgow, 1987.

17 Rice C.E., "The structure and properties of $Li_{1-x}H_xNbO_3$", J. Sol. Stat. Chem., **64**, 188 (1986).

18 Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., "Independent control of index and profiles in proton exchanged lithium niobate guides", Opt. Lett., **8**, 114 (1982).

19 Canali C., Carnera A., Mea G.D., Mazzoldi P., Shukri S.M.A., Nutt A.C.G., De La Rue R.M., "Structural characterization of proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides", J. Appl. Phys., **59**, 2643 (1986).

20 Hou W., Hua W., Zhang Y., Tan H., "Possible mechanism for the increase of extraordinary refractive index in proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett., **27**, 755 (1991).

21 Bortz M.L., Fejer M.M., "Annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Opt. Lett., **16**, 1844 (1991).

22 Savatinova I., Tonchev S., Todorov R., Armenise M.N., Passaro V.M.N., Ziling C.C., "Electro optic effect in proton exchanged $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ waveguides", J. Ligh. Tech., **14**, 403 (1996).

23 Veng T., Skettrup T., Pedersen K., "Second order optical nonlinearities in diluted melt proton exchange waveguides in z-cut $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 2333 (1996).

24 Loni A., Hay G., De La Rue R.M., Winfield J.M., "Proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides: the effects of post exchange annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements, and hydrogen isotopic exchange reactions", J. Ligh. Tech., **7**, 911 (1989).

25 Fujiwara T., Srivastava R., Cao X., Ramaswamy R.V., "Comparison of photorefractive index change in proton exchange and Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguides", Opt. Lett. Lett., **18**, 346 (1993).

26 Cao X.F., Ramaswamy R.V., Srivastava R., "Characterization of annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides for nonlinear frequency conversion", J. Ligh. Tech., **10**, 1302 (1992).

27 Loni A., De La Rue R.M., Zavada J.M., Wilso R.G., Novak S.W., "Direct comparison of hydrogen depth

distributions and refractive index profiles in annealed proton exchanged z-cut $LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett., **27**, 1245 (1991).

28 Wilson R.G., Novak S.W., Zavada J.M., Loni A., De La Rue. R.M., "Secondary ion mass spectrometry depth profiling of proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", J. Appl. Phys., **66**, 6055 (1989).

29 Richter R., Bremer T., Hertel P., Kratzig E., "Refractive index and concentration profiles of proton exchange $LiNbO_3$waveguides", Phys. Stat, Sol. A, **114**, 765 (1989).

30 Korkishko Y.N., Fedorov V.A., "Stuctural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties", IEEE J. Selec. Topics Quantum Electron., **2**, 187 (1996).

31 Savatinova I., Tonchev S., Popov E., Liarokapis E., Raptis C., "Raman scattering of proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", J. Phys. D, **25**, 106 (1992).

32 Savatinova I., Tonchev S., Kuneva M., "Phase transition study of H:$LiNbO_3$ waveguides by Raman spectroscopy", Appl. Phys. A, **56**, 81 (1993).

33 Cabrera J., Olivarest J., Carrascosa M., Rams J., Muller R., Diéguez E., "Hydrogen in lithium niobate", Adv. Phys., **45**, 349 (1996).

34 Loni A., De La Rue R.M., Winfield J.M., "Proton exchanged, lithium niobate planar optical waveguides: chemical and optical properties and room temperature hydrogen isotopic exchange reactions", J. Appl. Phys., **61** 64 (1987).

35 Zavada J.M., Casey H.C., Chen C.H., Loni A., "Correlation of refractive index profiles with substitutional hydrogen concentrations in annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **62**, 2769 (1993).

36 Smith D.S., Riccius H.D., Edwin R.P., "Refractive indices of lithium niobate", Opt. Comm., **17**, 332 (1976).

37 Vohra S.T., Mickelson A.R., "Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed $LiNbO_3$ channel waveguides", J. Appl. Phys., **66**, 5161 (1989).

38 Noda J., "Ti diffused $LiNbO_3$ waveguides and modulators", J. Opt. Commun., **1**, 64 (1980).

39 Bulmer C.H., Burns W.K., "Polarization characteristics of $LiNbO_3$ channel waveguide directional couplers", J. Ligh. Tech., **1**, 227 (1983).

40 Burns W.K., Klein P.H., West J., "Ti diffusion en Ti:$LiNbO_3$ palnar and channel optical waveguides", J. Appl. Phys., **50**, 6175 (1979).

41 Valli M., Fioretti A., Armenise M.N., "Fabrication of good quality Ti:$LiNbO_3$ planar waveguides by diffusion in dry and wet O_2 atmospheres", J. Mod. Phys., **35**, 885 (1988).

42 Caccavale F., Chakraborty, Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G., "Secondary ion mass spectrometry and near field studies of Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides", J. Appl. Phys., **78**, 5345 (1995).

43 Fujiwara T., Sato S., Mori H., "Wavelength dependence of photorefractive effect in Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **54**, 975 (1989).

44 Betts G.E., O'Donnell F.J., Ray K.G. "Effect of annealing on photorefractive damage in titanium indiffused $LiNbO_3$ modulatores", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 211 (1994).

45 Carruthers J.R., Kaminow I.P.,Stulz L.W., "Diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate", Appl. Opt., **13**, 2333 (1974).

46 Forouhar S., Betts G.E., Chang W.S.C., "Effects of water vapor on modes in Ti indiffused $LiNbO_3$ planar waveguides", Appl. Phys. Lett., **45**, 207 (1984).

47 Ahmad M., Chelapathi K., Patro Y.G.K., "Effect of water vapor in a y-cut lithium niobate waveguide", Appl. Opt., **35**, 1489 (1996).

48 Amin J., Hempstead M., Román J.E., Wilkinson J.S., "Tunable coupled cavity waveguide laser at room temperature in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **19**, 1541 (1994).

49 Tien P.K., Ulrich R., Martin R.J., "Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films", Appl. Phys. Lett., **14**, 291 (1969).

50 Harris J.H., Shubert R., Polky J.N., "Beam coupling to films", J. Opt. Soc. Am., **60**, 1007 (1970).

51 Ulrich R., "Theory of the prism film coupler by plane wave analysis", J. Opt. Soc. Am., **60**, 1337 (1970).

52 Tien P.K., Ulrich R.,"Theory of prism film coupler and thin film light guides", J. Opt. Soc. Am., **60**, 1325 (1970).

53 Ulrich R., "Optimum excitation of optical surface waves", J. Opt. Soc. Am., **61**, 1467 (1971).

54 Ulrich R., Torge R., "Measurement of thin film parameters with a prism coupler", Appl. Opt., **12**, 2901 (1973).

55 Mendes S., Li L., Burke J., Saavedra S., "Achromatic prism coupler for planar waveguide", Opt. Comm.,

136, 320 (1997).
56 Ribarsky M.W., "Titanium dioxide (TiO_2) (rutile)", em "Handbook of Optical Constants of Solids", editor Palik E.D., Academic Press, 1985.
57 Bond W.L., "Measurement of refractive indices of several crystals", J. Appl. Phys., **36**, 1674 (1965).
58 Li M.J., "Optical waveguide characterization techniques", em "Introduction to Glass Integrated Optics", editor Najafi S.I., Artech House, 1992.
59 Artunyan E.A., Gabyan S.K., "New method for loss measurements of optical waveguides", Opt. Comm., **57**, 391 (1986).
60 Won Y.H., Jaussaud P.C., Chartier G.H., "Three prism loss measurements of optical waveguides", Appl. Phys. Lett., **37**, 269 (1980).
61 Hunsperger R.G., "Integrated Optics: Theory and Technology ", Springer Verlag, 1984.
62 Okamura Y., Miki A., Yamamoto S., "Observation of wave propagation in integrated optical circuits", Appl. Opt., **25**, 3405 (1986).
63 Puscas N.N., Grobnic D.M., Popescu I.M., Guidi M., Scarano D., Perrone G., Montrosset I., "Characterization of Er^{3+} doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides: losses, absorption spectra and near field measurements", Opt. Eng., **35**, 1311 (1996).
64 Kaminow I.P., Stulz L.W., "Loss in cleaved Ti diffused $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **33**, 62 (1978).
65 Regener R., Sohler W., "Loss in low finesse Ti:$LiNbO_3$ optical waveguide resonators", Appl. Phys. B, **36**, 143 (1985).
66 Tittelbach G., Richter B., Karthe W., "Comparison of three transmission methods for integrated optical waveguide propagation loss measurement", Pure Appl. Opt., **2**, 683 (1993).
67 Yu L.S., Liu Q.Z., Pappert S.A., Yu P.K.L., Lau S.S., "Laser spectral linewidth dependence on waveguide loss measurements using the Fabry-Pérot method", Appl. Phys. Lett., **64**, 536 (1994).
68 Feuchter T., Thirstrup C., "High precision planar waveguide propagation loss measurement technique using a Fabry-Pérot cavity", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 1244 (1994).
69 Brannon P.J., "Improved method of measuring optical waveguide propagation losses", Appl. Opt., **25**, 3596 (1986).
70 Koonin S.E., "Computational Physics", Benjamin/Cummings Pub. Co. Inc., 1986.
71 Baumert J.C., Hoffnagle J.A., "Numerical method for the calculation of mode fields and propagation constants in optical waveguides", J. Ligh. Tech., **4**, 1626 (1986).
72 Marcatili E.A.J., "Dielectric rectangular waveguide and directional coupler for integrated optics", Bell Syst. Tech. J., **48**, 2071 (1969).
73 Adams M.J., "An Introduction to Optical Waveguides", John Wiley, 1981.
74 Chiang K.S., "Dual effective index method for the analysis of rectangular dielectric waveguides", Appl. Opt., **25**, 2169 (1986).
75 Chiang K.S., "Analysis of rectangular dielectric waveguides: effective index method with built in perturbation correction", Electron. Lett., **28**, 388 (1992).
76 Hocker G.B., Burns W.K., "Mode dispersion in diffused channel waveguides by the effective index method", Appl. Opt., **16**, 113 (1977).
77 Velde K.V., Thienpont H., Geen R.V., "Extending the effective index method for arbitrarily shaped inhomogeneous optical waveguides", J. Ligh. Tech., **6**, 1153 (1988).
78 Strake E., Bava G.P., Montrosset I., "Guided modes of Ti:$LiNbO_3$ channel waveguides: a novel quasi analytical technique in comparison with the scalar finite element method", J. Ligh. Tech., **6**, 1126 (1988).
79 McCaughan L., Murphy E.J., "Influence of temperature and initial titanium dimensions od fiber Ti:$LiNbO_3$ waveguide insertion loss at λ=1.3 μm", IEEE J. Quantum Electron., **19**, 131 (1983).
80 Marcuse D., "Optimal electrode design for integrated optics modulators", IEEE J. Quantum Electron., **18**, 807 (1982).
81 Zhu N.H., Zheng X.S., Lin Y.K., Yu X., "Calculation of the field distribution of a Ti:$LiNbO_3$ optical waveguide and its applications", Opt. Quantum Electron., **24**, 737 (1992).
82 Zhu N.H., Lin Y.K., Wu Z., Lin W., "Analytical expressions of the guided mode field distribution: analysis and comparison", IEEE J. Quantum Electron., **28**,1424 (1992).
83 Sharma A., Bindal P., "Analysis of dissused planar and channel waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **29**,150 (1993).
84 Zhu N.H., Wang R.M., "A simple variational analysis of diffused channel waveguides", Opt. Quantum Electron., **25**, 57 (1993).
85 Mitchell A.R., Griffiths D.F., "The Finite Difference Method in Partial Differencial Equations", John

Wiley, 1990.
86 Nishihara H., Haruna M., Suhara T., "Optical Integrated Circuits", McGraw-Hill, 1989.
87 Hutcheson L.D., "Integrated Optical Circuits and Components", Marcel Dekker, 1987.
88 Schweig E., Bridges W.B., "Computer analysis of dielectric waveguides: a finite difference method", IEEE Trans. Micro. Theo. Tech., **32**, 531 (1984).
89 Hartog A.H., Adams M.J., "On the accuracy of the WKB approximation in optical dielectric waveguides", Opt. Quantum Electron, **9**, 223 (1977).
90 Andrade M.A.P.M., "Modelização Computacional de Dispositivos Ópticos Integrados", Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1995.
91 White J.M., Heidrich P.F., "Optical waveguide refractive index profiles determined from measurements of mode indices: a simple analysis", Appl. Opt., **15**, 151 (1976).
92 Finak J., Jerominek H., Opilski Z., Wojtala K., "Planar diffusion glass waveguides obtained by immersing in molten KNO_3", Optica Applicata, **12**, 11 (1982).
93 Mathey P., Jullien P., "Numerical analysis of a WKB inverse method in view of index profile reconstruction in diffused waveguides", Opt. Comm., **122**, 127 (1996).
94 Conwell E.M., "Modes in optical waveguides formed by diffusion", Appl. Phys. Lett., **23**, 328 (1973)
95 Chiang K.S., "Construction of refractive index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes", J. Ligh. Tech., **3**, 385 (1985).
96 Gonnela F., Quaranta A., "On de recovery of refractive index profiles of ion exchanged glass waveguides", Pure Appl. Opt., **2**, 405 (1993).
97 Charczenko W., Januar I., Mickelson A., "Modeling of proton exchanged and annealed channel waveguides and directional couplers", J. Appl. Phys., **73**, 3139 (1993).
98 Vohra S.T., Mickelson A.R., "The effects of finite melt volume on proton exchanged lithium niobate", J. Ligh. Tech., **6**, 1848 (1988).
99 Nikolopoulos J., Yip G.L., "Theoretical modeling and characterization of annealed proton exchanged planar waveguides in z-cut $LiNbO_3$", J. Ligh. Tech., **9**, 864 (1991).
100 Howerton M.M., Burns W.K., Skeath P.R., Greenblatt A.S., "Dependence of refractive index on hydrogen concentration in proton exchanged $LiNbO_3$", IEEE J.Quantum Electron., **27**, 593 (1991).
101 Fontaine M., Delâge A., Landheer D., "Modeling of titanium diffusion into $LiNbO_3$ using a depth dependent diffusion coefficient", J. Appl. Phys., **60**, 2343 (1986).
102 Nunes F.D., Andrade J.S., Filho J.M., "A mathematical model for Ti diffusion in $LiNbO_3$", J. Phys. Condens. Matter., **6**, 4076 (1994).
103 Filho H., Zilio S., Nunes F., "Modelling Ti in diffusion in $LiNbO_3$", J. Phys. Condens. Matter., **9**, 357 (1997).
104 Sjoberg A., Arvidsson G., Lipovskii A.A., "Characterization of waveguides fabricated by titanium diffusion in magnesium doped lithium niobate", J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 285 (1988).
105 Fouchet S., Carenco A., Daguet C., Guglielmi R., Riviere L., "Wavelength dispersion of Ti induced refractive index change in $LiNbO_3$ as a function of diffusion parameters", J. Ligh. Tech., **5**, 700 (1987).
106 Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J., "Domain inversion effects in Ti:$LiNbO_3$ integrated optical devices", Appl. Phys. Lett., **46**, 933 (1985).
107 Bulmer C.H., "Characteristics of Ti indiffused waveguides in MgO doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **20**, 902 (1984).
108 Chah K., Aillerie M., Fontana M., Malovichko G., Betzler K., Kokanyan, "Influence of chromium doping on the electro optic properties of lithium niobate", Opt. Comm., **136**, 231 (1997).
109 DiDomenico M., Wemple S., "Oxygen octahedra ferroelectrics I. Theory of electrooptical and nonlinear optical effects", J. Appl. Phys., **40**, 720 (1969).
110 Schlarb U., Betzler K., "Refractive indices of lithium niobate as a function of wavelength and composition", J. Appl. Phys., **73**, 3472 (1993).
111 Morse P.M., Feshbach H., "Methods of Theoretical Physics", McGraw-Hill, 1953.
112 Yariv A., "Quantum Electronics", John Wiley, 1988.
113 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.
114 Desurvire E., "Study of the complex atomic susceptibility of erbium doped fiber amplifiers", J. Light. Tech., **8**, 1517 (1990).
115 Dong L., archambault J., Reekie L., Russel P.S.J., Payne D.N., "Photoinduced absorption change in germanosilicate preforms: evidence for the color center model of photosensitivity", Appl. Opt., **34**, 3436 (1995).

5

Espectroscopia de $LiNbO_3$ dopado

São apresentados valores de grandezas espectroscópicas medidos e calculados para $LiNbO_3$ dopado com terras-raras ou metais de transição, tais como das secções eficazes de emissão e de absorção, do tempo de vida de fluorescência e dos níveis de energia. Quando possível, é feita a comparação com os resultados publicados na literatura. É ainda apresentada, de forma breve a teoria utilizada na interpretação dos resultados experimentais.

5.1 - Introdução

Para optimizar lasers e amplificadores ópticos integrados é necessário conhecer as propriedades espectroscópicas dos iões activos no cristal hospedeiro. Grandezas tais como a secção eficaz de absorção no comprimento de onda de bombagem óptica, a secção eficaz de emissão no comprimento de onda de emissão laser ou de amplificação óptica e o tempo de vida radiativo, devem ser conhecidas para que seja possível quantificar parâmetros do projecto desses dispositivos. É ainda necessário conhecer os níveis de energia do meio activo, para que se possa decidir qual o tipo de modelo a adoptar num determinado sistema material, e quais as aproximações que podem ser feitas. A medição do espectro de absorção e o conhecimento dos níveis de energia permitem determinar os comprimentos de onda de bombagem possíveis e úteis. A partir dos espectros de fluorescência pode-se estimar quais os comprimentos de onda a que o sistema, eventualmente, emitirá radiação laser, e quais as bandas espectrais úteis para amplificação óptica de sinais.

Foram considerados cristais de $LiNbO_3$ dopados com os elementos activos Nd, Er, Yb e Cr. As medições foram realizadas em cristais dopados homogeneamente e também em guias de onda, dopados homogeneamente ou por difusão de um filme superficial. Sempre que possível, foram efectuadas medições em cristais com diferentes concentrações do elemento activo. Foram medidas as secções eficazes de absorção, para ambas as polarizações, o tempo de vida de fluorescência em função da temperatura e os espectros de fluorescência polarizados.

Utilizando o resultado da medição das secções eficazes de absorção e os valores das energias dos sub-níveis de Stark publicados, calculou-se a secção eficaz de emissão polarizada, usando a teoria de McCumber ou as relações de Fuchtbauer-Ladenburg. A aplicação da teoria de Judd e Ofelt a este conjunto de valores permitiu, ainda, calcular os coeficientes de Judd-Ofelt e a probabilidade de transição radiativa.

5.2 - Propriedades ópticas de $LiNbO_3$ dopado com terras-raras

Dada a configuração electrónica dos átomos de terras-raras, as propriedades espectroscópicas dos respectivos iões, quando usados como dopantes de cristais ou de vidros, não dependem grandemente da natureza do hospedeiro. Assim, os modelos apresentados podem ser aplicados para simular o comportamento espectroscópico num grande número de matrizes.

A configuração electrónica da generalidade dos iões das terras-raras trivalentes é [Xe] $4f^{N-1}$ $5s^2$ $5p^6$, onde [Xe] representa a configuração electrónica do xenon e N é um inteiro menor ou igual a 14 [1, 2]. Os espectros ópticos devidos a estes iões resultam de transições electrónicas entre sub-níveis de energia da camada 4f. Sendo esta camada interna às camadas 5s e 5p, os respectivos sub-níveis são pouco afectados por campos externos. É esta característica das terras-raras que é responsável pelas estreitas bandas de absorção e de fluorescência que os materiais com elas dopados apresentam, bem como pelas propriedades espectroscópicas não dependerem fortemente da estrutura do hospedeiro [1], contrariamente ao caso dos metais de transição [3].

Num átomo com vários electrões, o momento angular total $\vec{J}$ é dado pela soma vectorial do momento angular $\left(\vec{L}=\sum\vec{l}_i\right)$ com o momento de spin ($\vec{S}=\sum\vec{s}_i$), regra de Russel-Saunders. Note-se que, para um conjunto de valores de J, L, e S, há 2J+1 estados quânticos, que se dizem degenerados e se denotam por ${}^{2S+1}L_J$, onde 2S+1 é o número de configurações de spin possíveis. Desta maneira, vários estados quânticos correspondem ao mesmo nível de energia, determinado pelo número quântico principal. Esta degenerescência é levantada pelo efeito de três perturbações fracas: interacção electrostática ou de Coulomb, acoplamento spin-órbita e interacção com o campo eléctrico da matriz hospedeira, conhecida por efeito de Stark. Enquanto as duas primeiras perturbações são inerentes ao átomo livre, a última depende do meio hospedeiro. Na presença de um campo magnético, ocorre um levantamento adicional de degenerescência devido ao efeito de Zeeman [4].

Para a configuração electrónica f^N, os estados de energia do átomo livre podem ser escritos como uma combinação linear de estados de Russel-Saunders, designados por $\left|f^N\gamma SLJ\right\rangle$, onde γ é um número quântico introduzido para distinguir estados com valores de S e L idênticos. O efeito das perturbações citadas é calculado usando teorias de campo cristalino e teoria das perturbações, determinando-se os estados perturbados $|\psi_p>$ e os valores próprios da energia. A estrutura dos níveis de energia das terras-raras considerando estes efeitos foi descrita em [5].

5.2.1 - Teoria de Judd-Ofelt

Para lá do conhecimento dos valores da energia dos níveis, é necessário determinar-se as probabilidades de transições entre pares de níveis. Considere-se, em primeira aproximação, as transições dos tipos dipolar eléctrica (de) e magnética (dm). A probabilidade de emissão radiativa devida a cada uma destas transições calcula-se a partir dos elementos da matriz correspondente à acção do operador Hamiltoniano entre os estados inicial e final.

No caso de transições do tipo dipolar eléctrica este cálculo é complexo, tendo sido apresentada uma solução analítica aproximada por Judd [6] e Ofelt [7]. Estes autores mostraram que a força do oscilador, S_{de}, para uma transição dipolar eléctrica entre os estados inicial $|\psi_i\rangle$ e final $|\psi_f\rangle$, caracterizados pelo conjunto de números quânticos $^{2S+1}L_J$ e $^{2S'+1}L'_{J'}$, é dada por:

$$S_{de} = \frac{1}{e^2}\left|\left\langle \psi_f \left| \mathrm{H}_{de} \right| \psi_i \right\rangle\right|^2 = \sum_{k=2,4,6} \Omega_k \left|\left\langle f^N \gamma S\ L'\ J' \left| U^{(k)} \right| f^N \gamma S L J \right\rangle\right|^2 \qquad (5.1)$$

onde H_{de} é o hamiltoniano para uma transição dipolar eléctrica, os coeficientes Ω_k são os parâmetros de Judd-Ofelt (relacionados com o efeito do campo eléctrico criado pela rede cristalina, com as funções de onda electrónicas e com a separação energética dos níveis) e $U^{(k)}$ são os elementos do tensor reduzido relacionado com a aproximação do acoplamento intermédio [8, 9].

Os elementos $U^{(k)}$ do tensor reduzido são independentes da rede cristalina hospedeira, tendo sido calculados para várias terras-raras [10, 11, 12, 13]. Os parâmetros de Judd-Ofelt são calculados através do sistema de equações que resulta da comparação entre a força do oscilador calculada teoricamente e determinada experimentalmente. Estes coeficientes reflectem a influência da rede cristalina na probabilidade de uma transição 4f → 4f. Alguns autores utilizam os parâmetros de intensidade τ_k, relacionados com os parâmetros de Judd-Ofelt [14]:

$$\tau_k = \frac{8\pi^2 m_e c \chi}{3hn^2}\Omega_k \qquad (5.2)$$

onde m_e é a massa do electrão, c é a velocidade da luz.

A probabilidade de uma transição dipolar eléctrica $A^{de}_{S'L'J',SLJ}$, correspondente à emissão espontânea entre os estados (S'L'J') e (SLJ), é dada por [15]:

$$A^{de}_{S'L'J',SLJ} = \frac{64\pi^4 e^2 n}{3h\langle\lambda\rangle^3}\frac{\chi_{de}}{2J'+1}S_{de} \qquad (5.3)$$

onde n é o índice de refracção do hospedeiro para o comprimento de onda médio da transição, $\langle\lambda\rangle$, e e é a carga eléctrica do electrão. O factor $\chi_{de} = (E_{Loc}/E)^2$ é referido como a correcção do campo local e representa o aumento do campo eléctrico na proximidade dos iões; apesar de não existir uma expressão geral para χ_{de}, é habitual utilizar-se a seguinte expressão, válida apenas em casos em que exista elevada simetria local [16, 18]:

$$\chi_{de} = \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 \qquad (5.4)$$

Para transições do tipo dipolar magnética a força do oscilador, S_{dm}, é dada por [17]:

$$S_{dm} = \frac{e\hbar}{2m_e c}\left|\left\langle f^N \gamma S\ L'\ J' \left| \hat{L} + 2\hat{S} \right| f^N \gamma S L J \right\rangle\right|^2 \qquad (5.5)$$

onde $\hat{L}+2\hat{S}$ é o operador dipolar magnético. A probabilidade de transição respectiva, $A^{dm}_{S'L'J',SLJ}$, tem a forma [18]:

$$A^{dm}_{S'L'J',SLJ} = \frac{64\pi}{3\langle\lambda\rangle^3}\frac{\chi_{dm}}{2J'+1}S_{dm} \tag{5.6}$$

onde:

$$\chi_{dm} = n^3 \tag{5.7}$$

Na generalidade dos cristais, as probabilidades de transições dipolares magnéticas e quadrupolares eléctricas são muito menores que as respeitantes a transições dipolares eléctricas, pelo que se considera que a força total do oscilador, S, é $S \approx S_{de}$.

A força do oscilador, correspondente a transições eléctricas dipolares entre o estado fundamental e um estado excitado pode ser determinada a partir da medida do espectro de absorção pela expressão seguinte [19]:

$$S_{\exp} = \frac{3hcn}{8\pi^3 e^2\langle\lambda\rangle}\frac{2J+1}{\chi_{de}}\int_{banda}\sigma_a(\lambda)d\lambda \tag{5.8}$$

onde J é o momento angular do estado fundamental e $\sigma_a(\lambda)$ é a secção eficaz de absorção, definida por:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{\rho} \tag{5.9}$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e ρ é a concentração do elemento activo. Identificando S_{exp} com S_{de} da equação (5.3), obtem-se uma relação entre o integral da secção eficaz de absorção e a probabilidade de emissão espontânea:

$$A^{de}_{S'L'J',SLJ} = \left(\frac{2J+1}{2J'+1}\right)\frac{8\pi n^2}{\langle\lambda\rangle^4}\int_{banda}\sigma_a(\lambda)d\lambda \tag{5.10}$$

Para a transição entre um estado excitado e o estado fundamental pode-se escrever uma relação análoga a (5.8), substituindo J por J' e $\sigma_a(\lambda)$ por $\sigma_e(\lambda)$. Substituindo esse valor de S_{exp} na equação (5.3), a probabilidade de emissão espontânea será dada por:

$$A^{de}_{S'L'J',SLJ} = \frac{8\pi n^2}{\langle\lambda\rangle^4}\int_{banda}\sigma_e(\lambda)d\lambda \tag{5.11}$$

onde $\sigma_e(\lambda)$ é a secção eficaz de emissão.

Para uma transição espontânea a partir do nível excitado (S'L'J'), define-se tempo de vida radiativo desse nível da seguinte maneira:

$$\frac{1}{\tau^{rad}_{S'L'J'}} = A^{rad}_{total} = \sum_{SLJ}A^{de}_{S'L'J',SLJ} \tag{5.12}$$

onde A_{total}^{rad} é a soma das probabilidades de todas as transições radiativas possíveis a partir do nível (S'L'J'). A probabilidade relativa da transição espontânea (S'L'J') → (SLJ) é dada por:

$$\beta_{S'L'J',SLJ} = \frac{A^{de}_{S'L'J',SLJ}}{\sum_{SLJ} A^{de}_{S'L'J',SLJ}} \tag{5.13}$$

O tempo de vida radiativo $\tau_{S'L'J',SLJ}$ associado a essa transição particular é definido por:

$$\tau_{S'L'J',SLJ} = \beta_{S'L'J',SLJ}\tau^{rad}_{S'L'J'} = \frac{1}{A^{de}_{S'L'J',SLJ}} \tag{5.14}$$

5.2.1.1 - Relação de Fuchtbauer-Lademburg

As equações (5.10) e (5.11) podem ser escritas com a seguinte forma:

$$\int_{banda} \sigma_a(\lambda)d\lambda = \frac{g_1}{g_2}\frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau} \tag{5.15}$$

$$\int_{banda} \sigma_e(\lambda)d\lambda = \frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau} \tag{5.16}$$

onde $\tau=\tau_{S'L'J',SLJ}$, $g_1 = J+1/2$ e $g_2 = J'+1/2$ são as degenerescências dos estados final e inicial, respectivamente. Os integrais das expressões anteriores podem ser reescritos com a seguinte forma:

$$\sigma^{max}_{a,e}\int_{banda}\frac{\sigma_{a,e}(\lambda)}{\sigma^{max}_{a,e}}d\lambda = \sigma^{max}_{a,e}\int_{banda}\frac{I_{a,e}(\lambda)}{I^{max}_{a,e}}d\lambda = \sigma^{max}_{a,e}.\Delta\lambda^{Ef}_{a,e} \tag{5.17}$$

onde $\sigma^{max}_{a,e}$ é o valor máximo da secção eficaz de absorção ou de emissão, $I_{a,e}(\lambda)$ é o espectro de absorção ou fluorescência cujo valor máximo é $I^{max}_{a,e}$, e $\Delta\lambda^{Ef}_{a,e}$ define a largura efectiva dos espectros de absorção ou fluorescência. Substituindo o resultado anterior nas equações (5.15) e (5.16), pode-se concluir que as secções eficazes de absorção e de emissão são dadas por:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{g_2}{g_1}\frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau\Delta\lambda^{Ef}_a}\frac{I_a(\lambda)}{I^{max}_a} \tag{5.18}$$

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau\Delta\lambda^{Ef}_e}\frac{I_e(\lambda)}{I^{max}_e} \tag{5.19}$$

resultando directamente nas relações de Fuchtbauer-Lademburg [20], que podem também ser deduzidas a partir dos coeficientes de Einstein A e B [18].

$$\sigma^{max}_a = \frac{g_2}{g_1}\frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau\Delta\lambda^{Ef}_a} \tag{5.20}$$

$$\sigma_e^{max} = \frac{\langle\lambda\rangle^4}{8\pi n^2 c\tau\Delta\lambda_e^{Ef}} \tag{5.21}$$

Utilizando os coeficientes de Einstein A e B e assumindo que o comprimento de onda médio <λ> é o mesmo para a emissão e para a absorção, pode-se mostrar que as secções eficazes de emissão e de absorção são proporcionais. Para um sistema com vários níveis, tal pode ser expresso por [18]:

$$\sigma_a(\lambda) = \frac{g_2}{g_1}\sigma_e(\lambda) \tag{5.22}$$

facto que não é verificado experimentalmente em alguns materiais, tais como vidros dopados com iões de Er [18].

Note-se que as relações de Fuchtbauer-Lademburg, bem como as expressões derivadas na teoria de Judd-Ofelt, são válidas apenas quando as populações dos sub-níveis de Stark são aproximadamente iguais e a correcção do campo local é idêntica para ambos os níveis [18]. A primeira condição é satisfeita quando a largura dos níveis é da ordem de k_BT, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura ($k_BT \approx 200\ cm^{-1}$, à temperatura ambiente).

5.2.1.2. - Efeitos de anisotropia

As equações (5.3) e (5.8) permitem calcular a probabilidade de transição e a força do oscilador, respectivamente, quando a terra-rara está inserida num material isotrópico. Se o hospedeiro for um meio anisotrópico, o espectro de absorção e a susceptibilidade dependem da polarização do campo electromagnético e essas equações têm de ser generalizadas. No caso de um cristal uniaxial, como o $LiNbO_3$, deve-se considerar duas polarizações, perpendicular (σ) e paralela (π) ao eixo óptico do cristal; a probabilidade de transição e a força do oscilador são dadas pelas seguintes expressões [21, 22], para transições dipolares eléctricas entre um nível excitado (S'L'J') e o nível fundamental (SLJ):

$$A^{de}_{S'L'J',SLJ} = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\langle\lambda\rangle^3}\left(n_\sigma^2\chi_\sigma + n_\pi^2\chi_\pi\right)S_{de} \tag{5.23}$$

$$S_{exp} = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\rho e^2\langle\lambda\rangle}\frac{\Gamma_\pi + 2\Gamma_\sigma}{\chi_\pi + 2\chi_\sigma} \tag{5.24}$$

onde ρ é a concentração do elemento activo e $\Gamma_{\sigma,\pi}$ e $\chi_{\sigma,\pi}$ são dados por:

$$\Gamma_{\sigma,\pi} = \int_{banda} \alpha_{\sigma,\pi}(\lambda)d\lambda \tag{5.25}$$

$$\chi_{\sigma,\pi} = \frac{\left(n_{\sigma,\pi}^2 + 2\right)^2}{9n_{\sigma,\pi}} \tag{5.26}$$

onde $\alpha_{\sigma,\pi}(\lambda)$ é o espectro de absorção e $n_{\sigma,\pi}$ são os índices de refracção ordinário e extraordinário para o comprimento de onda médio $\langle\lambda\rangle$ da transição.

5.2.2 - Teoria de McCumber

Uma relação entre as secções eficazes de emissão e de absorção mais geral que a expressão (5.22) foi utilizada inicialmente por McCumber [23] na descrição de propriedades de "masers ópticos", tendo sido aplicada posteriormente por vários autores à caracterização espectroscópica de sistemas laser [24, 25, 26, 27]:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda)\exp\left[\frac{c}{k_B T}\left(\frac{h\varepsilon}{c} - \frac{h}{\lambda}\right)\right] \tag{5.27}$$

Esta expressão é uma generalização (cuja demonstração pode ser encontrada em [28]) das relações de Einstein, transformando-se em (5.22) se as larguras dos espectros de absorção e de emissão forem menores que $k_B T$ [23]. Esta relação é válida se, dentro de cada nível, o tempo necessário para que a população se distribua pelos sub-níveis de Stark, de acordo com a lei de Boltzmann, for pequeno comparado com o tempo de vida do nível [18]. A grandeza $h\varepsilon$ é a energia necessária para excitar um ião do estado fundamental para um estado excitado, mantendo a temperatura da rede cristalina constante. Se a população dos níveis for grande, $h\varepsilon$ é dado por [23]:

$$h\varepsilon = F(N_2 + 1, N_1; T) - F(N_2, N_1 + 1; T) \tag{5.28}$$

onde N_1 e N_2 são as populações do estado fundamental e do estado excitado, respectivamente, e $F(N_1,N_2,T)$ é a energia livre do sistema definida por [23]:

$$F(N_1, N_2; T) = -k_B T \ln\left[trN_{12}\left[\exp(-H/k_B T)\right]\right]$$

onde o traço é calculado em relação a todos os estados do hamiltoniano da transição, H, com populações N_{12}. De modo alternativo equivalente, a grandeza $h\varepsilon$ pode ser escrita como [28]:

$$h\varepsilon = -k_B T \ln\left(\frac{N_2}{N_1}\right) \tag{5.29}$$

A população total de cada nível é a soma das populações dos sub-níveis de Stark:

$$N_i = \sum_{j=1}^{g_i} N_{ij} = N_{i1}\sum_{j=1}^{g_i}\exp\left(-\frac{E_{ij} - E_{i1}}{k_B T}\right), \qquad i = 1,2 \tag{5.30}$$

onde N_{ij} e E_{ij} são, respectivamente, a população e a energia de cada sub-nível de Stark, de acordo com a figura 5.1. A relação entre as populações dos sub-níveis de mais baixa energia dos dois

níveis é dada por [29]:

$$\frac{N_{21}}{N_{11}} = \exp\left(-\frac{E_{21}-E_{11}}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right) \qquad (5.31)$$

onde ΔE_{21} é a energia de separação. Substituindo (5.31) em (5.30) e estas em (5.29) [18]:
3

$$h\varepsilon = -k_B T.\ln\left\{\exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right) * \left[1+\sum_{l=2}^{g_2}\exp\left(-\frac{\delta E_{2l}}{k_B T}\right)\right] * \left[1+\sum_{k=2}^{g_1}\exp\left(-\frac{\delta E_{2k}}{k_B T}\right)\right]^{-1}\right\} \qquad (5.32)$$

onde δE_{1k} e δE_{2k} são as energias dos sub-níveis em relação ao sub-nível de mais baixa energia, para cada nível. A equação anterior permite calcular a energia livre, hε, a partir da estrutura dos sub-níveis de Stark. Assim, se for conhecida uma das secções eficazes, pode-se calcular a outra usando a equação (5.27).

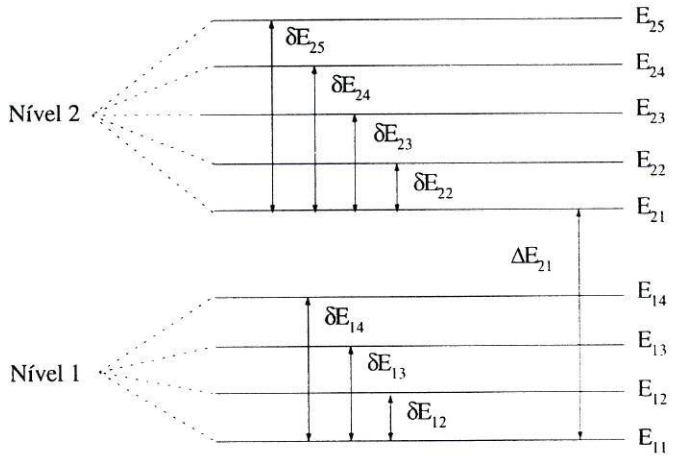


Figura 5.1: Esquema de uma estrutura de sub-níveis de Stark.

Se a estrutura de sub-níveis não for conhecida, é possível calcular hε, de modo aproximado, se se assumir que esses sub-níveis estão igualmente separados por uma energia média, δE_1 ou δE_2, para cada nível em causa. Nesse caso tem-se que as grandezas δE_{1k} e δE_{21} serão dadas por:

$$\delta E_{im} = (m-1)\delta E_i \ , \qquad \text{i=1,2 ; m=k,l} \qquad (5.33)$$

Usando as expressões anteriores e a igualdade:

$$1+q+q^2+\ldots+q^n = \frac{1-q^{n+1}}{1-q} \qquad (5.34)$$

a equação (5.32) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$h\varepsilon \approx -k_B T.\ln\left\{\exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{k_B T}\right)\frac{1-\exp\left(-\frac{\delta E_1}{k_B T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\delta E_2}{k_B T}\right)}.\frac{1-\exp\left(-g_2\frac{\delta E_2}{k_B T}\right)}{1-\exp\left(-g_1\frac{\delta E_1}{k_B T}\right)}\right\} \qquad (5.35)$$

Assim, só é necessário conhecer ΔE_{21}, δE_1 e δE_2, os quais se podem determinar a partir dos espectros de emissão e de absorção [30].

A equação (5.27) prevê um comprimento de onda com o valor:

$$\lambda^* = c/\varepsilon \qquad (5.36)$$

para o qual as secções eficazes de emissão e de absorção são iguais.

A equação (5.27) permite, a partir da medição da secção eficaz de absorção, calcular a secção eficaz de emissão, que pode ser determinada directamente através da medição da intensidade absoluta da fluorescência usando uma esfera integradora [31, 32, 33] ou, em fibra óptica, através da medição do ganho [34].

5.2.3 - Transições assistidas por fonões

Verifica-se experimentalmente que só é possível observar fluorescência (e, portanto, existirem transições radiativas) quando a separação entre níveis é superior a $\approx 1000\ cm^{-1}$ [2, 18]; para valores inferiores, a probabilidade de transições não-radiativas, por emissão de um ou mais fonões é superior à probabilidade de decaimento por transições radiativas. Se a probabilidade total de transição não-radiativa for muito maior que a probabilidade total de transição radiativa, não será observada fluorescência.

Sendo A_{ij}^{R} e A_{ij}^{NR} as probabilidades de transição radiativa e não-radiativa, respectivamente, entre os níveis de energia i e j, o tempo de vida do nível i é dado por:

$$(\tau_i)^{-1} = \sum_j \left(A_{ij}^R + A_{ij}^{NR}\right) \qquad (5.37)$$

A eficiência quântica da transição é definida pela seguinte relação:

$$\eta_{ij} = A_{ij}^R\left(\sum_j \left(A_{ij}^R + A_{ij}^{NR}\right)\right)^{-1} \qquad (5.38)$$

A análise de processos de decaimento não-radiativo por emissão de fonões é complexa; no entanto, é possível deduzir a dependência da probabilidade de transição da temperatura e da energia de separação dos níveis [35].

O número de fonões necessários para conservar a energia num processo de decaimento não-radiativo entre os níveis i e j com energias E_i e E_j, respectivamente, é dado por:

$$p = \frac{E_i - E_j}{\hbar\omega} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \tag{5.39}$$

onde ΔE é a separação de energia dos níveis e $\hbar\omega$ é a energia dos fonões. Usando a teoria das perturbações, a probabilidade de criação de p fonões num dado modo é calculada pela acção repetida do operador criação de fonões a^+_ω sobre os estados próprios |n> [1]:

$$A_{ij}^{NR}(T) = \left|\left\langle n+p\left|a_\omega^+ a_\omega^+ \ldots a_\omega^+\right|n\right\rangle\right|^2 \tag{5.40}$$

Pode-se mostrar [1] que a dependência na temperatura da probabilidade de decaimento não-radiativo tem a forma:

$$A_{ij}^{NR}(T) = A_{ij}^{NR}(0)[n(T)+1]^p \tag{5.41}$$

onde $A_{ij}^{NR}(0)$ é a probabilidade de decaimento não-radiativo à temperatura zero e n(T) é a população média do modo, dada pela estatística de Bose-Einstein:

$$n(T) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^{-1} \tag{5.42}$$

Para a convergência da expansão usada na teoria de perturbações, utilizada para descrever as transições não-radiativas, é necessário que a seguinte relação seja satisfeita [1]:

$$\frac{A_{ij}^{NR}(0,p)}{A_{ij}^{NR}(0,p-1)} = \varepsilon << 1 \tag{5.43}$$

onde ε é uma constante fenomenológica que depende do hospedeiro. A probabilidade de transição não-radiativa correspondente ao decaimento de p fonões diminui, então, de acordo com ε^p [1]. Usando este resultado e as equações (5.39) e (5.41), a probabilidade de transição não-radiativa pode ser escrita na forma [18, 36]:

$$A_{ij}^{NR}(T) = C\exp(-\alpha\Delta E)[n(T)+1]^p \tag{5.44}$$

onde $\alpha = -\log\varepsilon.(\hbar\omega)^{-1}$ e C é uma constante que depende do hospedeiro. A probabilidade de decaimento a T=0 tem, então, a forma:

$$A_{ij}^{NR}(0) = C\exp(-\alpha\Delta E) \tag{5.45}$$

As constantes C e α podem ser determinadas estudando a variação de $A_{ij}^{NR}(T)$ com a energia de separação entre níveis, usando um mesmo hospedeiro dopado com diferentes iões activos, a temperatura constante.

5.3 - Espectroscopia de cristais dopados com Cr

As propriedades espectroscópicas de iões de metais de transição, tais como Cr^{3+}, são devidas a transições entre níveis de energia da camada $3d^3$. Os níveis de energia dos iões livres dependem da interacção de Coulomb entre electrões da camada externa, podendo os elementos do Hamiltoniano ser expressos em função dos parâmetros de Slater [3], F_0, F_2, F_4, ..., ou em função dos parâmetros de Racah, A, B, C, ..., que são uma combinação linear dos primeiros [3], e caracterizam a intensidade da interacção entre electrões. Estes parâmetros podem ser determinados empiricamente, de maneira aproximada, a partir dos espectros de absorção e de emissão [37]. Para electrões da camada $3d^3$ de iões Cr^{3+}, a relação entre os parâmetros de Racah B e C é C/B≈4.5 [38].

Quando os iões são inseridos numa rede cristalina, a interacção com o campo eléctrico existente origina um levantamento da degenerescência dos níveis de energia, do qual resultam diversos sub-níveis. Sendo a camada $3d^3$ externa, a energia destes sub-níveis depende do tipo de rede cristalina. A sua variação relativa pode ser representada em função do tipo de rede num diagrama de Tanabe-Sugano [39], que consiste no gráfico dos valores próprios da energia do Hamiltoniano da perturbação induzida pela rede em função do parâmetro Dq (definido em [3] ou [37]) que é uma medida da intensidade do campo cristalino. Nestes diagramas é usual normalizar a energia e o parâmetro Dq em relação ao parâmetro B de Racah. Na figura 5.2 apresenta-se este diagrama para a camada $3d^3$ de iões Cr^{3+}, assumindo C/B = 4.5 [38]. Na tabela 5.1 resume-se os valores publicados de Dq, B e C para $LiNbO_3$ dopado com iões Cr^{3+} e Mg^{2+} [40, 41].

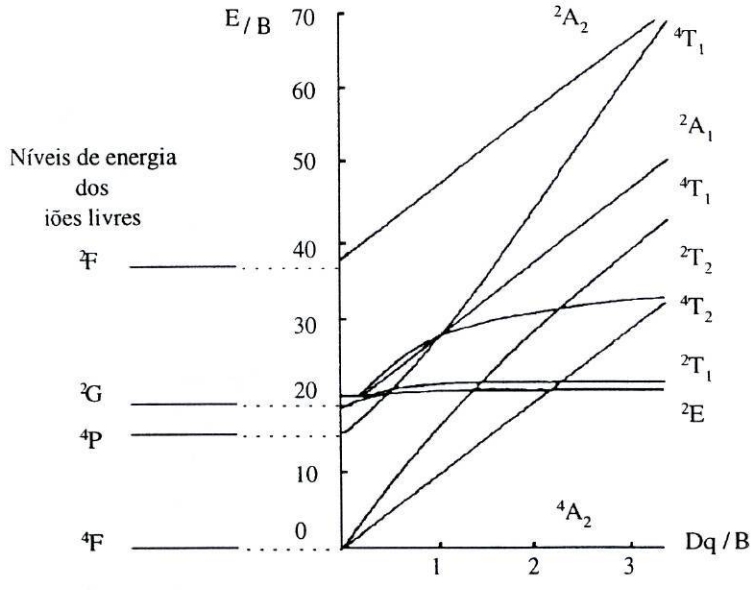


Figura 5.2: Diagrama de Tanabe-Sugano para iões Cr^{3+} em $LiNbO_3$ assumindo C/B = 4.5 [38].

Para esta camada, e do ponto de vista do estudo de transições ópticas, é necessário considerar apenas os níveis de energia dos iões livres ^4F, ^4P e ^2G. O primeiro destes níveis é o estado fundamental dos iões livres que dá origem, por acção da rede cristalina, ao sub-nível $^4A_2$ e

a dois sub-níveis excitados $^4T_2$ e $^4T_1$. O nível ^4P não é separado pela rede cristalina, transformando-se no estado $^4T_1$. O último nível, ^2G, separa-se nos quatro sub-níveis ^2E, $^2T_1$, $^2T_2$ e $^2A_1$, por ordem crescente de energia.

Referência	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})
Ref. 6 de [40]	1530	482	3150
Ref. 7 de [40]	1532	550	2910
[40]	1532	554	3224
[41]	1530	550	2900
[40] (Cr:Mg)	1370	507	3300

Tabela 5.1: Valores de Dq B e C para $LiNbO_3$ dopado com iões Cr^{3+} e Mg^{2+} [40, 41]

Em geral, os cristais dopados com iões Cr^{3+} possuem bandas de absorção intensas na região visível do espectro, devidas às transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(^4F)$. As transições $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ e $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ dão origem a bandas de absorção estreitas, por vezes sobrepostas à banda de absorção devida à transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$.

O espectro de fluorescência depende do valor da razão Dq/B. Para cristais de Al_2O_3 (safira) Dq/B = 2.8 e então, como se pode ver na figura 5.2, o nível ^2E está situado abaixo do nível $^4T_2$. Nesta situação, o espectro de fluorescência apresenta bandas relativamente estreitas (linhas "R") devidas à transição $^2E \rightarrow {}^4A_2$. Por outro lado, para meios em que o valor de Dq/B é menor do que 2.0, tais como alguns vidros silicatos, os níveis referidos estão invertidos, sendo então o espectro de fluorescência constituido por uma banda larga situada entre 700 e 1000 nm, aproximadamente, originada pela transição $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

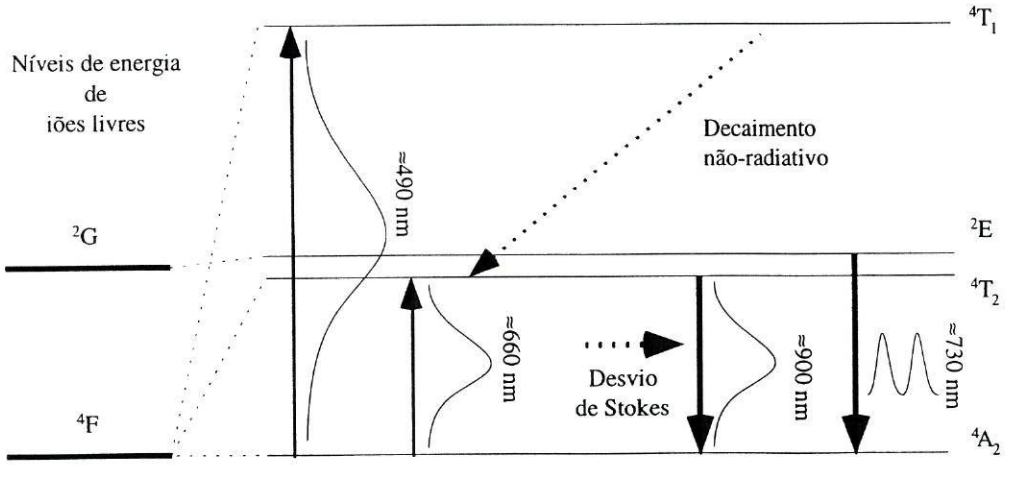


Figura 5.3: Estrutura simplificada de níveis para $Cr:LiNbO_3$.

Para campos cristalinos caracterizados por valores de Dq/B intermédios, o espectro de fluorescência é caracterizado pela banda larga a que se sobrepõem as linhas "R", na região dos comprimentos de onda mais baixos. Tal é o caso de cristais como o $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$ (GSGG) e o $LiNbo_3$, nos quais os níveis ^2E e $^4T_2$ são quase-degenerados. As linhas "R" são visíveis, em geral, a baixas temperaturas (o espectro de fluorescência de $Cr:LiNbO_3$ à temperatura de 10 K é

apresentado em [42]), estando, à temperatura ambiente, encobertas pelas partes laterais da banda $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, pois a largura desta banda é devida ao acoplamento entre electrões e fonões, característico da transição a partir do nível $^4T_2$. Este acoplamento é, ainda, reponsável pelo desvio de Stokes entre a absorção e a emissão (aproximadamente 4630 cm^{-1} [42]). Assim, no caso do $LiNbO_3$, o espectro de fluorescência é composto por linhas "R" situadas , aprôximadamente, a 730 nm [43] e uma banda larga com o máximo a 900 nm. Um esquema simplificado da estrutura de níveis de iões Cr^{3+} em $LiNbO_3$ está representado na figura 5.3.

Codopagem de $LiNbO_3$ com Cr e Nd

A banda de absorção mais utilizada para bombear opticamente iões Nd^{3+}, cujo máximo se situa a ≈810 nm (correspondente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$), tem a largura a meia altura de alguns nanometros; para excitação por lasers semicondutores, tal implica uma tolerância apertada na selecção do comprimento de onda de emissão. Embora existam lasers semicondutores a emitir nesta região espectral, com potências da ordem das centenas de miliwatt e com boa qualidade óptica, a especificação de um determinado comprimento de onda torna estes dispositivos dispendiosos.

Um processo que facilita a escolha da fonte de bombagem dos iões Nd^{3+} consiste em codopar o material hospedeiro com iões Cr^{3+}; a excitação dos iões Nd^{3+} é feita por transferência de energia do estado $^4T_2$ dos iões Cr^{3+}. Não é necessário utilizar lasers semicondutores a emitir a um comprimento de onda específico, uma vez que os iões Cr^{3+} absorvem radiação em duas bandas largas. Este processo foi quantificado em vidros silicatos [44] e em $LiNbO_3$ [45]; para que seja eficiente, o tempo que demora a transferência de energia deve ser menor do que o tempo de vida no nível $^4F_{3/2}$ dos iões Nd^{3+} . Em cristais como YAG e Al_2O_3, em que o valor de Dq/B é maior do que 2.0, o nível ^2E situa-se abaixo do nível $^4T_2$ e, sendo o primeiro um nível metaestável, a transferência de energia é lenta e o processo pouco eficiente [45]. Por outro lado, em $LiNbO_3$, os níveis ^2E e $^4T_2$ são praticamente degenerados e, o tempo de vida de $^4T_2$ muito menor que o do nível $^4F_{3/2}$ dos iões Nd^{3+}, é possível, em princípio, ter-se uma transferência eficiente de energia. O tempo de transferência foi medido em [45], tendo sido obtido o valor de 4.7 μs, que é menor do que o tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ dos iões Nd^{3+} (≈100 μs).

5.4 - Procedimentos experimentais

São apresentados, nesta secção, os processos experimentais utilizados na medição das grandezas espectroscópicas referidas acima.

Tempo de vida e espectro da fluorescência

O processo de medição do espectro de fluorescência usado neste trabalho consistiu, de acordo com as figura 5.4 e 5.5, na excitação do material a estudar com um feixe laser, de comprimento de onda ajustado a uma banda de absorção do material, e consequente detecção da

radiação incoerente emitida pela amostra com um analisador de espectros ópticos.

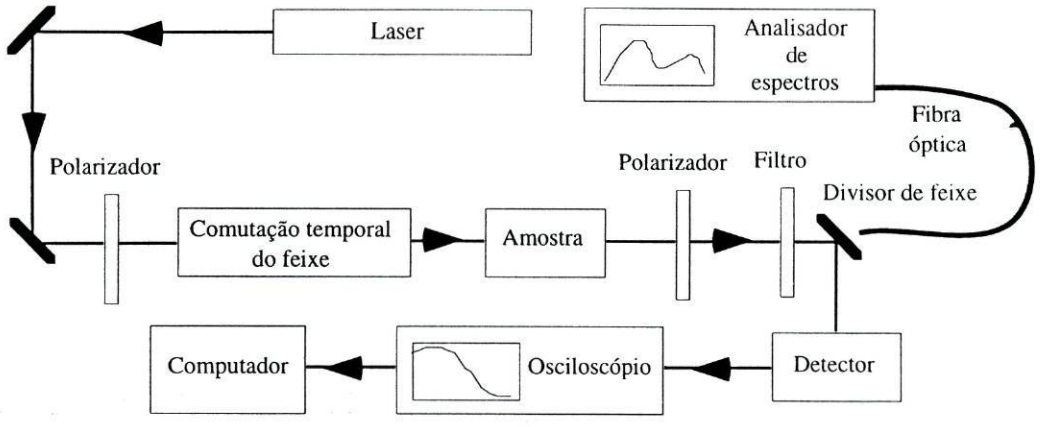


Figura 5.4: Montagem utilizada na medição do espectro de fluorescência e do tempo de vida.

Parte da radiação emitida é colectada por uma lente e injectada numa fibra óptica de 400 μm de diâmetro, ligada ao analisador de espectros. A radiação excitadora não absorvida pela amostra é bloqueada por um filtro cromático (de vidro dopado ou de interferência) ou por um polarizador a 90° realtivamente à polarização do feixe laser. Sempre que possível, utilizou-se como fonte excitadora um laser de árgon a emitir várias linhas visíveis, o que permitiu adquirir as bandas de fluorescência de interesse, situadas nas regiões do visível e do infra-vermelho próximo. No caso de amostras dopadas homogeneamente, a fluorescência é colectada com uma lente maximizando o acoplamento. Para amostras com guias de onda, utilizou-se um sistema microposicionador de precisão que permite vários graus de liberdade, esquema da figura 5.5.

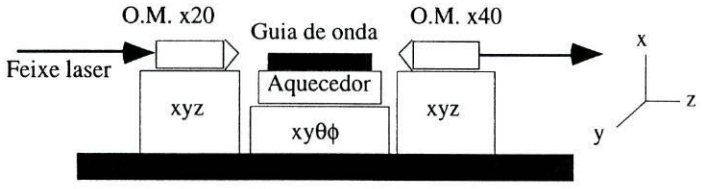


Figura 5.5: Sistema de microposicionamento de precisão para medições em guias de onda.

A medição do tempo de vida da fluorescência baseia-se na excitação da amostra com impulsos de duração inferior ao tempo a medir, e posterior medição da intensidade da fluorescência em função do tempo com um fotodetector rápido e um osciloscópio. Os impulsos de excitação óptica devem possuir um tempo de corte pequeno quando comparado com os tempos de vida a medir. Para os produzir a partir de lasers a emitir em contínuo, foram utilizados dois tipos de montagem. Tempos de vida superiores a alguns microsegundos podem ser medidos com a montagem esquematizada na figura 5.6 que recorre a um interruptor mecânico ("chopper"), permitindo obter impulsos com tempos de corte da ordem do 100 ns (medidos entre as intensidades nula e máxima). A optimização do tempo de corte do feixe consiste em ajustar o plano da lâmina ao plano focal da objectiva de microscópio, que deverá ter uma abertura numérica tão grande quanto possível. Para tempos de vida inferiores a 100 ns, os impulsos

foram produzidos com uma célula acusto-óptica; com esta montagem consegue-se tempos de corte da ordem de alguns nanosegundos. Para a medição do tempo de vida em função da temperatura (em amostras dopadas homogeneamente e em amostras com guias de onda) recorre-se a um aquecedor e a azoto líquido.

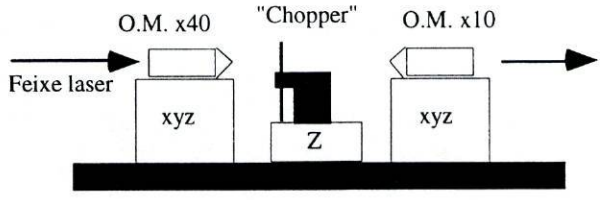


Figura 5.6: Comutação temporal do feixe com um "chopper".

Para detectar o decaimento da intensidade da fluorescência utiliza-se detectores de Si ou InGaAs, com tempo de resposta adequado, dependendo do espectro da fluorescência, com amplificação óptica (fotodíodos de avalanche) e eléctrica. Os sinais são visualizados num osciloscópio e adquiridos por um sistema automático, para posterior tratamento numérico.

Se a fluorescência for devida ao decaimento a partir de um só estado excitado para o estado fundamental, a intensidade decai exponencialmente com constante de tempo τ, tempo de vida da transição. Quando os impulsos excitadores dão origem a transições de vários estados excitados para o estado fundamental, as bandas de fluorescência respectivas são separadas espacialmente por uma rede de difracção antes da fotodetecção.

Secção eficaz de absorção

O espectro de absorção de amostras dopadas homogeneamente foi medido com um espectrofotómetro (Perkin-Elmer, modelo Lambda 9), de feixe duplo polarizado. Os espectros foram adquiridos com uma resolução de 1 nm, tomando-se a média de dez medições. Sempre que a orientação das amostras o permitiu, foram medidos os espectros para as polarizações paralela (π) e perpendicular (σ) ao eixo óptico do $LiNbO_3$. Num dos feixes foi colocada a amostra dopada e no outro uma amostra não dopada com a mesma orientação da primeira, eliminando-se os efeitos das reflexões de Fresnel e das suas variações cromática e com a polarização.

A secção eficaz de absorção é calculada da expressão:

$$\sigma(\lambda) = \alpha(\lambda)(L\rho)^{-1} \tag{5.46}$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção da amostra, L a espessura e ρ a concentração dos iões dopantes.

Probabilidade de transição radiativa

A probabilidade de transição radiativa entre dois níveis de um determinado ião activo inserido num cristal de $LiNbO_3$ é calculada, segundo a teoria de Judd-Ofelt, pela equação (5.23)

onde S_{de} é dado pela equação (5.1). Para efectuar este cálculo é necessário conhecer os valores dos elementos do tensor reduzido $U^{(k)}$ para a transição radiativa em causa, e os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_k, característicos do hospedeiro. Os elementos $U^{(k)}$ podem ser encontrados na literatura citada na secção 5.2, para a terra-rara em questão; os parâmetros de Judd-Ofelt devem ser determinados experimentalmente.

Medindo o espectro de absorção, característico da transição do estado fundamental para um determinado estado excitado, e calculando o respectivo integral de acordo com a equação (5.25), a equação (5.24) permite calcular a força do oscilador. Igualando o segundo membro da equação (5.1) ao valor assim obtido, obtem-se um sistema de equações que permite calcular os parâmetros de Judd-Ofelt, minimizando o desvio quadrático médio (DQM) definido por:

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NB}\left(S_i^{exp} - S_i^{teo}\right)^2}{NB - NP}} \qquad (5.47)$$

onde S_i^{exp} é a força do oscilador medida, S_i^{teo} a força do oscilador dada pela equação (5.1), NB é o número de bandas medidas e NP o número de parâmetros livres.

O comprimento de onda médio da transição $<\lambda>$ nas equações (5.23) e (5.24) pode ser considerado, por exemplo, como sendo a mediana ou o valor médio da transição, tendo o segundo processo de cálculo conduzido sistematicamente a um menor desvio quadrático médio. Assim sendo, $<\lambda>$ é calculado da seguinte maneira:

$$<\lambda> = \frac{\int_{banda} \lambda \alpha_{\sigma,\pi}(\lambda) d\lambda}{\Gamma_{\sigma,\pi}} \qquad (5.48)$$

onde $\Gamma_{\sigma,\pi}$ é o integral do espectro de absorção, definido pela equação (5.25), e $\alpha_{\sigma,\pi}$ é o coeficiente de absorção.

5.5 - Resultados experimentais

Recorrendo às técnicas experimentais descritas, foram obtidas secções eficazes, tempos de vida e coeficientes de Judd-Ofelt para $LiNbO_3$ dopado com neodímio, érbio, itérbio e crómio, e em Cr:LiSAF, a partir de medições sobre amostras dopadas homogeneamente e, em alguns casos, sobre guias de onda dopados.

5.5.1 - Nd:$LiNbO_3$

A estrutura, parcial e simplificada, de níveis de energia de iões Nd^{3+} em $LiNbO_3$ está esquematizada na figura 5.7, salientando-se algumas das transições mais importantes, e o respectivo comprimento de onda aproximado. Na tabela 5.2 apresenta-se o valor da energia de cada nível de Stark, para níveis de energia que correspondem a absorção a partir do estado fundamental, $^4I_{9/2}$, na região do visível e do infra-vermelho próximo.

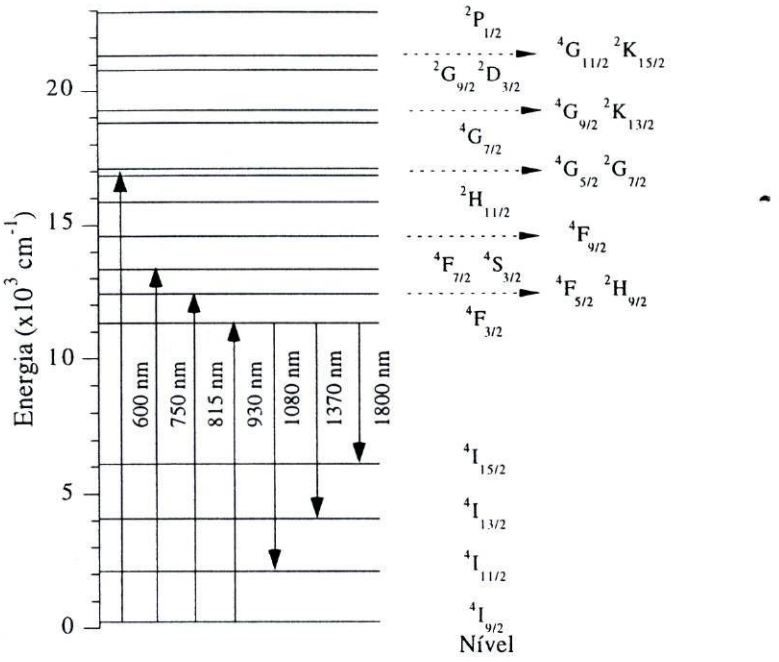


Figura 5.7: Estrutura de níveis de energia de Nd:$LiNbO_3$ [46].

Secções eficazes de absorção e de emissão

Foi medida a secção eficaz de absorção, a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$, para ambas as polarizações, numa amostra de 12.3 mm de espessura, dopada com 1.0×10^{19} cm^{-3}. As figuras 5.8 a 5.12 mostram os resultados obtidos na região do visível e infra-vermelho próximo.

Nível	Energia (cm^{-1})
$^4I_{9/2}$	0, 156, 170, 440, 486
$^4I_{11/2}$	1987, 2033, 2107, 2190, 2228, 2263
$^4I_{13/2}$	3918, 3973, 4035, 4118, 4140, 4184, 4211
$^4I_{15/2}$	5777, 5916, 6005, 6087, 6105, 6217, 6290, 6449
$^4F_{3/2}$	11253, 11416
$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$	12133, 12290, 12367, 12406, 12448, 12460, 12571, 12693
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	13199, 13236, 13293, 13389, 13438, 13477
$^4F_{9/2}$	14499, 14570, 14615, 14663, 14683
$^2H_{11/2}$	15760, 15813, 15880, 15898, 15923, 15944
$^4G_{5/2}$	16763, 16856, 16910
$^2G_{7/2}$	16953, 17069, 17139, 17183
$^4G_{7/2}$	18732, 18795, 17841, 18855
$^4G_{9/2}$, $^2K_{13/2}$	19144, 19181, 19244, 19259, 19340
$^2G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$	20682, 20764, 20799, 20868, 20938
$^4G_{11/2}$ $^2K_{15/2}$	20680, 20762, 20805, 20870, 20900, 20940, 20970, 21022, 21100, 21220, 21372, 21633, 21694, 21755, 21950
$^2P_{1/2}$	22923

Tabela 5.2: Níveis de energia de Nd:$LiNbO_3$ [22, 46].

A partir da secção eficaz de absorção da transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, figura 5.12, calculou-se a secção eficaz de emissão para a transição inversa, aplicando a teoria de McCumber, resumida na

secção 5.2; os espectros obtidos estão representados na figura 5.13, para ambas as polarizações. A secção eficaz de emissão tem os valores máximos de 4.8×10^{-20} cm^2 e 3.7×10^{-20} cm^2 a 902 nm para as polarizações σ e π, respectivamente. De notar que, para comprimentos de onda superiores a ≈935 nm, os resultados calculados não são de confiança, pois a secção eficaz de emissão é obtida (por multiplicação por uma função exponencial) a partir da secção eficaz de absorção que, nessa região, é medida com uma relação sinal-ruído pequena. Na figura 5.13 mostra-se conjuntamente, para a polarização σ, a secção eficaz de emissão e o espectro de fluorescência da mesma amostra em que foi medida a secção eficaz de absorção, quando excitada por um laser Ti:Al_2O_3 a emitir a 815 nm. Como se pode observar, a discrepância entre as duas curvas é maior para comprimentos de onda superiores a ≈910 nm.

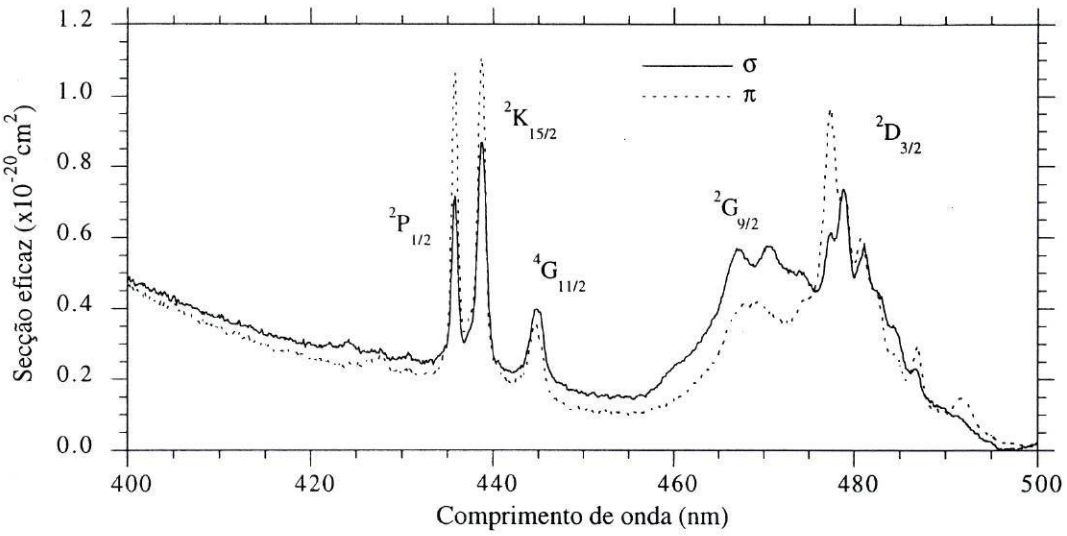


Figura 5.8: Secção eficaz de absorção. Transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2K_{15/2}$, $^2G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$.

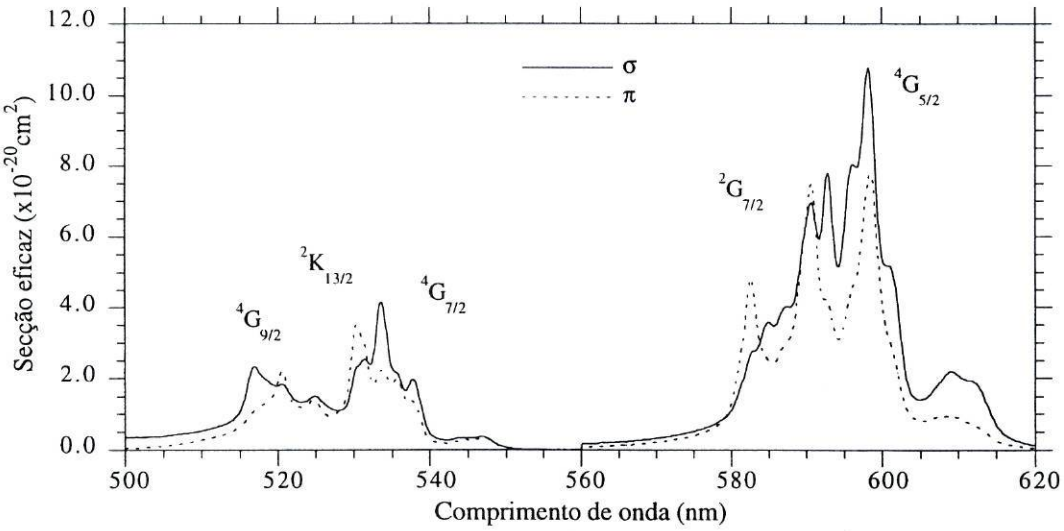


Figura 5.9: Secção eficaz de absorção. Transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$.

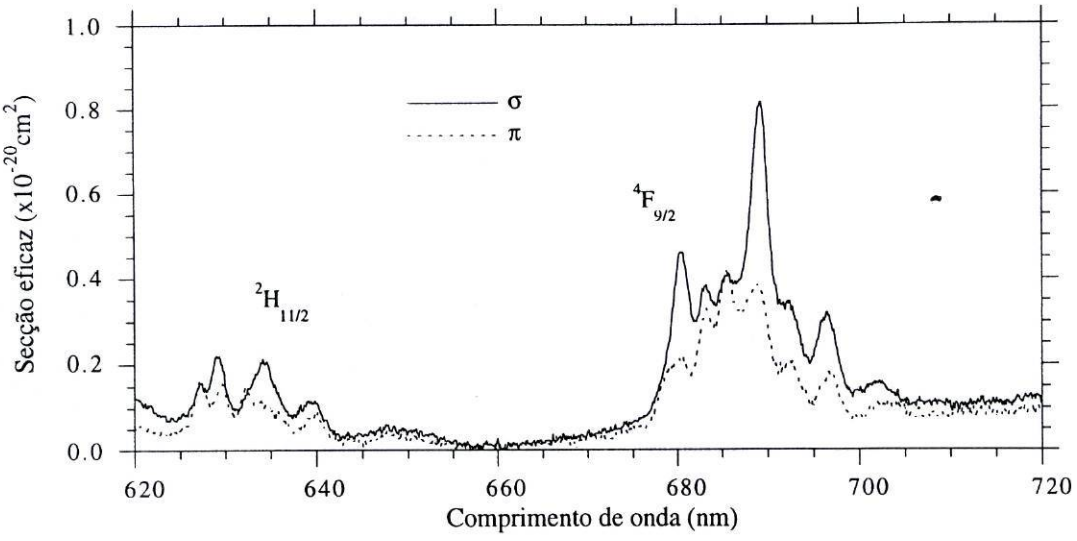


Figura 5.10: Secção eficaz de absorção. Transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}, {}^4F_{9/2}$.

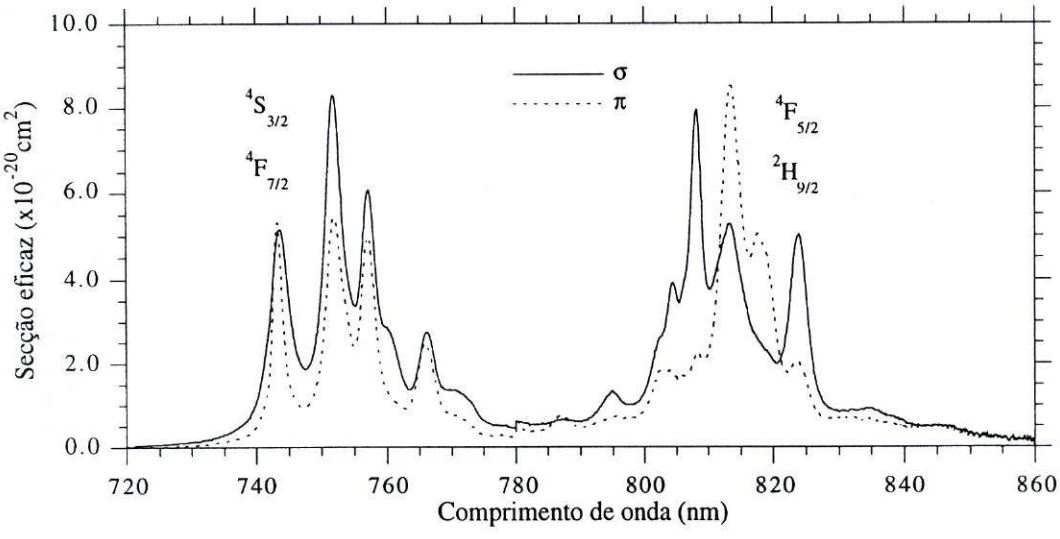


Figura 5.11: Secção eficaz de absorção. Transições $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}, {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$.

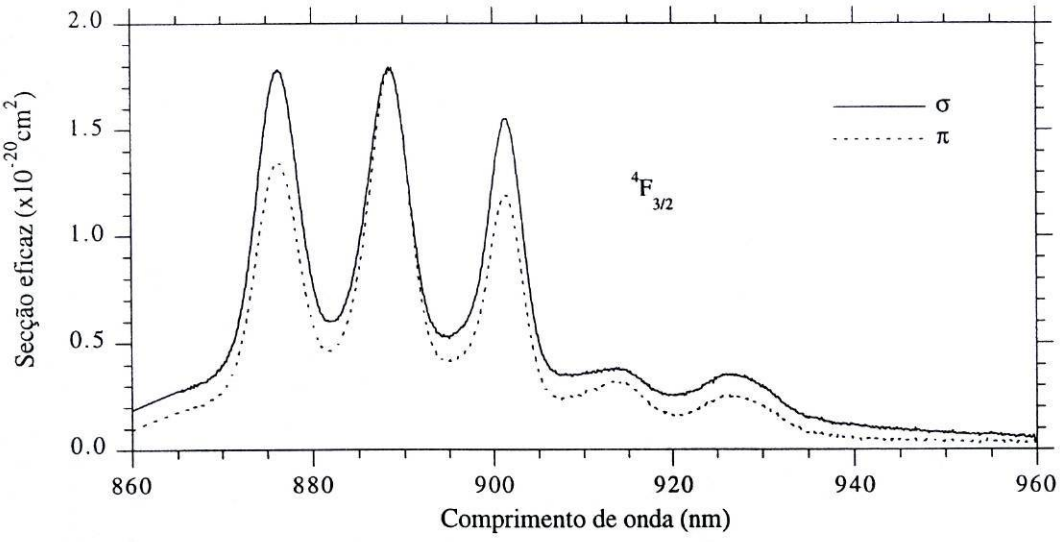


Figura 5.12: Secção eficaz de absorção. Transição $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$.

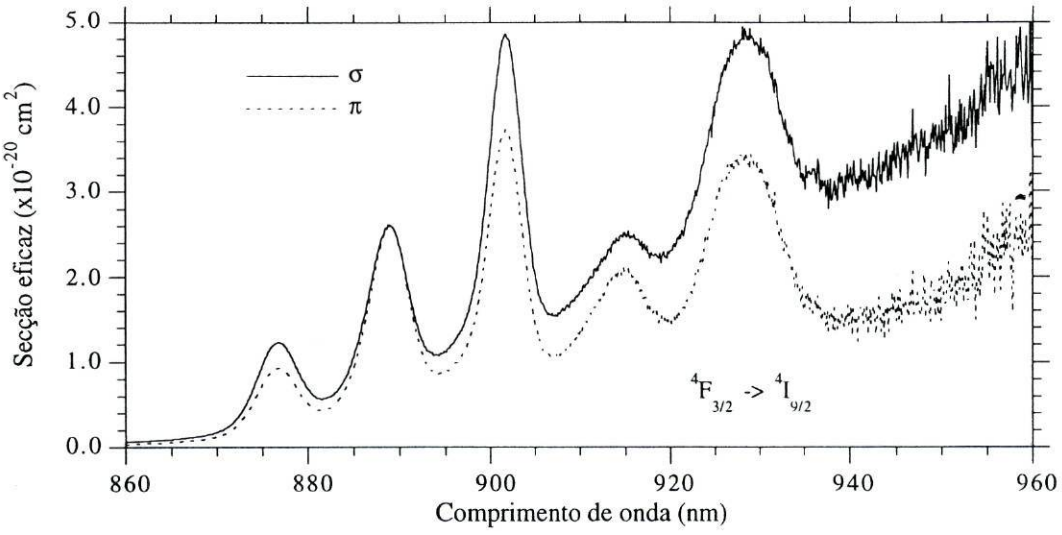


Figura 5.13: Secção eficaz de emissão calculada. Transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

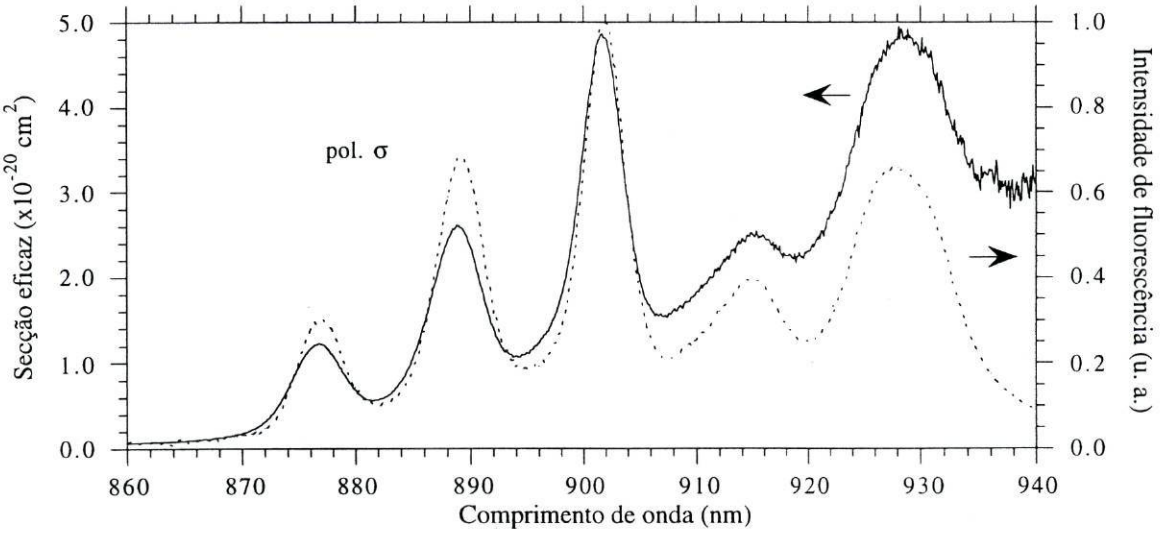


Figura 5.14: Secção eficaz de emissão calculada e espectro de fluorescência. Transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

		Secção eficaz (x10^{-19} cm^2) (Comprimento de onda (nm))							
		Este trabalho		[22]	[47]	[48]	[49]	Nd:YAG [50]	
Absorção	σ	0.79	0.16	0.65				Absorção	Emissão
		(808)	(901)	(809)	-----	-----	-----		
	π	0.85	0.12	0.84		0.88	0.89	0.81	0.16
		(813.5)	(901)	(813)	-----	(814)	(815)	(853)	(900)
Emissão	σ		0.48		0.51			0.12	0.53
		-----	(902)	-----	(1080)	-----	-----	(900)	(946)
	π		0.37		1.80	2.50	1.70	0.40	5.5
		-----	(902)	-----	(1080)	(1080)	(1080)	(946)	(1064)

Tabela 5.3: Valores publicados das secções eficazes de absorção e de emissão.

Na tabela 5.3 apresenta-se valores publicados e medidos neste trabalho das secções eficazes de absorção e de emissão em Nd:$LiNbO_3$ para alguns comprimentos de onda de interesse, e em Nd:YAG para comparação [50].

Espectro de emissão e tempo de vida

As figuras 5.15 a 5.17 mostram o espectro de fluorescência da amostra referida anteriormente, em ambas as polarizações, quando excitada a 815 nm, para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, respectivamente.

O decaimento da intensidade da fluorescência devida à transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ foi medido pelo processo descrito na secção 5.4 em duas amostras: uma amostra dopada homogeneamente com 1.6×10^{19} cm^{-3}; um guia de onda de Ti fabricado num substrato dopado a partir de um filme de Nd com 13.5 nm por difusão térmica a 1095 °C durante 240 h, resultando numa concentração à superfície de 9.5×10^{19} cm^{-3}. Para excitar os iões do estado fundamental para o nível $^4F_{3/2}$ utilizou-se, como anteriormente, um laser de $Ti:Al_2O_3$ a emitir a 815 nm, bloqueando-se a radiação não absorvida com um filtro cromático RG1000. A figura 5.18 mostra o resultado das medições a partir das quais se calculou os tempos de vida: para a primeira amostra 103.6 μs, e para a segunda 83.5 μs. Foram efectuadas medições do tempo de vida variando a temperatura entre -190 e 250 °C, tendo-se verificado uma variação de ±4.8 %, que é menor do que o erro experimental; donde se pode concluir que o tempo de vida é independente da temperatura, no intervalo de temperaturas referido. A variação do tempo de vida com a concentração de iões Nd^{3+} é apresentada na tabela 5.4, com valores deste trabalho e da literatura [47], notando-se a diminuição do tempo de vida com o aumento da dopagem.

	[47]	Este trabalho	[47]	[47]	[47]	Este trabalho
Concentração ($\times 10^{19}$ cm^{-3})	1.3	1.6	1.7	4.3	8.5	9.5
Tempo de vida (μs)	120	103.6	102	100	80-85	83.5

Tabela 5.4: Variação do tempo de vida da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ com a concentração de Nd^{3+}.

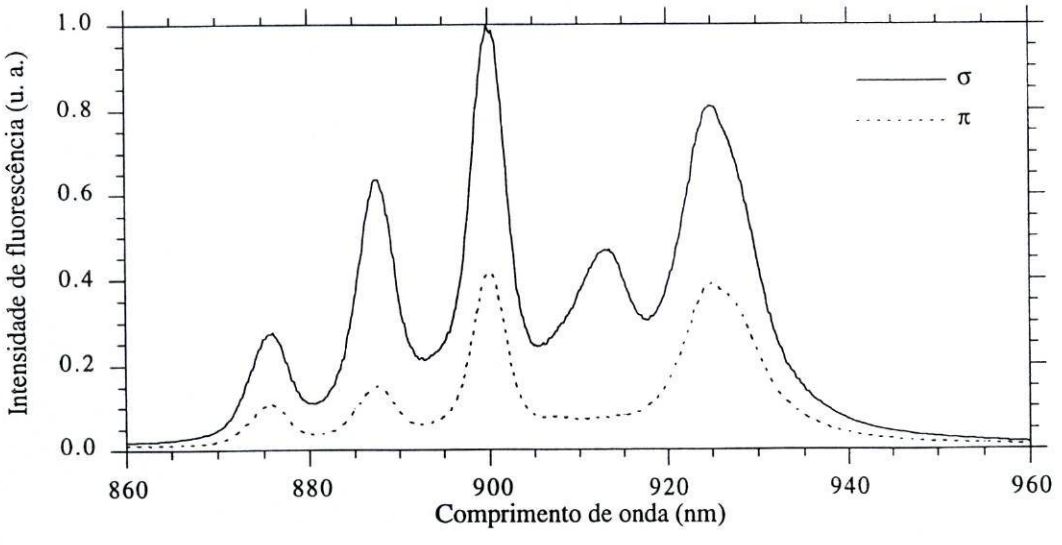


Figura 5.15: Espectro de fluorescência. Transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

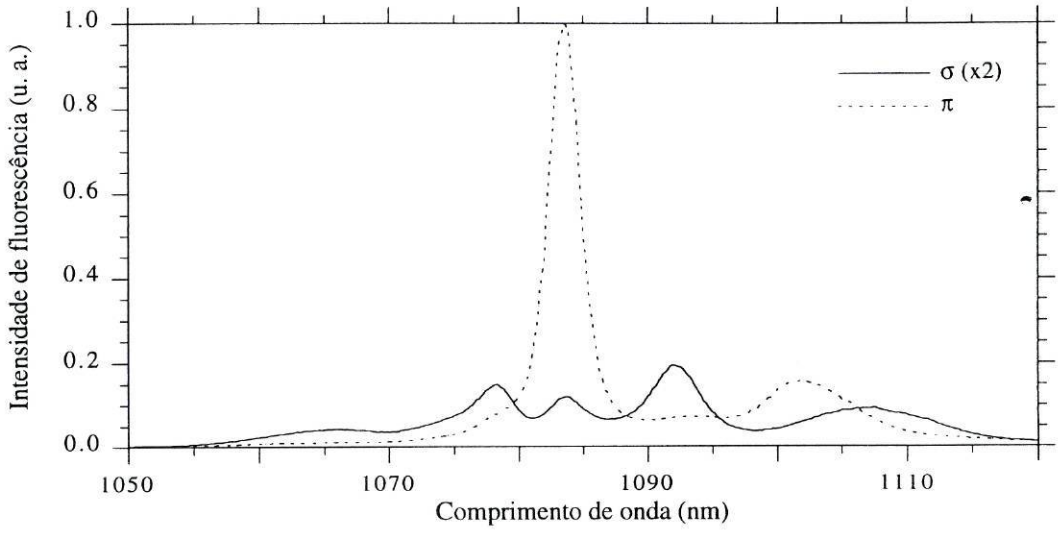


Figura 5.16: Espectro de fluorescência. Transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

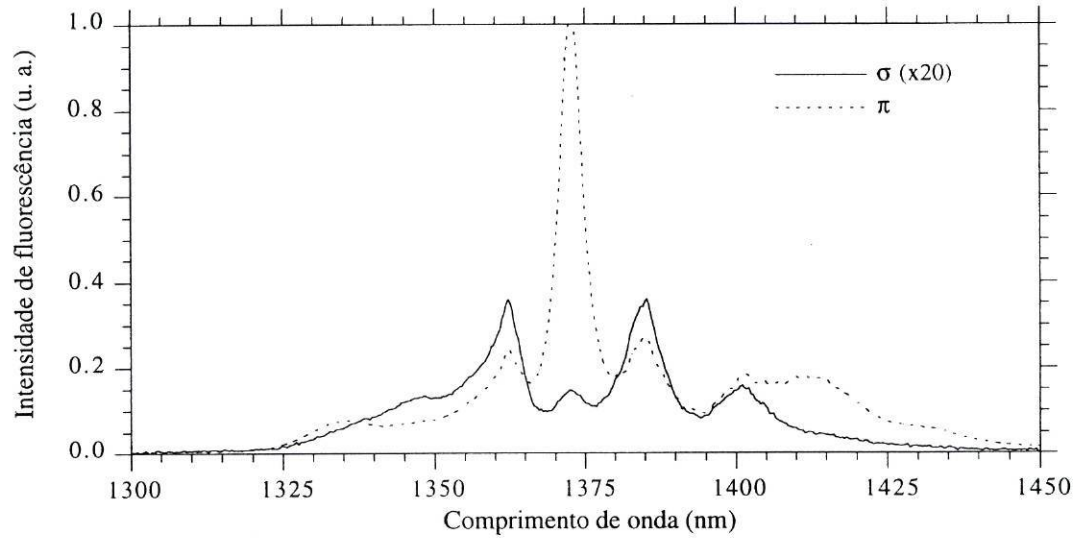


Figura 5.17: Espectro de fluorescência. Transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

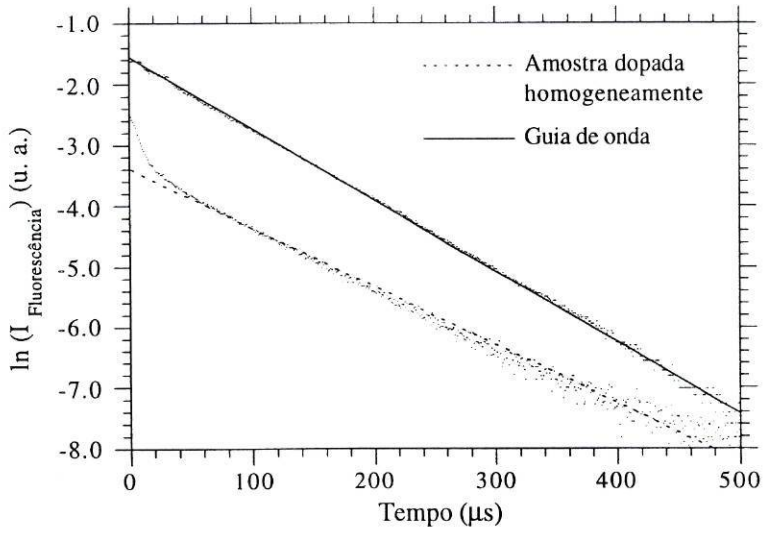


Figura 5.18: Decaimento da intensidade da fluorescência da transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Coeficientes de Judd-Ofelt

A partir das medidas dos espectros de absorção polarizados calculou-se, utilizando a equação (5.24), a força do oscilador S^{exp}_{de} da tabela 5.5, para todas as transições que contribuem para esse espectro. Seguindo o método descrito na secção 5.4, determinou-se os coeficientes de Judd-Ofelt, apresentados na tabela 5.6, utilizando os valores dos elementos do tensor reduzido $U^{(k)}$ para iões Nd^{3+} apresentados na tabela 5.7, calculados em [21]. Apresenta-se também na tabela 5.6 valores dos coeficientes de Judd-Ofelt para $LiNbO_3$ publicados [13, 22]. A força do oscilador, S^{teo}_{de}, calculada por substituição, na equação (5.1), dos coeficientes de Judd-Ofelt determinados experimentalmente está incluida na tabela 5.5.

		S_{de} ($x10^{-20}$ cm^2)	
Transição		Experimental	Calculado
$^4I_{9/2} \rightarrow$	$^4F_{3/2}$	1.613	1.671
	$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$	4.663	4.522
	$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	3.998	4.176
	$^4F_{9/2}$	0.338	0.293
	$^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$	6.606	6.631
	$^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$	2.578	2.237
	$^2G_{9/2}$	0.727	0.175
	$^2P_{1/2}$	0.179	0.242
	$^2D_{3/2}$, $^4D_{1/2}$	2.571	2.748

Tabela 5.5: Força do oscilador medida e calculada para Nd:$LiNbO_3$.

	Coeficientes de Judd-Ofelt ($x10^{-20}$ cm^2)			
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	DQM
Este trabalho	2.83	5.88	5.92	0.24
[13]	2.64	6.01	3.99	-----
[22]	2.1	5.6	7.1	0.23

DQM - Desvio Quadrático Médio

Tabela 5.6: Coeficientes de Judd-Ofelt para Nd:$LiNbO_3$.

Como o nível excitado $^4F_{3/2}$ é o nível laser superior para a emissão a 1084 nm, é interessante calcular as probabilidades de decaimento para cada um dos níveis inferiores e o tempo de vida radiativo do nível referido. Utilizando os coeficientes de Judd-Ofelt medidos e os elementos do tensor reduzido da tabela 5.7, calculou-se a força do oscilador e, a partir desta, a probabilidade de decaimento espontâneo, relativa (β) e absoluta (A_{de}), para cada um dos níveis inferiores, que se apresentam na tabela 5.8. Usando estes dados e a equação (5.12), calculou-se o valor de 179 μs para o tempo de vida radiativo do nível $^4F_{3/2}$. O tempo de vida da fluorescência medido em [47] é $\approx$120 μs, para concentração de dopante idêntica. Assim, estima-se, a partir da equação (5.37), que a probabilidade de decaimento não-radiativo terá um valor de $\approx$2750 s^{-1}.

Estado inicial	Estado final	$\|<U^{(2)}>\|^2$	$\|<U^{(4)}>\|^2$	$\|<U^{(6)}>\|^2$
$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	0.0195	0.1072	1.1640
	$^4I_{13/2}$	0.0001	0.0135	0.4550
	$^4I_{15/2}$	0	0.001	0.0452
	$^4F_{3/2}$	0	0.2283	0.0557
	$^4F_{5/2}$	0.0007	0.2340	0.3983
	$^2H_{9/2}$	0.0095	0.0083	0.1203
	$^4F_{7/2}$	0.0018	0.0407	0.4273
	$^4S_{3/2}$	0	0.0026	0.2345
	$^4F_{9/2}$	0.0009	0.0094	0.0398
	$^2H_{11/2}$	0.0001	0.0028	0.0105
	$^4G_{5/2}$	0.8976	0.4124	0.0347
	$^2G_{7/2}$	0.0749	0.1822	0.0302
	$^4G_{7/2}$	0.0557	0.1607	0.0538
	$^4G_{9/2}$	0.0046	0.0600	0.0396
	$^2K_{13/2}$	0.0072	0.0002	0.0329
	$^2G_{9/2}$	0.0010	0.0155	0.0137
	$^2P_{1/2}$	0	0.0411	0
	$^4D_{3/2}$	0	0.1965	0.0171
	$^4D_{1/2}$	0	0.2540	0
$^4F_{3/2}$	$^4I_{15/2}$	0	0	0.0288
	$^4I_{13/2}$	0	0	0.2085
	$^4I_{11/2}$	0	0.1136	0.4104
	$^4I_{9/2}$	0	0.2293	0.0548

Tabela 5.7: Elementos do tensor reduzido $U^{(k)}$ para iões Nd^{3+} [13, 21].

Transição		S_{de} ($x10^{-20}cm^2$)	A_{de} (s^{-1})	β
$^4F_{3/2} \rightarrow$	$^4I_{15/2}$	0.166	23.0	0.01
	$^4I_{13/2}$	1.255	490.7	0.08
	$^4I_{11/2}$	3.244	2640	0.47
	$^4I_{9/2}$	1.684	2436	0.44

Tabela 5.8: Força do oscilador e probabilidades de decaimento espontâneo, relativa (β) e absoluta (A_{de}), para cada um dos níveis inferiores, a partir do nível $^4F_{3/2}$.

5.5.2 - Er:$LiNbO_3$

A figura 5.18 representa a estrutura parcial, simplificada, de níveis de energia de iões Er^{3+} em $LiNbO_3$. Mostra-se, também, algumas transições importantes, e o respectivo comprimento de onda aproximado. Na tabela 5.9 apresenta-se o valor da energia de cada nível de Stark relativamente ao estado fundamental $^4I_{15/2}$.

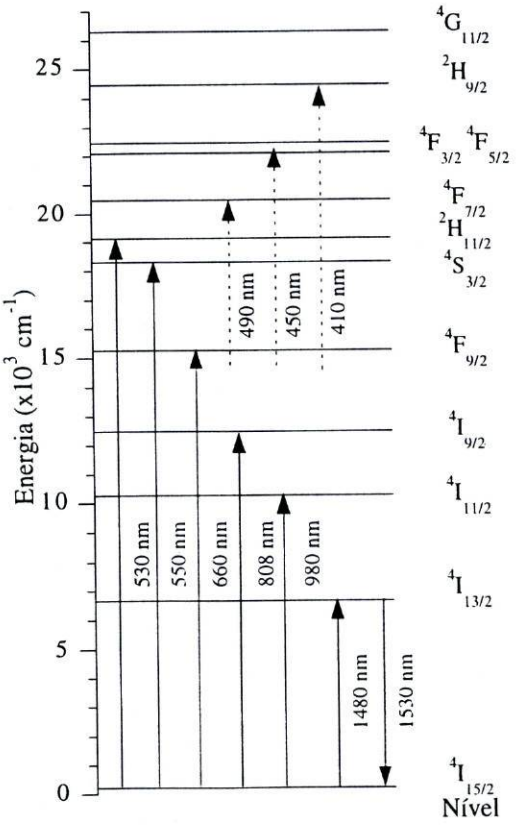


Figura 5.19: Estrutura de níveis de energia de Er:$LiNbO_3$ [46].

Nível	Energia (cm^{-1})
$^4I_{15/2}$	0, 63, 132, 156, 182, 278, 353, 414
$^4I_{13/2}$	6524, 6586, 6611, 6631, 6759, 6778, 6804
$^4I_{11/2}$	10207, 10260, 10270, 10303, 10316, 10338
$^4I_{9/2}$	12381, 12410, 12453, 12603, 12612
$^4F_{9/2}$	15151, 15174, 15255, 15344
$^4S_{3/2}$	18265, 18354
$^2H_{11/2}$	19043, 19061, 19152, 19177, 19188, 19199
$^4F_{7/2}$	20370, 20407, 20538, 20557
$^4F_{5/2}$	22060, 22124, 22136
$^4F_{3/2}$	22395, 22526
$^2H_{9/2}$	24371, 24417, 24444, 24500, 24594
$^4G_{11/2}$	26185, 26197, 26300, 26349, 26380, 26398

Tabela 5.9: Níveis de energia de Er:$LiNbO_3$ [46].

Secções eficazes de absorção e de emissão

Mostra-se, nas figuras 5.20 a 5.24, a secção eficaz de absorção dos iões, na região do visível e infra-vermelho próximo, para transições a partir do estado fundamental, e para ambas as

polarizações, medida numa amostra de 1.18 mm de espessura dopada com $1.4x10^{20}$ cm^{-3}.

A secção eficaz de emissão para as transições $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ foi calculada, para ambas as polarizações, a partir da secção eficaz de absorção, por aplicação da teoria de McCumber. Como se pode ver na figura 5.25, os valores máximos de $2.1x10^{-20}$ cm^2 e de $1.8x10^{-20}$ cm^2 ocorrem a 1531 nm, para as polarizações σ e π, respectivamente, para a primeira transição. Para a segunda transição, calculou-se o valor máximo de $5.1x10^{-21}$ cm^2 a 980 nm, para ambas as polarizações, figura 5.26.

Na tabela 5.10 apresenta-se valores publicados das secções eficazes de absorção e de emissão, para alguns comprimentos de onda de interesse, que se compara com os medidos neste trabalho; deve salientar-se que na região de 1.53 μm, os espectros de emissão apresentam uma risca estreita, figura 5.25, o que poderá conduzir a erros experimentais significativos (para lá de efeitos dependentes da concentração do dopante.

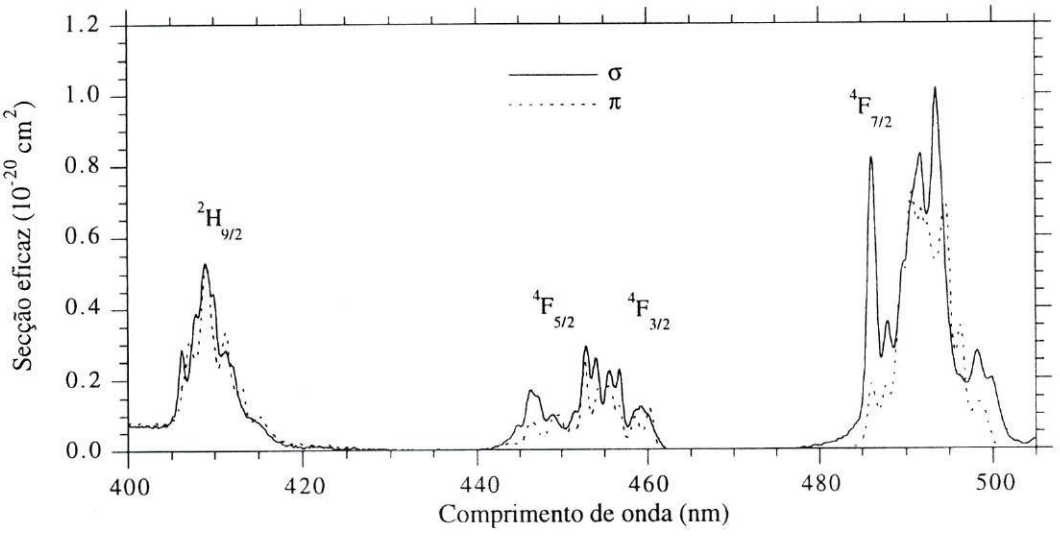


Figura 5.20: Secção eficaz de absorção. Transições $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{7/2}$.

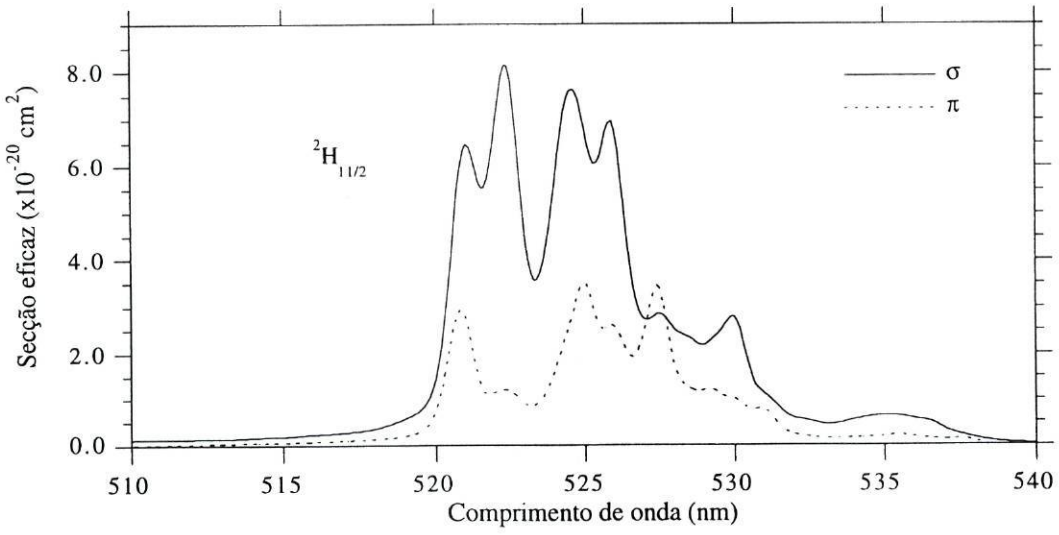


Figura 5.21: Secção eficaz de absorção. Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$.

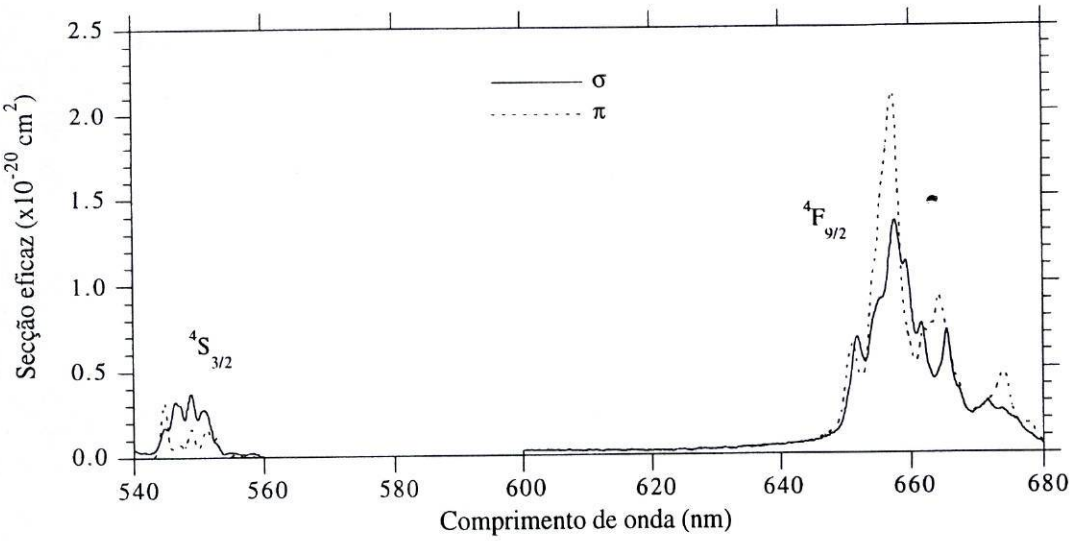


Figura 5.22: Secção eficaz de absorção. Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}, {}^4F_{9/2}$.

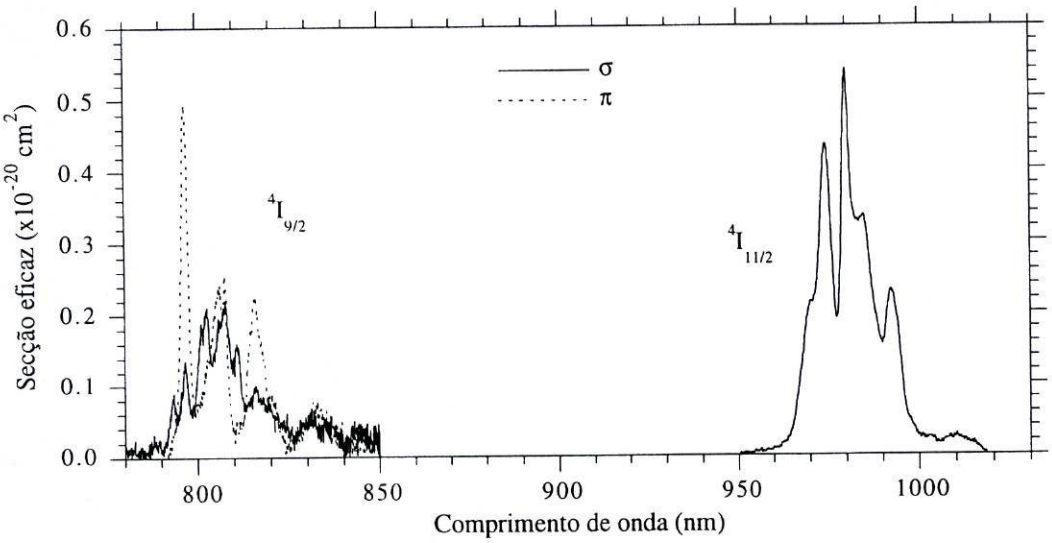


Figura 5.23: Secção eficaz de absorção. Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4I_{11/2}$.

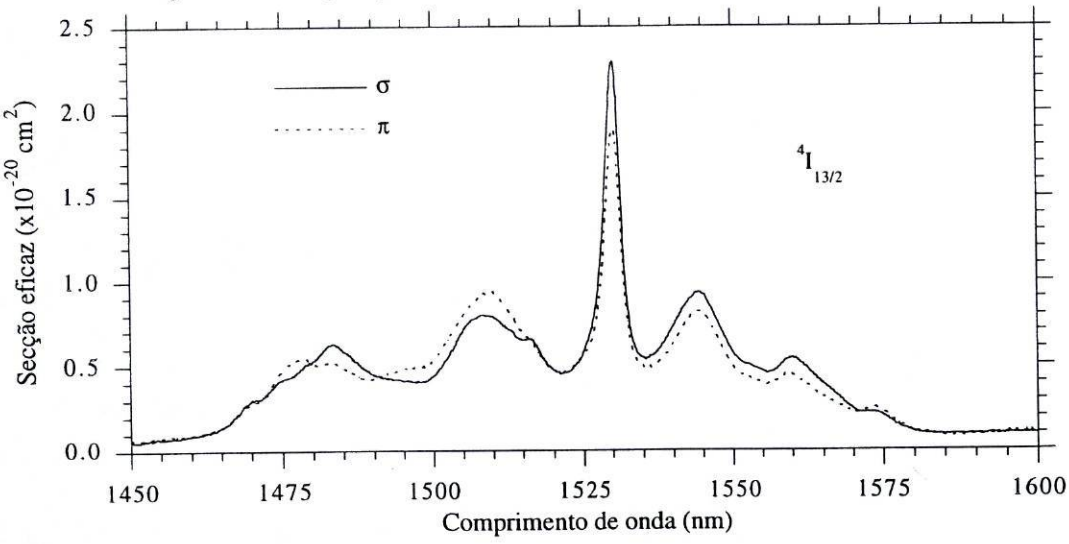


Figura 5.24: Secção eficaz de absorção. Transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

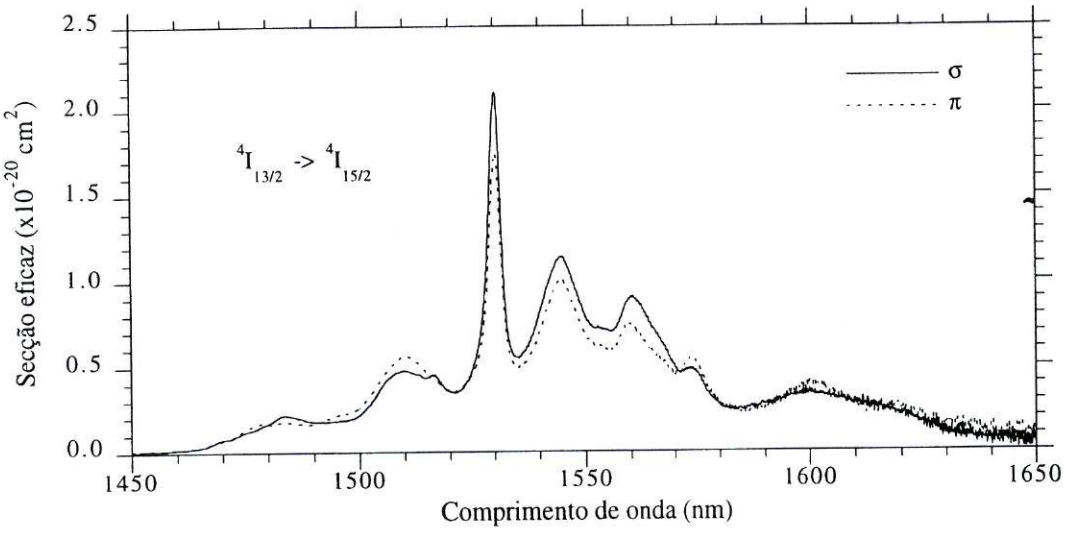


Figura 5.25: Secção eficaz de emissão calculada. Transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

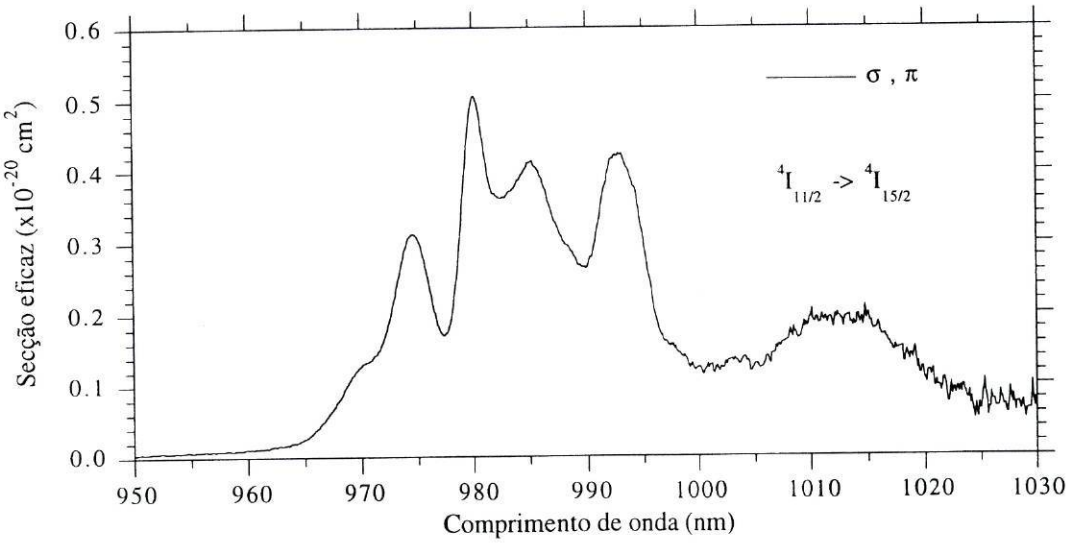


Figura 5.26: Secção eficaz de emissão calculada. Transição $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

		Secção eficaz (x10^{-20} cm^2)				
		EsteTrabalho		[25]	[51]	
Absorção	σ	2.3 (1530 nm)	0.62 (1484 nm)	1.92 (1531 nm)	2.55 (1532 nm)	0.59 (1484 nm)
	π	1.9 (1530 nm)	0.51 (1484 nm)	1.25 (1531 nm)	-----	-----
Emissão	σ	2.1 (1531 nm)	0.21 (1484 nm)	2.25 (1531 nm)	2.41 (1532 nm)	0.20 (1484 nm)
	π	1.8 (1531 nm)	0.18 (1484 nm)	1.00 (1531 nm)	-----	----

Tabela 5.10: Valores medidos e publicados das secções eficazes de absorção e de emissão de Er:$LiNbO_3$.

Espectro de emissão e tempo de vida

Nas figuras 5.27 e 5.28 mostra-se, para a polarização π, a secção eficaz de emissão calculada para as transições $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e a fluorescência da amostra em que

foi medida a secção eficaz de absorção, quando excitada por um laser de árgon a 488 nm. As figuras 5.29 e 5.30 mostram o espectro de fluorescência da amostra referida, na polarização π, para as transições $^2H_{1/2}/\,^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e $^2H_{1/2}/\,^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

O tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ foi medido pelo processo referido em 5.4, na mesma amostra. Para excitar os iões do estado fundamental para o nível $^4I_{13/2}$ utilizou-se um laser de $Ti:Al_2O_3$ a 980 nm, separando a radiação não absorvida do sinal de fluorescência com um espelho dicroico. A figura 5.31 mostra o resultado da medição, a partir do qual se calculou para tempo de vida o valor de 2.2 ms. Este valor é comparável a 2.7 ms [51], medido numa amostra dopada com $1.2\text{x}10^{20}$ cm^{-3}, e é aproximadamente metade do valor indicado em [25], medido numa amostra dopada com $1.9\text{x}10^{20}$ cm^{-3} (em [54] indica-se o valor intermédio de 3.6 ms).

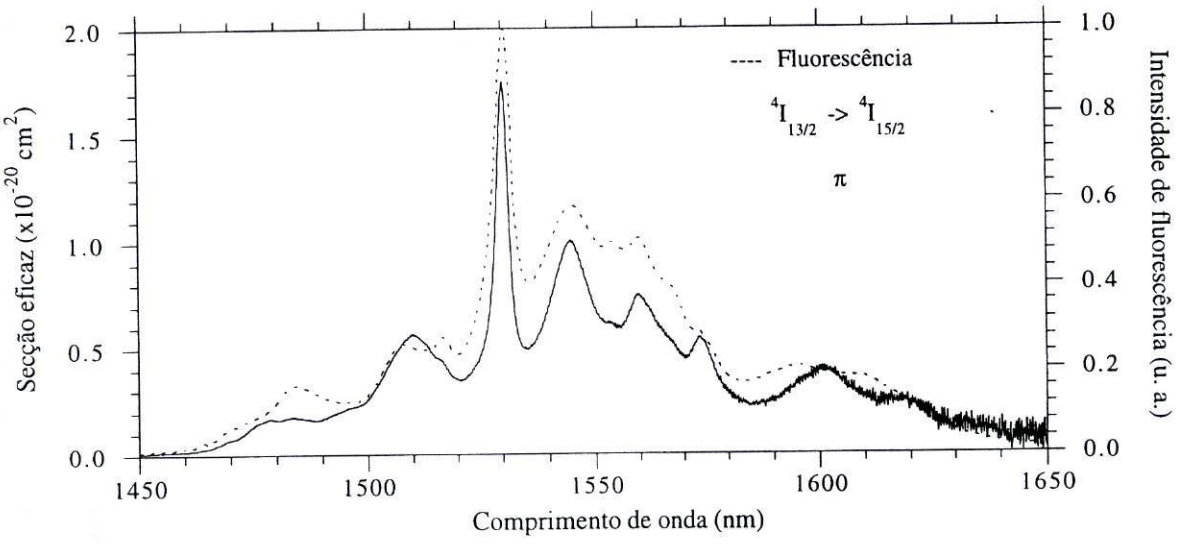


Figura 5.27: Secção eficaz de emissão calculada e espectro de fluorescência (pol. π). Transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

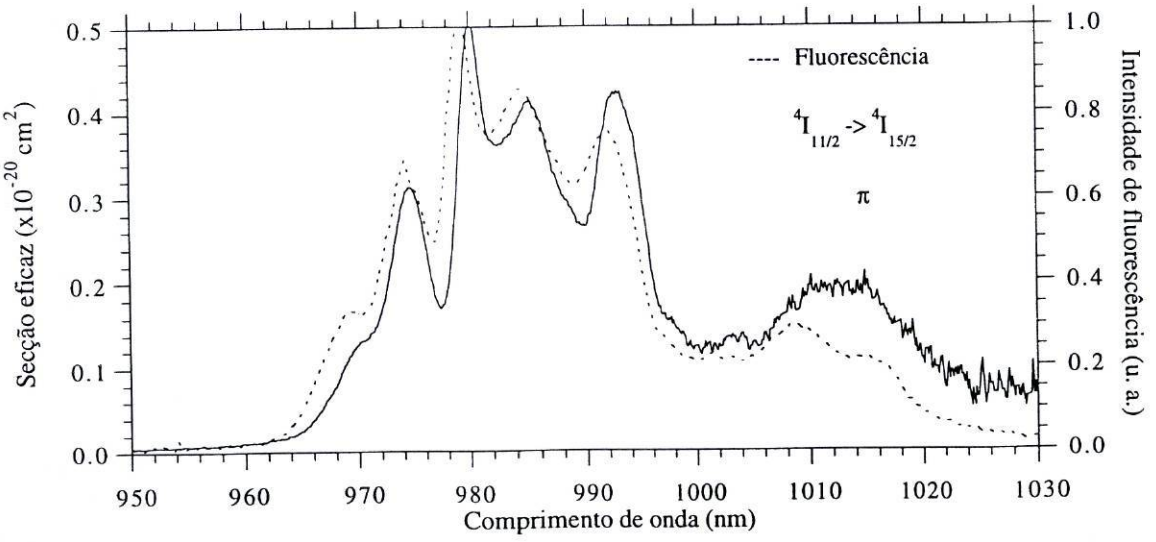


Figura 5.28: Secção eficaz de emissão calculada e espectro de fluorescência (pol. π). Transição $^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

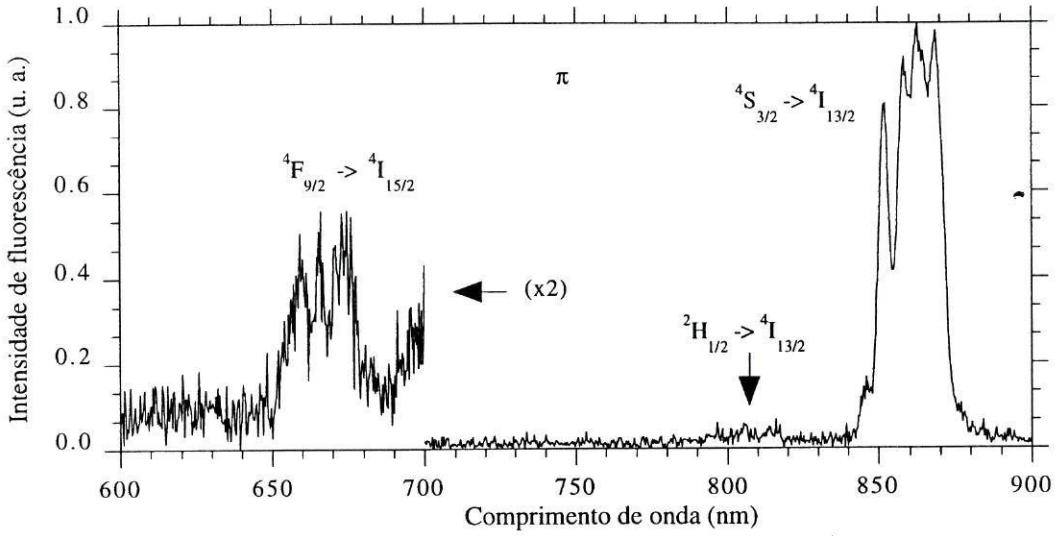


Figura 5.29: Espectro de fluorescência (pol. π). Transições $^2H_{1/2}/^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

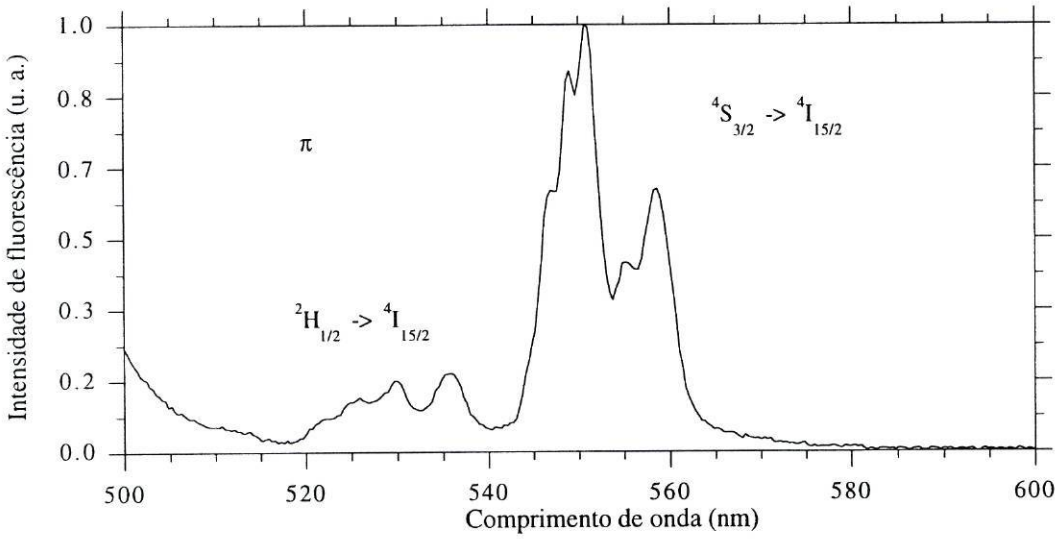


Figura 5.30: Espectro de fluorescência (pol. π). Transições $^2H_{1/2}/^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

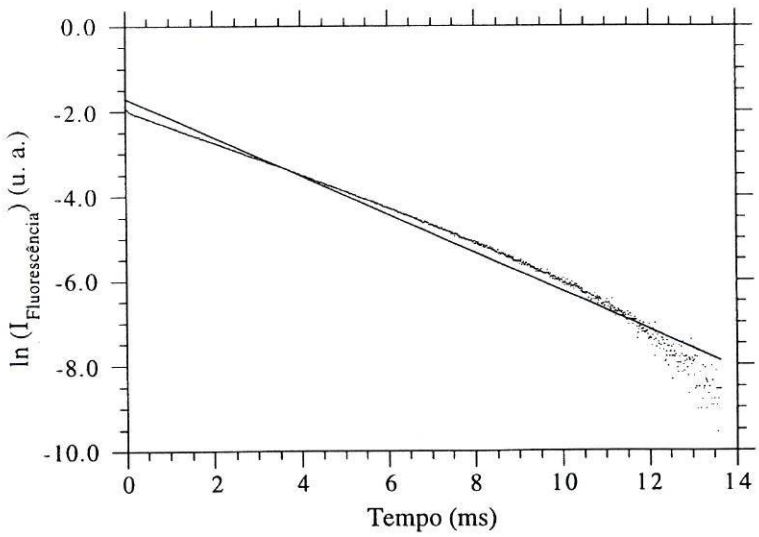


Figura 5.31: Decaimento da intensidade da fluorescência da transição $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Coeficientes de Judd-Ofelt

Por um processo idêntico ao seguido no caso de $LiNbo_3$ dopado com iões Nd^{3+}, determinou-se, a partir da medição dos espectros de absorção polarizados e utilizando a equação (5.24), a força do oscilador S^{exp}_{de}, cujos valores se podem ver na tabela 5.11, para todas as transições que contribuem para o espectro. Seguindo o método descrito na secção 5.4 determinou-se os coeficientes de Judd-Ofelt, apresentados na tabela 5.12, utilizando os valores dos elementos do tensor reduzido, $U^{(k)}$, calculados para iões Er^{3+} e apresentados na tabela 5.13 [10, 11, 13, 52]. Apresenta-se também na tabela 5.12 valores dos coeficientes de Judd-Ofelt para $Er:LiNbO_3$ publicados [53]. A força do oscilador, S^{teo}_{de}, calculada por substituição, na equação (5.1), dos coeficientes de Judd-Ofelt determinados experimentalmente, estão na tabela 5.11.

Transição		S_{de} ($x10^{-20}$ cm^2)	
		Experimental	Calculado
$^4I_{15/2} \rightarrow$	$^4I_{13/2}$	2.999	2.732
	$^4I_{11/2}$	0.708	0.844
	$^4I_{9/2}$	0.423	0.337
	$^4F_{9/2}$	1.777	1.760
	$^4S_{3/2}$	0.257	0.369
	$^2H_{11/2}$	5.567	5.569
	$^4F_{7/2}$	0.947	1.317
	$^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$	0.357	0.585
	$^2H_{9/2}$	0.411	0.411

Tabela 5.11: Força do oscilador medida e calculada para $Er:LiNbO_3$.

	Coeficientes de Judd-Ofelt ($x10^{-20}$ cm^2)			
	Ω_2	Ω_4	Ω_6	DQM
Este trabalho	6.53	1.85	1.67	0.18
[54]	7.29±1.50	2.24±0.48	1.27±0.35	-----
[53]	2.51	1.47	0.46	-----

DQM - Desvio Quadrático Médio

Tabela 5.12: Coeficientes de Judd-Ofelt para $Er:LiNbO_3$.

Estado inicial	Estado final	$\lvert\langle U^{(2)}\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle U^{(4)}\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle U^{(6)}\rangle\rvert^2$
$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	0.0195	0.1173	1.4316
	$^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953
	$^4I_{9/2}$	0	0.1733	0.0099
	$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618
	$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211
	$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925
	$^4F_{7/2}$	0	0.1469	0.6266
	$^4F_{5/2}$	0	0	0.2232
	$^4F_{3/2}$	0	0	0.1272
	$^4H_{9/2}$	0	0.0189	0.2256
	$^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172
$^4I_{11/2}$	$^4F_{7/2}$	0.0035	0.2648	0.1515

Tabela 5.13: Elementos do tensor reduzido $U^{(k)}$ para iões Er^{3+} [10, 11, 13, 52].

Sendo $^4I_{13/2}$ o nível laser superior para a emissão a 1.53 μm, é interessante calcular o tempo de vida radiativo deste nível. Utilizando os coeficientes de Judd-Ofelt medidos e os elementos do tensor reduzido da tabela 5.13, calculou-se a força do oscilador e, a partir desta, a probabilidade de decaimento radiativo para o nível $^4I_{15/2}$; obteve-se, assim, o valor de 4.4 ms (em [53] é indicado o valor de ≈6.5 ms e em [54] 2.3±0.4 ms). Comparando o valor calculado com o tempo de vida da fluorescência medido, 2.2 ms, prevê-se para a probabilidade de decaimento não-radiativo o valor de 227.3 s^{-1}, por aplicação da equação (5.37).

Excitando os iões Er^{3+} a 980 nm, do nível fundamental para o nível $^4I_{11/2}$, ocorre decaimento, essencialmente não-radiativo, para o nível imediatamente inferior, $^4I_{13/2}$, conseguindo-se, assim, popular o nível laser superior da emissão a 1.53 μm. Por cálculo idêntico ao anterior, determinou-se as probabilidades de decaimento radiativo do nível $^4I_{11/2}$ para os níveis inferiores $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, tendo-se obtido os valores de 29.1 s^{-1} e 303 s^{-1}, respectivamente.

Verifica-se que fotões a 980 nm podem ser absorvidos por iões previamente excitados que, encontrando-se no nível $^4I_{11/2}$, transitam para o nível $^4F_{7/2}$ (ESA), conforme está esquematizado na figura 5.32; este facto reduz a eficiência do processo de bombagem. Seria interessante medir, portanto, a secção eficaz de absorção da transição referida.

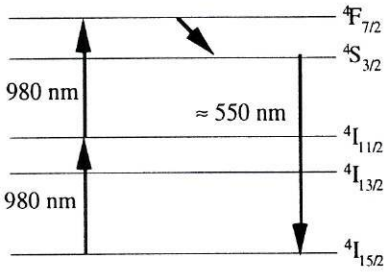


Figura 5.32: Absorção a partir do estado excitado $^4I_{11/2}$.

5.5.3 - $Yb:LiNbO_3$

A figura 5.33 representa a estrutura de níveis de energia de iões Yb^{3+} em $LiNbO_3$, incluindo os sub-níveis de Stark, indicando-se o comprimento de onda aproximado das transições mais importantes [55, 56].

Secções eficazes de absorção e de emissão

Foi medida a secção eficaz de absorção de iões Yb^{3+}, a partir do estado fundamental $^2F_{7/2}$, para a polarização σ, numa amostra de 1.6 mm de espessura, dopada com 3.8×10^{19} cm^{-3}. Na figura 5.34 apresenta-se a secção eficaz de absorção medida e a secção eficaz de emissão para a transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, calculada pela teoria de McCumber. A secção eficaz de absorção tem o valor máximo de 1.7×10^{-19} cm^2 e a de emissão o valor máximo de 1.9×10^{-19} cm^2, a 981 nm. Num trabalho recentemente publicado, foram apresentadas as secções eficazes de absorção medidas e de emissão calculadas (por aplicação da teoria de McCumber), para ambas as

polarizações, utilizando amostras com a concentração de 2.8×10^{20} cm^{-3} [55]; as formas dos espectros de absorção e de emissão apresentadas comparam-se bem com as dos espectros da figura 5.34. Todavia, e para a polarização σ, são indicados os valores de $\approx 2 \times 10^{-20}$ cm^2 e $\approx 2.5 \times 10^{-20}$ cm^2 a ≈980 nm para as secções eficazes de absorção e de emissão, respectivamente. Estes valores são aproximadamente 10 vezes inferiores aos medidos e calculados neste trabalho; esta diferença poderá ser explicada pelo facto de, quer neste trabalho quer em [55], a concentração de Yb não ter sido medida, assumindo-se como exactos os valores indicados pelo fabricante.

A secção eficaz de emissão e o espectro da fluorescência da amostra, quando excitada a 918 nm, encontram-se representados na figura 5.35, assinalando-se os comprimentos de onda para os quais foi reportada oscilação laser [56]. A banda centrada a 980 nm, prevista no cálculo da secção eficaz de emissão, não é vista no espectro de fluorescência porque a absorção é grande nesse comprimento de onda.

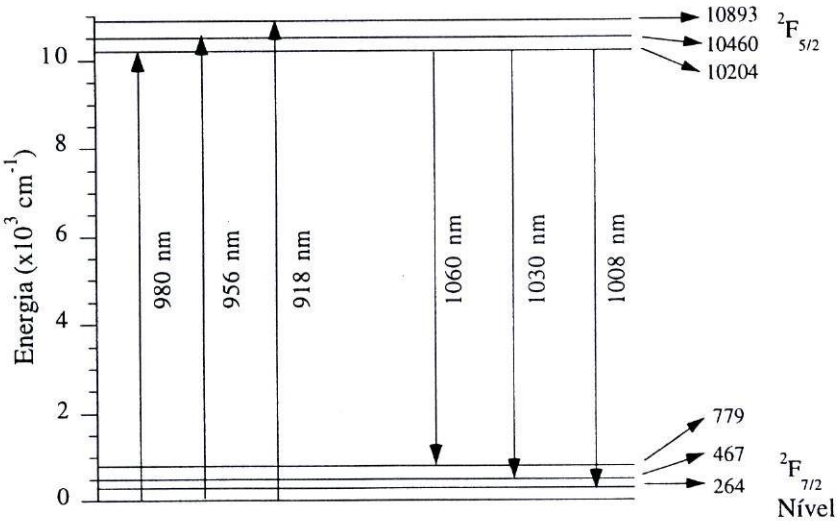


Figura 5.33: Níveis de energia de $Yb:LiNbO_3$ [55, 56].

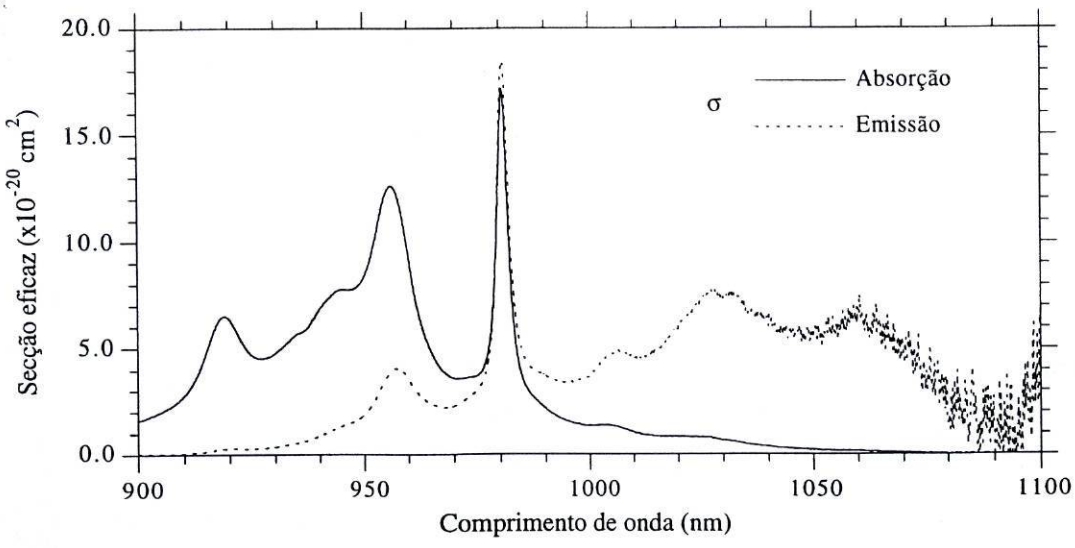


Figura 5.34: Secções eficazes de absorção (medida) e de emissão (calculada). Transição $^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$.

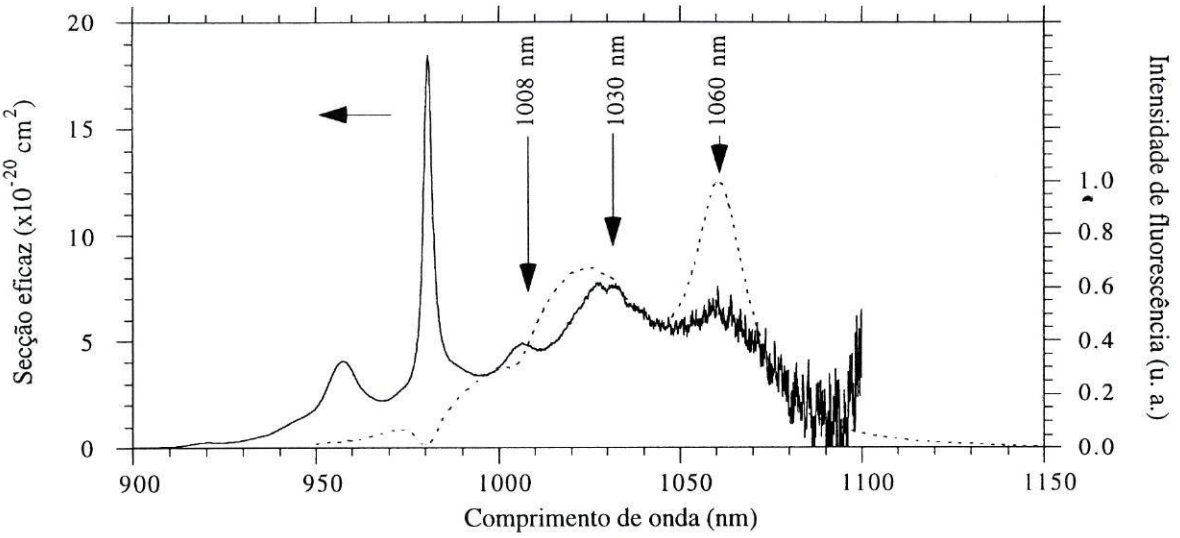


Figura 5.35: Secção eficazes de emissão calculada e espectro de fluorescência. Transição $^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$.

Tempo de vida

O tempo de vida do nível $^4F_{5/2}$ foi medido na amostra referida acima segundo o método descrito na secção 5.4. Para excitar os iões Yb^{3+} utilizou-se um laser de $Ti:Al_2O_3$ a emitir a 918 nm; a potência não absorvida pelo cristal foi separada do sinal de fluorescência por uma rede de difracção. A figura 5.36 mostra o decaimento no tempo da intensidade da fluorescência devida à transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$, de onde se determinou para o tempo de vida o valor de 549 μs. Este resultado pode comparar-se com o de 600 μs medido anteriormente [56] e com o de 580 μs apresentado recentemente [55].

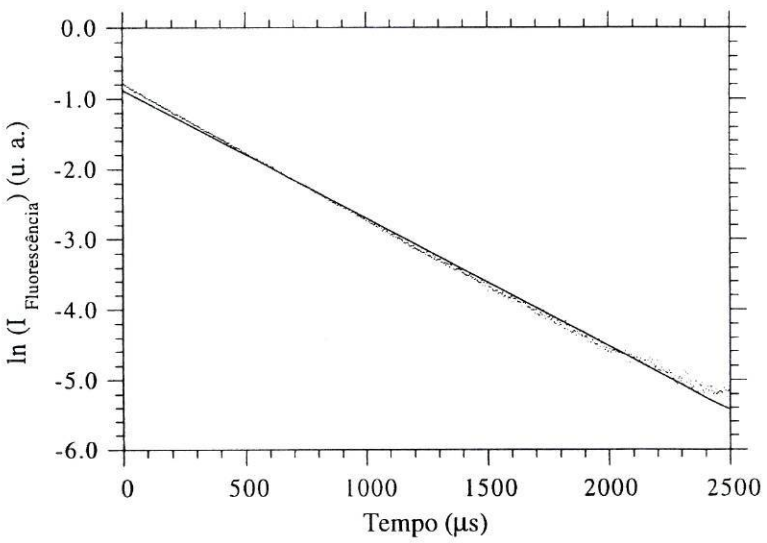


Figura 5.36: Decaimento da intensidade da fluorescência da transição $^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$.

5.5.4 - $Cr:LiNbO_3$

Secções eficazes de absorção e de emissão

Na figura 5.37 apresenta-se a secção eficaz de absorção de iões Cr^{3+} a partir do estado fundamental $^4A_2$, para ambas as polarizações, medida numa amostra de 15.1 mm de espessura, dopada com $3.8x10^{18}$ cm^{-3}. As secções eficazes medidas apresentam qualitativamente a mesma forma dos espectros de absorção normalizados publicados [40, 57, 58, 59].

Para a transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ mediu-se os valores máximos de $2.8x10^{-19}$ cm^2 a 483 nm e $3.3x10^{-19}$ cm^2 a 470 nm para as polarizações σ e π, respectivamente. Para a transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ foram obtidos os valores máximos de $8.3x10^{-19}$ cm^2 e $3.8x10^{-19}$ cm^2 a 657 nm, para as polarizações referidas. O valor de $1.4x10^{-20}$ cm^2 a 670 nm é citado em [60], não sendo referida a polarização. Este valor difere do correspondente medido neste trabalho em uma ordem de grandeza, aproximadamente; tal diferença pode ser explicada por erros na medição da concentração do dopante da amostra usada para obter a secção eficaz de absorção. Neste trabalho assumiu-se o valor fornecido pelo fabricante; todavia, os valores de secção eficaz indicados foram confirmados medindo uma outra amostra proveniente de outro fabricante e assumindo, igualmente, a concentração por ele indicada.

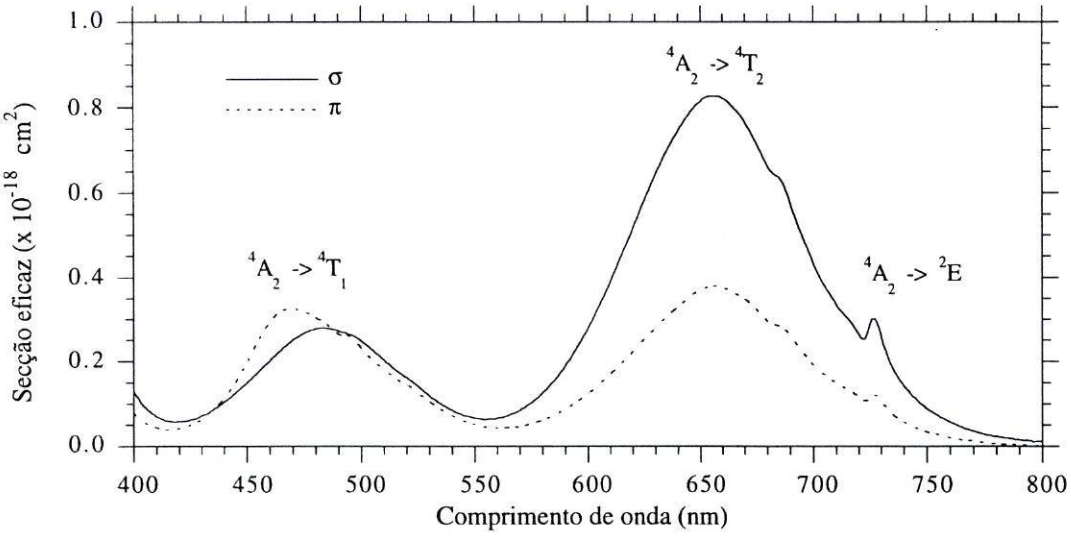


Figura 5.37: Secção eficaz de absorção. Transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, $^4T_2$, ^2E.

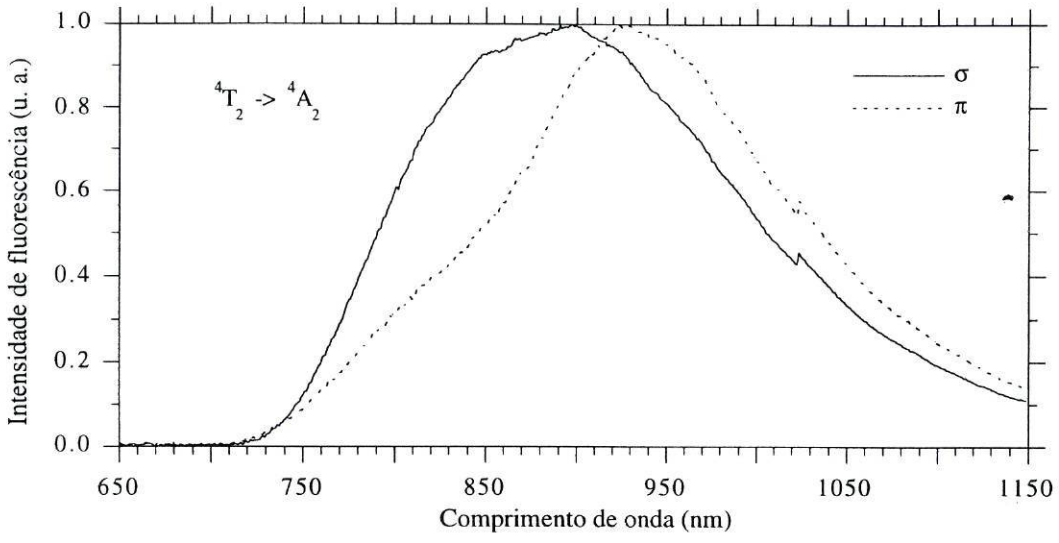


Figura 5.38: Espectro fluorescência. Transição $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

O espectro de emissão normalizado da amostra referida, quando excitada por um laser de árgon a 488 nm, está representado na figura 5.38, para ambas as polarizações.

Calculando a largura efectiva dos espectros medidos, $\Delta\lambda_e^{ef}$, e assumindo o valor de 9 μs (medido neste trabalho) para o tempo de vida radiativo, calculou-se, a partir da equação (5.21), os valores máximos da secção eficaz de emissão, sabendo que os comprimentos de onda médios, $<\lambda>$, dos espectros são 898 nm e 927 nm para as polarizações σ e π, respectivamente, tendo-se obtido os valores de $8.4\text{x}10^{-20}$ cm^2 e $1.1\text{x}10^{-19}$ cm^2. São referidos na literatura os valores de $1.2\text{x}10^{-18}$ cm^2 a 910 nm [60], muito diferente dos determinados, e de $2\text{x}10^{-19}$ cm^2 a 870 nm [61], sem contudo ser indicada a polarização.

Tempo de vida

O tempo de vida da fluorescência de iões Cr^{3+} foi medido em duas amostras dopadas homogeneamente com $3.8\text{x}10^{18}$ cm^{-3} (amostra 1) e $1.3\text{x}10^{19}$ cm^{-3} (amostra 2). O método de medição foi o indicado na secção 5.4, tendo-se usado uma célula acusto-óptica na comutação do feixe de um laser de árgon. Desta maneira conseguiu-se tempos de corte do laser excitador (definido aqui a 1/e do valor máximo) da ordem de 25 ns. A figura 5.39 mostra a variação desta grandeza em função da temperatura, de 190 a 350 K, para as amostras referidas.

Para temperaturas menores que 100 K os tempos de vida são constantes e iguais a ≈9 e ≈8 μs, para as amostras 1 e 2, respectivamente, pelo que se assume que estes valores são o tempo de vida radiativo das amostras medidas [61]. De notar que o tempo de vida diminui menos de 10% quando a concentração aumenta de, aproximadamente, uma ordem de grandeza.

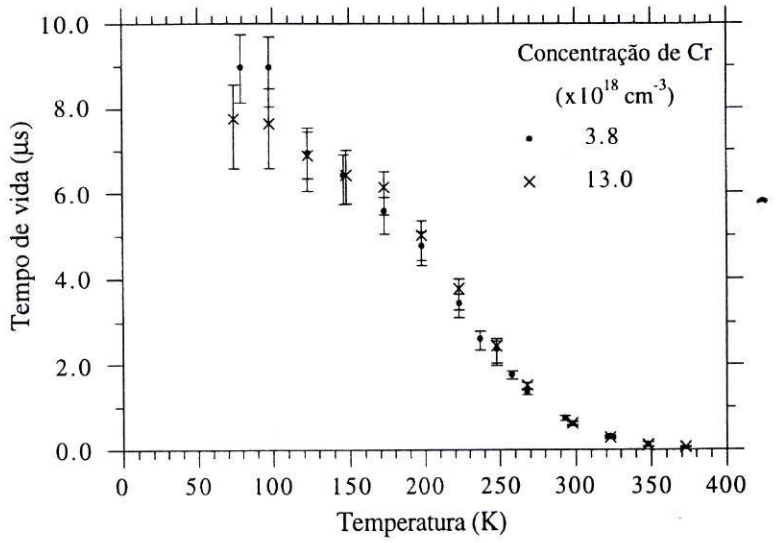


Figura 5.39: Variação do tempo de vida da fluorescência com a temperatura.

À temperatura de 20±1 °C mediu-se os valores de 750 e 620 ns para as amostras 1 e 2, respectivamente, e o valor de 530 ns num guia de onda de Ti (fabricado numa amostra dopada com 20 nm de Cr por difusão térmica a 1050 °C durante 24 h), caracterizado por uma concentração à superfície de 4.5×10^{20} cm^{-3} (valor calculado a partir dos resultados do capítulo 3). Daqui se pode concluir que o tempo de vida é afectado pela concentração de Cr, neste intervalo de concentrações, diminuindo 30 % quando a concentração aumenta duas ordens de grandeza. Todavia, para esta temperatura e nesta gama de concentrações, o valor de 1 µs é citado em [61]. Na tabela 5.14 mostra-se alguns valores do tempo de vida da fluorescência, publicados[38, 40, 61] e obtidos neste trabalho.

	Tempo de vida [µs]						
	Este trabalho		[38]	[40]		[61]	
Temperatura (K)	293	100	10	20	20 §	100	300
$^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$	0.53 - 0.75	8.0 - 9.0	10.5	10	17	10	≈ 1
$^2E \rightarrow {}^4A_2$ (linhas "R")	-----	-----	276 236	400	500	-----	-----

§ - *Cr:Mg:$LiNbO_3$*

Tabela 5.14: Tempo de vida da fluorescência de Cr:$LiNbO_3$.

Da diminuição do tempo de vida do nível excitado com o aumento de temperatura conclui-se que a transição é assistida por fonões [2]. Assumindo que o tempo de vida radiativo é 9 µs (amostra 1), calculou-se a probabilidade de transição não-radiativa, A^{NR}, que se representa na figura 5.40 em função da temperatura. A linha contínua é o ajuste a uma função com a forma de (5.44) em que se considerou que o valor médio da separação entre os níveis de energia corresponde o valor máximo do espectro de fluorescência, pelo que se utilizou o valor de 11000 cm^{-1}. Do ajuste determinou-se para a probabilidade de transição não-radiativa a 0 K o

valor de 19732 s^{-1}, e para a energia dos fonões envolvidos na transição o valor de 400 cm^{-1}, compatível com o espectro de fonões do $LiNbO_3$ [62].

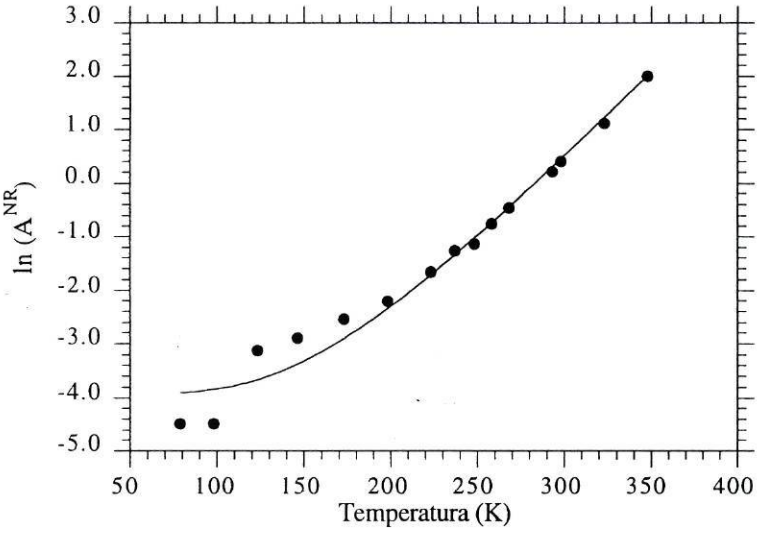


Figura 5.40: Variação da probabilidade de transição não-radiativa com a temperatura.

5.5.5 - Cr:LiSrAlF$_6$

O espectro de emissão de $LiSrAlF_6$ (LiSAF) dopado com iões de crómio é idêntico ao de $LiNbO_3$ dopado com estes iões. Na figura 5.41 mostra-se o espectro de fluorescência, sem ter em conta a polarização, excitando o material a 488 nm (correspondente à transição entre o estado excitado $^4T_2$ e o estado fundamental $^4A_2$). Como se pode ver na figura, o espectro tem o máximo a ≈800 nm. A tabela 5.15 resume os valores máximos aproximados das secções eficazes de absorção e de emissão extraídos de [63], para as transições mais importantes.

	Secção eficaz ($x10^{-20}$ cm^2)		
	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (440 nm)	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (640 nm)	$^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (675 nm)
Absorção	4.0 (σ) ; 2.2 (π)	2.6 (σ) ; 5.5 (π)	2.3 (σ) ; 5.0 (π)
Emissão $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ (840 nm)		1.8 (σ) ; 5.0 (π)	

Tabela 5.15: Secções eficazes de absorção e de emissão de Cr:LiSrAlF$_6$ [63].

O tempo de vida foi medido pelo processo referido na secção 5.4, em função da temperatura, entre 200 e 400 K, como se pode ver na figura 5.42, sendo os resultados obtidos comparáveis aos medidos por outros autores [63]. À temperatura de 21±1 °C mediu-se o valor de 66 μs, sendo referido na literatura o valor de 67 μs [64, 65]; nestas referências afirma-se que esta grandeza é independente da temperatura, em contradição com os dados apresentados neste trabalho. Todavia, para temperaturas inferiores à ambiente, o tempo de vida é razoavelmente constante.

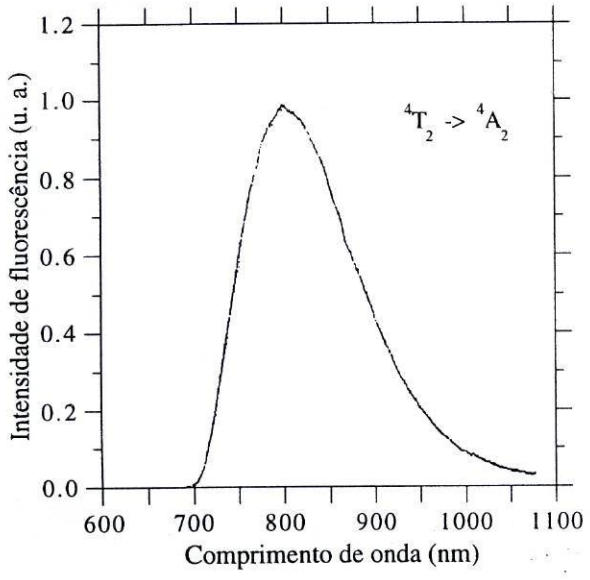


Figura 5.41: Espectro de fluorescência de Cr:LiSrAlF$_6$.

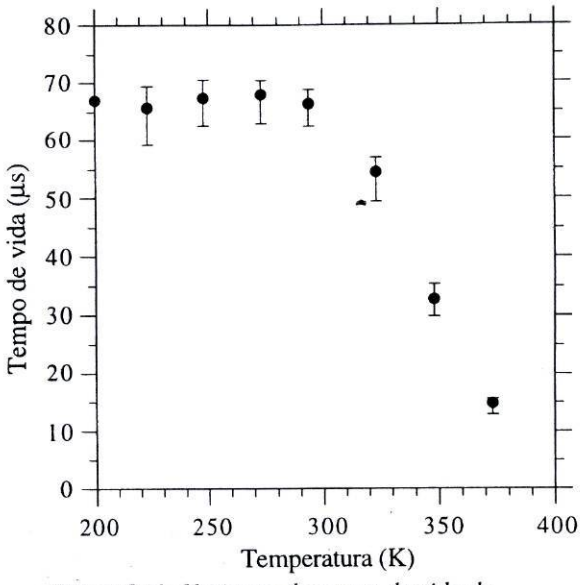


Figura 5.42: Variação do tempo de vida da fluorescência com a temperatura em Cr:LiSrAlF$_6$.

5.6 - Comentários

Neste capítulo foram apresentados resultados experimentais de medições dos espectros de absorção e de fluorescência (para ambas as polarizações) e do tempo de vida (em função da temperatura em algumas amostras) em $LiNbO_3$ dopado com Nd, Er, Yb e Cr e em Cr:$LiSrAlF_6$.

As teorias de McCumber e de Judd-Ofelt descritas permitiram interpretar esses resultados experimentais; nomeadamente, conduziram ao cálculo de secções eficazes de emissão e de probabilidades de transições, relevantes para a posterior extracção de grandezas necessárias ao projecto de amplificadores ópticos e lasers integrados.

No caso de $LiNbO_3$ dopado com Nd ou Er, confirmou-se valores publicados para as secções eficazes de absorção e de emissão, e verificou-se que, para o tempo de vida, existe alguma discrepância, quer entre os diversos valores publicados, quer em relação aos valores obtidos neste trabalho.

Os valores das secções eficazes de absorção e de emissão determinados neste trabalho para as transições $^4I_{9/2} \leftrightarrow {}^4F_{3/2}$ (a ≈900 nm) em Nd:$LiNbO_3$, foram utilizadas para analisar o comportamento de amplificadores ópticos e lasers integrados recentemente demonstrados [66].

No caso de Yb:$LiNbO_3$, mediu-se a secção eficaz de absorção e o tempo de vida do nível laser superior e calculou-se a secção eficaz de emissão. Os valores de tais grandezas foram utilizados para quantificar a emissão de um laser integrado demonstrado recentemente neste material [56]. Os valores das secções eficazes recentemente publicados diferem bastante dos obtidos neste trabalhos devido, provavelmente, a incertezas no valor da concentração das amostras utilizadas em ambos os trabalhos.

No caso de $LiNbO_3$ dopado com Cr, determinou-se de forma sistemática, pela primeira vez, os valores das secções eficazes de absorção e de emissão (tendo em conta ambas as polarizações), o tempo de vida da fluorescência (em função da temperatura e para várias

concentrações) e a evolução da probabilidade de decaimento não-radiativo com a temperatura. Os espectros de absorção e de fluorescência, registados anteriormente de forma qualitativa, foram agora apresentados de modo quantitativo, o que permitiu analisar a possibilidade de amplificação óptica em Cr:$LiNbO_3$.

O capítulo 6 recorre, assim, aos resultados apresentados neste capítulo para estudar o comportamento de amplificadores e lasers integrados em $LiNbO_3$ dopado.

Referências

1 Gschneidner K.A., Eyring L., "Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths", North-Holland, 1979.

2 Riseberg L.A., Weber M.J., "Relaxation phenomena in rare-earth luminescence", em "Progress in Optics XIV", editor Wolf E., North-Holland, 1976.

3 Henderson B., Imbusch G.F., "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids", Oxford University Press, 1989.

4 Messiah A., "Mécanique Quantique", Dunod, 1969.

5 Dieke G.H., "Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals", John Wiley, 1968.

6 Judd B.R., "Optical absorption intensities of rare-earth ions", Phys. Rev., **127**, 750 (1962).

7 Ofelt G.S., "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions ", J. Chem. Phys., **37**, 511 (1962).

8 Krupke W.F., "Radiative transition probabilities within the $4f^3$ ground configuration of Nd:YAG", IEEE J. Quantum Electron., **7**, 153 (1971).

9 Jacobs R.R., Weber M.J., "Dependence of the $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ induced-emission cross section for Nd^{3+} on glass composition", IEEE J. Quantum Electron., **12**, 102 (1976).

10 Weber M.J., "Probabilities for radiative and non-radiative decay of Er^{3+} in LaF_3", Phys. Rev., **157**, 262 (1967).

11 Carnall W.T., Fields P.R., Rajnak K., "Electronic energy levels in trivalent lanthanide aquo ions. I Pr^{3+}, Nd^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} and Tm^{3+}", J. Chem. Phys., **49**, 4424 (1968).

12 Kaminskii A.A., "Laser Crystals: Their Physics and Properties", 2ª edição, Springer-Verlag, 1990.

13 Kaminskii A.A., " Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes, CRC Press, 1996.

14 Reisfeld R., Eckstein Y., "Intensity parameters of Tm^{3+} and Er^{3+} in borate, phosphate and germanate glasses", Sol. State. Comm., **13**, 265 (1973).

15 Krupke W.F., "Induced-emission cross sections in neodymium laser glasses", IEEE J. Quantum Electron., **10**, 450 (1974).

16 Digonnet M. J.F., "Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers", Marcel Dekker, 1993.

17 Reisfeld R., "Structure and Bonding", Springer -Verlag, 1973.

18 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.

19 Krupke W.F., "Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals", Phys. Rev., **145**, 325 (1966).

20 Moulton P.F., "Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al_2O_3", J. Opt Soc. Am B, **3**, 125 (1986).

21 Lomhein T.S., DeShazer L.G., "Optical absorption intensities of trivalent neodymium in the uniaxial crystal yttrium orthovanadate", J.Appl. Phys., **49**, 5517 (1978).

22 Loro H., Voda M., Jaque F., Sole J.G., Santiuste J.E.M., "Polarized absorption of Nd^{3+} in $LiNbO_3$: effect of MgO codoping", J.Appl.Phys., **77**, 5929 (1995).

23 McCumber D.E., "Theory of phonon-terminated Masers", Phys. Rev., **134**, 299 (1964).

24 Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L., Krupke W.F., "Infrared cross-section measurements for crystals doped with Er^{3+}, Tm^{3+} and Ho^{3+}", IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2619 (1992).

25 Huang C.H., McCaughan, Gill D.M., "Evaluation of absorption and emission cross sections of Er-doped $LiNbO_3$ for application to integrated optic amplifiers", J. Light. Tech., **12**, 803 (1994).

26 DeLoach L.D., Payne S.A., Chase L.L., Smith L.K., Kway W.L., Krupke W.F., "Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications", IEEE J. Quantum Electron., **29**, 1179 (1993).

27 Aull B.F., Jenssen H.C., "Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and

stimulated emission cross sections", IEEE J. Quantum Electron., **18**, 925 (1982).
28 McCumber D.E., "Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra", Phys. Rev., **136**, 954 (1964).
29 Desurvire E., "Study of the complex atomic susceptibility of erbium doped fiber amplifiers", J. Light. Tech., **8**, 1517 (1990).
30 Miniscalco W.J., Quimby R.S., "General procedure for the analysis of Er^{3+} cross sections", Opt. Lett., **16**, 258 (1991).
31 Fan T.Y., Cordova-Plaza A., Digonnet M.J.F., Byer R.L., Shaw H.J., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ spectroscopy and laser devices", J. Opt. Soc. Am B, **3**, 140 (1986).
32 Smith L.K., Payne S.A., Kway W.L., Chase L.L., Chai B.H.T., "Evaluation of the laser properties of Cr^{3+}:$LiSrGaF_6$", IEEE J. Quantum Electron., **28**, 2612 (1992).
33 Payne S.A., Chase L.L., Newkirk H.W., Smith L.K., Krupke W.F., "$LiCaAlF_6$:Cr^{3+}: A promising new solid state laser material", IEEE J. Quantum Electron., **24**, 2243 (1988).
34 Rebolledo M.A., Jarabo S., Honoleanu M., Karasek M., Grolmus E., Jaunart E., "Analysis of a technique to determine absolute values of the stimulated emission cross section in erbium doped silica fibres from gain measurements", Pure Appl. Opt., **6**, 425 (1997).
35 Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J., "Multiphonon relaxation of rare-ions in oxide glasses", Phys. Rev. B, **16**, 10 (1977).
36 Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J., "Nonradiative relaxation of rare-ions in silicate laser glass", IEEE J. Quantum Electron., **11**, 798 (1975).
37 Rasheed F., O'Donnell K.P., Henderson B., Hollis D.B., "Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+}-doped glasses: I. Silicate glasses", J. Phys. Cond. Matt., **3**, 1915 (1991).
38 Nicholls J.F.H., Han T.P.J., Henderson B., Jaqué F., "Charge compensation and site-selective luminescence of Cr^{3+}:$LiNbO_3$", Chem. Phys. Lett., **202**, 560 (1993).
39 Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H., "Multiplets of Transition-Metal ions in crystals", Academic Press, 1970.
40 Camarillo E., Tocho J., Vergara I., Díeguez E., Solé J.G., Jaque F., "Optical bands of Cr^{3+} induced by Mg^{2+} ions in $LiNbO_3$:Cr,Mg", Phys. Rev. B, **45**, 4610 (1992).
41 Arsenev P.A., Baranov B.A., "Properties of the ions of the transition group in the lattice of single crystalline lithium niobate", Phys. Stat. Sol. A, **9**, 376 (1972).
42 Jia W., Liu H., knutson R., Yen W.M., "Fluorescence spectra of Cr^{3+} dimers in $LiNbO_3$", Phys. Rev. B, **41**, 10906 (1990).
43 Caldiño U., Solé J.G., Jaque F., Santiuste J.E.M., "Polarization spectroscopy of the R lines of Cr^{3+} ions in $LiNbO_3$ and $LiNbO_3$:MgO crystals", Opt. Mat., **2**, 157 (1993).
44 Edwards J.G., Gomulka S., "Enhanced performance of Nd laser glass by double doping with Cr", J.. Phys. D, **12**, 187 (1979).
45 Li J., Li B., Wen J.K., Wang H.F., "Sensitization of Nd^{3+} luminescence by Cr^{3+} in Nd:MgO:$LiNbO_3$ crystals", Opt. Comm., **98**, 261 (1993).
46 Gabrielyan V.T., Kaminskii A.A., Li L., "Absorption and luminescence spectra and energy levels of Nd^{3+} and Er^{3+} ions in $LiNbO_3$ crystals", Phys. Stat. Sol. A, **3**, K37 (1970).
47 Fan T.Y., Plaza A.C., Digonnet M.J.F., Byer R.L., Shaw H.J., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ spectroscopy and laser devices", J. Opt. Soc. Am. B, **3** 140 (1986).
48 Bandelloni G., Guidi M., Montrosset I., "Dynamical model of Nd:$LiNbO_3$ waveguide lasers", IEEE J.. Quantum Electron., **32**, 297 (1996).
49 Lallier E., Pocholle J.P., De Micheli M.P., Li M.J., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ channel waveguide laser devices", IEEE J. Quantum Electron., **27**, 618 (1991).
50 Aull B.F., Jenssen H.P., "Vibronic interactions in Nd:YAG resulting in nonreciprocity of absorption and emission cross sections", IEEE J. of Quantum. Electron., **18**, 925 (1982).
51 Dinand M., Sohler W., "Theoretical modeling of optical amplification in Er-doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. of Quantum. Electron., **30**, 1267 (1994).
52 Kaminskii A.A., Mironov V.S., Kornienko A., Bagaev S.N., Boulon G., Brenier A., Di Bartolo B., "New Laser properties and spectroscopy of orthorhombic crystals $YAlO_3$:Er^{3+}.", Phys. Stat. Sol. A, **151**, 231 (1995).
53 Dzik G.D., Golab S., Pracka I., Romanowski W.R., "Spectroscopic properties and excited-state relaxation dynamics of Er^{3+} in $LiNbO_3$", Appl. Phys. A, **58**, 551 (1994).
54 Amin J., Dussardier B., Schweizer T., Hempstead M., "Spectroscopic analysis of the Er^{3+} transitions in lithium niobate", J. Lumines., **69**, 17 (1996).
55 Huang C., McCaughan L., "Polarization dependent enhancement of population inversion and of green upconversion in Er:$LiNbO_3$ by Yb codoping", IEEE Photon. Tech. Lett., **9**, 599 (1997).
56 Jones J.K., Sandro, J.P., Hempstead M., Shepherd D.P., Large A.C., Tropper A.C., Wilkinson J.S.,

"Channel waveguide laser at 1μm in Yb-indiffused $LiNbO_3$", Opt. Lett., **20**, 1477 (1995).

57 Burns G., O'Kane D.F., Title R.S., "Cr^{3+} and rare earth doped $LiNbO_3$", Phys. Lett., **23**, 56 (1966).

58 Glass A.M. "Optical spectra of Cr^{3+} impurities in ferroelectric $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$", J. Chem. Phys. **50**, 1501 (1969).

59 Camarillo E., Solé J.G., Cussó F., López F.A., Garcia J.A.S., "Polarization spectroscopy of Cr^{3+} ions in $LiNbO_3$ single crystals: effect of Mg^{2+} ions", Chem. Phys. Lett., **185**, 505 (1991).

60 Zhou F. ,De La Rue R.M., Ironside C.M., Han T.P.J., Henderson B., Ferguson A.I., "Optical gain in proton-exchanged Cr:$LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett. **28**, 2041 (1992).

61 Babadjanyan V.G., Kokanyan E.P., Kostanyan R.B., Nikogosyan V.R., "Spectral and kinectic properties os $LiNbO_3$:Cr^{3+} crystals", Opt. Commun. **78**, 247 (1990).

62 Barker A.S., Loudon R., "Dielectric properties and optical phonons in $LiNbO_3$", Phys. Rev., **158**, 433 (1967).

63 Chai B.H.T., Bass M., Kin, J., Dixon G.J., Miller A., "Optically pumped Cr:LISAF for blue-green operation", CREOL/UCF, trabalho não publicado.

64 Scheps R., "Cr-doped solid state lasers pumped by visible laser diodes", Opt. Mat., **1**, 1 (1992).

65 Stalder M., Bass M., Chai B.H.T., "Thermal quenching of fluorescence in chromium-doped fluoride laser crystals", J. Opt. Soc. Am. B, **9**, 2271 (1992).

66 Brown C.T.A., Amin J., Shepherd D.P., Tropper A.C., Hempstead M., Almeida J.M.M.M., "900 nm Nd:Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser", Opt. Lett., **22**, 1778 (1997).

6

Fabricação e caracterização de amplificadores e lasers integrados

São apresentados resultados da simulação computacional, da fabricação e da caracterização óptica de amplificadores ópticos e lasers integrados em guias de onda fabricados em substratos de $LiNbO_3$ dopado com as terras raras érbio e neodímio e com crómio. Os resultados experimentais obtidos são comparados com modelos teóricos e, sempre que possível, aferidos com dados publicados.

6.1 - Introdução

A dopagem de $LiNbO_3$ com iões activos, por difusão térmica, melhora a possibilidade de integração monolítica de várias funções num mesmo substrato, tendo sido demonstrados vários dispositivos.

A emissão laser a 1.08 μm foi demonstrada em substratos (dopados com MgO) dopados com Nd durante o crescimento do cristal, tendo os guias de onda sido formados por permuta de protões com o objectivo de minimizar o efeito fotorefractivo. A dopagem de $LiNbO_3$ com Nd por difusão térmica permite a utilização de substratos não-dopados, disponíveis a mais baixo custo e com boa qualidade óptica; a difusão térmica possibilita concentrações mais elevadas, aumentando o ganho, permitindo ainda a localização espacial do meio activo. Sendo este um sistema de quatro níveis a dopagem localizada não melhora, necessariamente, o desempenho dos dispositivos; no entanto, o objectivo da integração monolítica e a utilização de substratos não dopados de boa qualidade óptica apontam no sentido da realização de dispositivos em substratos não-dopados.

Neste capítulo é descrito o funcionamento de lasers em Nd:$LiNbO_3$ fabricados por difusão térmica em guias de onda de Ti. Quando os guias de Ti são fabricados em substratos não dopados com MgO, pode resultar supressão da emissão laser à temperatura ambiente devido ao efeito fotorefractivo. Neste trabalho verificou-se a emissão laser a 1.08 μm neste material, em contínuo e a temperaturas acima da temperatura ambiente, em impulsos à temperatura ambiente, e em contínuo à temperatura ambiente.

A emissão laser a 0.9 μm em substratos de Ti:Nd:$LiNbO_3$ é interessante, pois pode proporcionar um método de fabricar dispositivos a emitir radiação visível (azul) por integração monolítica das funções de emissão laser e de geração de segundo harmónico (SHG). A emissão laser a 0.9 μm foi tentada, sem sucesso; o principal problema encontrado na realização deste objectivo foi a emissão concorrente a 1.08 μm, caracterizada por um ganho maior. A emissão a

0.9 μm está associada a um sistema de três níveis; as perdas por re-absorção do sinal deterioram o desempenho do dispositivo, sendo ainda a secção eficaz de emissão pequena quando comparada com o valor a 1.08 μm. São propostas soluções para a resolução deste problema como, por exemplo: optimização do comprimento da cavidade; supressão da emissão a 1.08 μm pelo aumento das perdas a este comprimento de onda optimizando o guia de onda e a cavidade; localização espacial dos iões de Nd; recurso à dependência na polarização das secções eficazes de emissão.

A emissão a 1.37 μm em $LiNbO_3$, associada a um sistema de 4 níveis, não foi até ao momento descrita na literatura, tendo sido, no entanto, relatada em lasers em fibra [1] . A emissão a este comprimento de onda é interessante, pois situa-se numa região onde não existem muitas fontes disponíveis. Em princípio, é difícil de obter dado que a secção eficaz de emissão é pequena quando comparada com o valor a 1.08 μm. Dado que os dois comprimentos de onda estão separados de ≈300 nm é simples, em princípio, optimizar a cavidade a 1.37 μm, suprimindo simultaneamente a emissão a 1.08 μm.

Apresenta-se um estudo da amplificação óptica em guias de onda de Ti em $LiNbO_3$ dopado com Er por difusão térmica. A amplificação óptica e emissão laser em Er:$LiNbO_3$ foi demonstrada anteriormente em amostras onde o material activo existe em toda superfície. Verificou-se a possibilidade de fabricar amplificadores eficientes, optimizando o seu funcionamento através do ajuste da geometria da região activa ao perfil de intensidade do modo no comprimento de onda de sinal, por dopagem local. Os resultados obtidos permitem verificar que a largura do filme inicialmente depositado na superfície deve ser optimizada para que o ganho seja maximizado. Demonstrou-se experimentalmente que a localização transversal dos iões activos reduz a potência de bombagem limiar, o que pode ser interessante para a realização de lasers integrados em Er:$LiNbO_3$. A emissão laser na estrutura optimizada não foi possível, no entanto, dada a indisponibilidade de uma fonte de bombagem com as características necessárias.

Estudou-se o comportamento da amplificação óptica em $LiNbO_3$ dopado com crómio, verificando-se que o ganho esperado é pequeno. Verificou-se experimentalmente que o efeito fotorefractivo deteriora drasticamente o desempenho dos amplificadores, devido às potências de bombagem necessárias e ao correspondente comprimento de onda se situar no visível.

6.2 - Amplificação óptica em Er:$LiNbO_3$

O ganho de um amplificador óptico baseado num sistema de 3 níveis, desprezando a emissão no comprimento de onda de bombagem, foi discutido no capítulo 2 (equação (2.57)). De uma maneira mais geral, o ganho é dado por [2, 3]:

$$\frac{dg(z)}{dz} = \frac{1}{s(z)}\frac{ds(z)}{dz} = -\tilde{\alpha}_s + \iint \frac{\sigma_s^e R_{13}\tau_2 - \sigma_s^a\left(1+\tau_2 R_{31}\right)}{1+\tau_2\left(R_{13}+R_{31}\right)} N_o(x,y)s_o(x,y)dxdy \qquad (6.1)$$

onde $\tilde{\alpha}_s$ é coeficiente de atenuação, $N_o(x,y)$ é o perfil de concentração de iões activos, $s_o(x,y)$ é a

distribuição de intensidade normalizada do modo do sinal, R_{13} e R_{31} são as taxas de absorção e de emissão no comprimento de onda de bombagem, σ_s^a e σ_s^e são as secções eficazes de absorção e de emissão do sinal e τ_2 é o tempo de vida do nível laser superior. O máximo ganho possível no sistema Er:$LiNbO_3$ é, no limite de grande intensidade de bombagem, dado por [2,3]

$$g_{\max}(z) = z\left[-\tilde{\alpha}_s + \frac{\sigma_s^e\sigma_b^a - \sigma_s^a\sigma_b^e}{\sigma_b^e + \sigma_b^a}\iint N_o(x,y)s_o(x,y)dxdy\right] \qquad (6.2)$$

onde σ_b^a e σ_b^e são as secções eficazes de absorção e de emissão no comprimento de onda de bombagem. Da equação (6.2) conclui-se que, para se atingir um ganho elevado, é necessário ter uma grande concentração de iões activos dentro do volume do modo do sinal. No entanto, retira-se da equação (6.1) que, para que a amplificação exceda a atenuação, é necessário que se verifique $\sigma_s^e R_{13}\tau_2 > \sigma_s^a(1+\tau_2 R_{31})$ numa parte do volume do modo: a re-absorção do sinal deve ser minimizada. Tal pode ser conseguido confinando os iões activos ao interior do guia de onda, como foi demonstrado teoricamente por Dinand [4] para dispositivos planares e por Armitage no caso de fibras ópticas [5] ou, alternativamente, reduzindo as dimensões modais. No entanto, não se encontrou na literatura nenhum estudo experimental no sistema Er:$LiNbO_3$ sobre a influência no ganho do confinamento dos iões activos, o que conduziu à investigação descrita.

6.2.1 - Fabricação de amostras

Num substrato de $LiNbO_3$ orientado segundo o eixo x e com as dimensões de 50x50 mm^2 foi depositado (por evaporação térmica a partir de um cadinho de tungsténio revestido com cerâmica) um filme de Er com a espessura nominal de 15 nm. Antes de proceder à difusão, foram removidas algumas regiões do filme (usando técnicas de microfabricação correntes), tendo sido realizada a estrutura esquematizada na figura 6.1 a). Na superfície da amostra existe um filme de Er com 5 mm de largura (muito grande quando comparada com as dimensões dos guias de Ti), uma região sem Er com a mesma largura, e nove grupos de linhas de Er (7 linhas de idêntica largura em cada grupo; larguras de 4 a 12 μm, em incremento de 1 μm).

Após este processo a amostra foi colocada numa caixa de platina coberta (não fechada) e, seguidamente, difundida a 1150 °C durante 144 h, seguindo o procedimento descrito nos capítulos 3 e 4. Usando os modelos apresentados no capítulo 3, o perfil de concentração deve ser uma função gaussiana com a profundidade de 4.5 μm, de acordo com o valor do coeficiente de difusão extraído da amostra S87 ("x-cut", 15 nm, 1150 °C, 99 h). Por considerações de conservação de massa, calculou-se em $1.2\text{x}10^{20}$ cm^{-3} a concentração na superfície (valor também obtido na simulação, por diferenças finitas, da difusão do perfil de concentração da amostra S87 por um tempo adicional de 144-99=45 h).

Com o objectivo de fabricar nesta amostra guias em canal, foram delineados posteriormente onze conjuntos iguais de linhas de Ti, de tal modo que em cada uma das onze regiões de dopagem com Er acima indicadas exista um conjunto de linhas de Ti de 100 nm de espessura,

com a largura inicial de 6 a 12 μm, em incremento de 1 μm, como se ilustra na figura 6.1 b). A estrutura assim formada foi colocada num forno a 1050 °C durante 8 h para difundir os iões de Ti, seguindo o procedimento anteriormente descrito. Estes parâmetros de fabricação de guias em canal de Ti estão optimizados para a operação a 1.5 μm [6]. Após o polimento óptico das faces, a amostra tinha o comprimento de 45 mm.

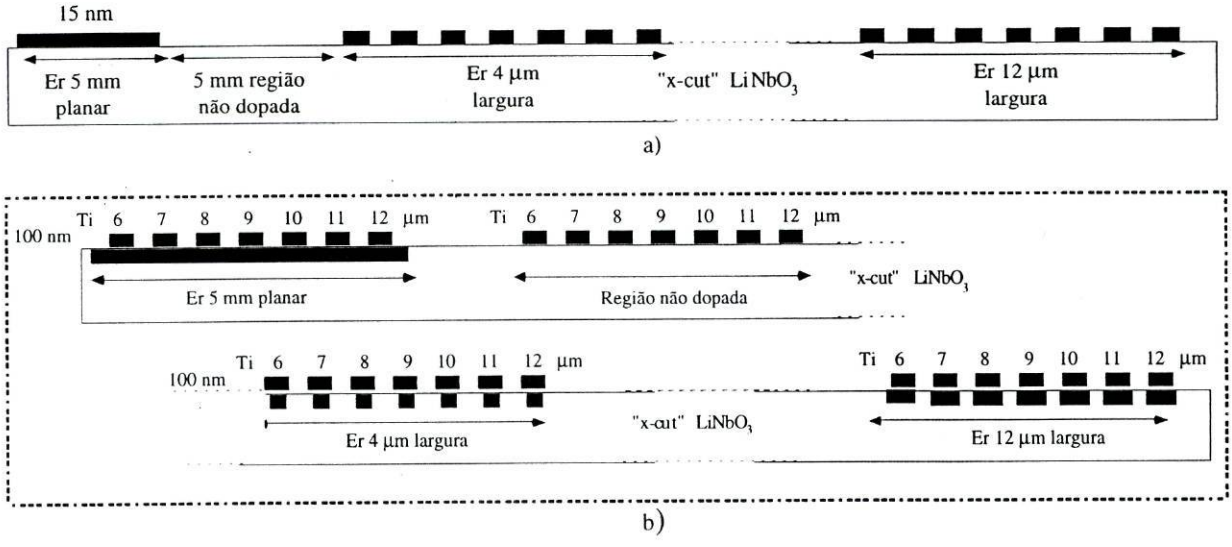


Figura 6.1: Ilustração da geometria da amostra de $LiNbO_3$ dopada com Er e Ti.

6.2.2 - Medição de perfis modais e de perdas de propagação

Perfis modais

O perfil de intensidade do modo de propagação dos guias de Ti foi medido nos laboratórios da GEC-Marconi, Reino Unido, no comprimento de onda de 1.55 μm proveniente de um díodo laser com saída em fibra óptica, utilizando um sistema de aquisição idêntico ao descrito no capítulo 4. Um controlador de polarização em fibra permitiu acoplar aos guias radiação polarizada e, assim, efectuar medições nas polarizações TE e TM. Na extremidade oposta da amostra a radiação foi colectada por uma objectiva de microscópio x40, formando a imagem do modo numa câmara Vidicon Hamamatsu, a 50 cm de distância. O computador do sistema de aquisição ajusta uma função gaussiana ao perfil horizontal extraído no ponto de intensidade máxima do modo e uma função hermite-gaussiana ao perfil vertical, também no ponto de máxima intensidade. Na figura 6.2 encontram-se os valores das larguras (medidas a $1/e^2$ do valor máximo) dos perfis horizontais e verticais dos guias de Ti existentes na região não dopada com Er em função da largura inicial da linha de Ti. Para a polarização TE, o guia de 6 μm está em corte, enquanto que todos os outros guias suportam um só modo a 1.55 μm.

A relativa insensibilidade da largura do modo à largura inicial da linha de Ti, para larguras iniciais maiores do que 9 μm, indica que o modo está bem confinado nestes guias. Em geral, a largura do modo TE é menor do que a largura do modo TM; esta diferença pode ser atribuida ao facto de, como se viu no capítulo 4, o aumento de índice extraordinário ser maior do que o

aumento de índice ordinário.

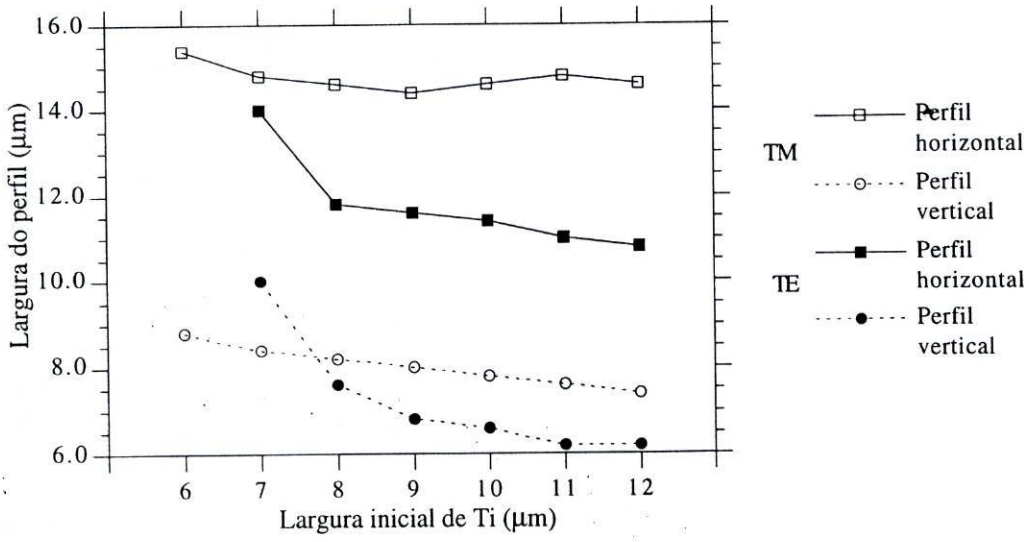


Figura 6.2: Largura do perfil do modo (medida a $1/e^2$ do máximo) em função da largura inicial da linha de Ti.

Medição de perdas

A medição da perda dos guias da amostra foi feita no conjunto de guias existente na região não dopada com Er (usando a técnica descrita na secção 4.3 do capítulo 4), evitando as perdas devidas à absorção pelos iões de Er a ≈1.5 μm. Conforme referido anteriormente, a radiação é acoplada ao guia por uma fibra monomodo, idêntica à utilizada nas medições de amplificação. A perda de inserção é definida como a razão entre as potências à saída de uma segunda fibra (de desacoplamento, idêntica à primeira), com e sem o guia de onda entre as fibras, e maximizando a transmissão em ambos os casos. Se as fibras forem convenientemente cortadas e não houver desalinhamento angular, a potência à saída da fibra de desacoplamento, na ausência do guia de onda, é praticamente igual à potência à saída da fibra de acoplamento. Em todas as medições colocou-se entre os guias e as fibras um líquido com um índice de refracção de 1.48 a 633 nm, para diminuir as perdas por reflexão de Fresnel de ≈0.5 dB para ≈0.16 dB a 1.5 μm (dados os índices da fibra e do $LiNbO_3$, o índice de refracção que corresponde à adaptação de índices é de cerca de 1.8; tal líquido não estava disponível, pelo que se utilizou um líquido com o índice referido). Para separar a contribuição da perda de propagação no guia da perda de acoplamento entre o guia e a fibra, a fibra de desacoplamento foi substituida por uma fibra multimodo, e a medição repetida. Assumindo que a eficiência de acoplamento entre o guia e a fibra multimodo é ≈100 %, a diferença entre as duas medições permite calcular a eficiência de acoplamento entre a fibra monomodo e o guia da amostra. Sabendo que a perda por reflexão de Fresnel é, em cada interface, 0.16 dB, a perda de propagação pode ser calculada. Como se pode ver na figura 6.3, o guia que possui menor perda de inserção, entre fibras monomodo, é o de 9 μm de largura inicial.

Para este guia foram medidos 2.97 e 3.0 dB para as polarizações TE e TM,

respectivamente, com a amostra colocada entre fibras monomodo, e 2.32 e 2.45 dB para as polarizações TE e TM, respectivamente, quando se substitui a fibra de desacoplamento por uma fibra multimodo. Destas medições resultam os valores de ≈86 % e ≈88 % para a eficiência de acoplamento entre a fibra monomodo e o guia, para as polarizações TE e TM, respectivamente, e as perdas de propagação de 0.30 e 0.35 $dBcm^{-1}$, para as polarizações TE e TM, respectivamente. As eficiências de acoplamento para as polarizações TE e TM são similares, devido às dimensões dos modos serem idênticas para ambas as polarizações. Dado a largura modal não variar muito com a largura inicial de Ti para guias com largura inicial maior do que 8 μm, assume-se que as eficiências de acoplamento para os guias de 10, 11 e 12 μm sejam praticamente idênticas à eficiência de acoplamento medida para o guia de 9 μm.

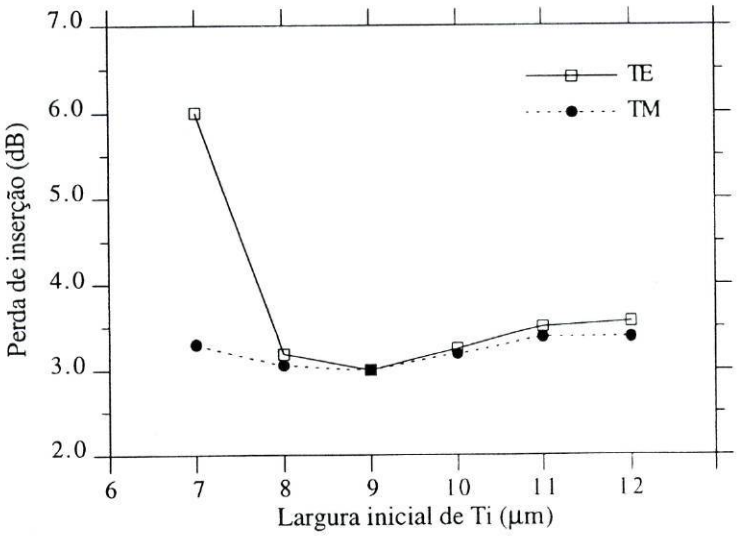


Figura 6.3: Perda de inserção total, medida entre fibras monomodo, em função da largura inicial de Ti.

Assumindo, para simplificar o cálculo, que o perfil do campo do modo do guia tem a forma de uma função gaussiana em ambas as direcções, estimou-se para o guia de 9 μm as eficiências de acoplamento entre o guia e a fibra de ≈93 % e ≈91 % para modos TE e TM, respectivamente, valores um pouco maiores do que os medidos. Dada a similitude das dimensões modais assume-se, também, que a perda de propagação medida no guia de 9 μm seja idêntica à perda de propagação dos guias de 10, 11 e 12 μm. O aumento da perda de inserção para os guias com largura menor que 8 μm indica que o modo está menos confinado nestes guias.

Medições efectuadas nos laboratórios da GEC-Marconi, Reino Unido, nas regiões dopadas com Er, utilizando um LED de espectro largo (1.4-1.6 μm) como fonte de sinal, mostraram que a perda de propagação nessas regiões aumenta ≈0.05 $dBcm^{-1}$ (≈10 % maior do que nos guias não dopados), o que indica que a atenuação dos guias (fora da banda de absorção) não é muito afectada pela incorporação de iões Er, e que o filme de Er deve estar totalmente difundido.

6.2.3 - Selecção do comprimento de onda de bombagem

Um esquema simplificado dos níveis de energia de $LiNbO_3$ dopado com iões de Er encontra-se na figura 5.19 do capítulo 5.

Os critérios de escolha do comprimento de onda de bombagem para lasers em fibra óptica podem ser encontrados em [7, 8]. Os comprimentos de onda de bombagem frequentemente utilizados para popular o nível $^4I_{13/2}$ em lasers e amplificadores em fibra óptica são: ≈810 nm (transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$), ≈980 nm (transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e ≈1480 nm (transição $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) [9].

A existência de uma banda de absorção a ≈810 nm sugere a possibilidade de excitar os iões de Er recorrendo a lasers semicondutores de AlGaAs, disponíveis comercialmente a baixo preço. No entanto, o fenómeno de absorção a partir do estado excitado (ESA) $^4I_{9/2}$ tende a degradar a qualidade dos dispositivos bombeados a este comprimento de onda. Este fenómeno dá origem a fluorescência, de tonalidade verde-amarela, correspondente à transição $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ que, concorrentemente com a radiação de bombagem a 810 nm, pode induzir variações de índice de refracção nos guias devido ao efeito fotorefractivo. A eficiência de bombagem a este comprimento de onda é baixa, dado que a absorção em Er:$LiNbO_3$ é uma ordem de grandeza menor do que a 980 e a 1480 nm.

A eficiência da bombagem a 980 nm de lasers e amplificadores em fibra foi demonstrada; em Er:$LiNbO_3$ existem, no entanto, alguns problemas. O primeiro é que o tempo de vida do nível $^4I_{11/2}$ é de 0.2 ms [10], o que quer dizer que o decaimento para o nível laser superior, $^4I_{13/2}$, se faz lentamente, dificultando a inversão de população [11]. O segundo problema é o efeito fotorefractivo devido à radiação de bombagem e à emissão de fluorescência na região visível do espectro, resultante da absorção a partir do estado excitado $^4I_{11/2}$. A redução do ganho devida ao efeito fotorefractivo é evidente nas medições de amplificação em guias de Ti em Er:$LiNbO_3$, bombeados a 980 nm [12].

A bombagem a 1480 nm é a mais utilizada na demonstração do funcionamento de dispositivos em Er:$LiNbO_3$ [13, 14, 15]. Uma desvantagem deste comprimento de onda provém do facto das bandas de absorção e de emissão estarem, em parte, sobrepostas e, portanto, o estado excitado ser parcialmente despopulado pela radiação de bombagem. O parâmetro de inversão de população em sistemas laser de 3-níveis, no limite de sinais de pequena intensidade e assumindo que existe um decaimento não-radiativo rápido dos iões do nível de bombagem para o nível laser superior, é dado por [8]:

$$\eta = \frac{N_2}{N_0} = \frac{\sigma_b^a}{\sigma_b^a + \sigma_b^e} \tag{6.3}$$

onde σ_b^a e σ_b^e são as secções eficazes de absorção e de emissão no comprimento de onda de bombagem, respectivamente, e N_0 e N_2 representam o número total de iões activos e o número de iões no nível laser superior. Esta expressão mostra que a inversão de população completa não

pode ser atingida na situação em que exista sobreposição parcial das bandas de absorção e de emissão. Em sistemas bombeados a 980 nm, as bandas de absorção e de emissão não estão sobrepostas e a secção eficaz de emissão no comprimento de onda da bombagem é pequena, sendo possível, portanto, a inversão máxima de população e a consequente despopulação do nível fundamental. No entanto, há algumas vantagens na bombagem dos iões Er a 1480 nm em relação à excitação a 980 nm: as perdas de propagação diminuem com o comprimento de onda [16] (a transmissividade do $LiNbO_3$ aumenta com o comprimento de onda e o espalhamento de Rayleigh diminui com a quarta potência do comprimento de onda); é simples fabricar guias de onda monomodo em ambos os comprimentos de onda de bombagem e de sinal; para idênticas dimensões dos modos, o efeito fotorefractivo é menos importante a comprimentos de onda maiores, o que permite melhor estabilidade temporal dos dispositivos; e é muito reduzida a probabilidade de absorção a partir do estado excitado.

6.2.4 - Caracterização de amplificadores integrados

Na medição da amplificação óptica de amostras dopadas com Er foi utilizada a montagem esquematizada na figura 6.4 a). A bombagem óptica foi efectuada por um díodo laser (Philips CQF752) a emitir a 1.48 μm com uma potência máxima de 85 mW. Como exemplo, apresenta-se na figura 6.5 o espectro de emissão (medido com uma resolução de 0.2 nm), estando o laser a emitir 44 mW; tem a largura de ≈15 nm (a meia altura) sendo constituido por várias linhas de emissão. A radiação é injectada numa das extremidades de um multiplexador de comprimento de onda (WDM) em fibra óptica. Um controlador de polarização colocado nesta extremidade do WDM permite controlar a polarização da bombagem, conforme esquematizado na figura 6.4 b). Como fonte de bombagem foi também utilizado um díodo laser a emitir a 980 nm com uma potência máxima de 120 mW. Dado este laser não possuir saída em fibra, foi possível utilizar um isolador de Faraday para minimizar instabilidades no laser devidas à rectroreflexão nas objectivas e na fibra, figura 6.4 c).

Como fonte de sinal foi utilizada, em primeiro lugar, uma fonte de luz branca, de modo a evitar efeitos de saturação e, assim, medir o ganho para pequenos sinais. A fonte é caracterizada por um espectro praticamente constante na região $1400 < \lambda < 1600$ nm, emitido por uma lâmpada de tungsténio-halogéneo de 100 W de potência eléctrica. Usou-se acoplamento por uma objectiva de microscópio a outra das portas do WDM, conforme ilustrado na figura 6.4 d). Para estudar a dependência do ganho com a polarização, substituiu-se a fonte de luz branca por um LED de espectro largo (1.4-1.6 μm); um controlador de polarização colocado na porta do dispositivo WDM foi utilizado para variar a polarização do sinal, figura 6.4 e).

A bombagem e o sinal são combinados pelo dispositivo WDM referido e acoplados à amostra. O sinal amplificado e a bombagem residual são desacoplados por uma objectiva de microscópio (OM x20) e analisados por um monocromador. As polarizações do sinal e da bombagem foram ajustadas medindo os respectivos estados de polarização na saída da amostra,

tendo-se evitado variações da polarização na fibra de acoplamento à amostra. Neste procedimento assume-se que a conversão de polarização do modo na propagação no guia é mínima [17].

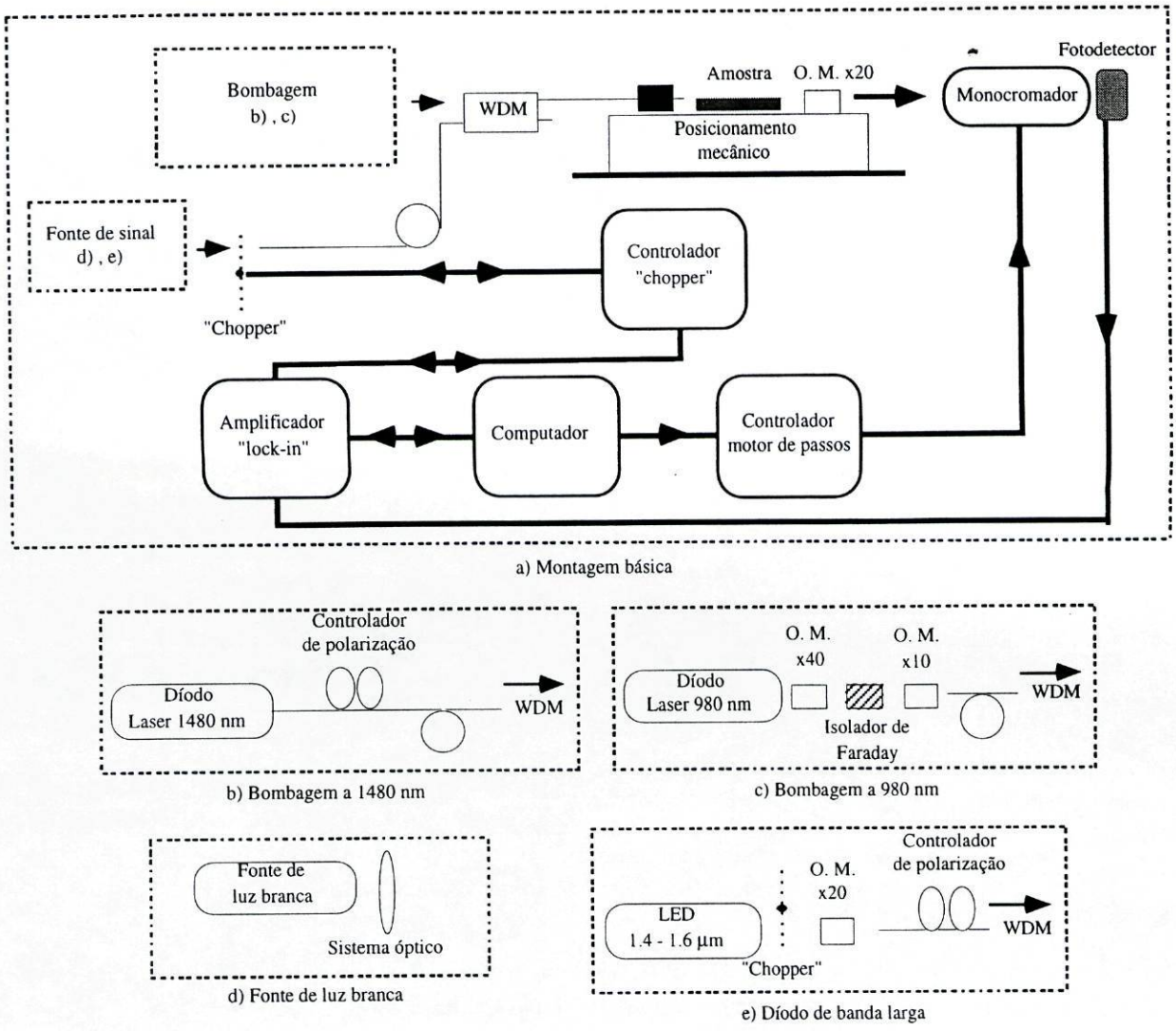


Figura 6.4: Montagem usada para medição de amplificação óptica em dispositivos integrados.

O sinal eléctrico de um fotodetector de InGaAs, colocado à saída do monocromador, é amplificado sincronamente pelo amplificador "lock-in" e digitalizado por um sistema de aquisição automático. O monocromador possui uma rede de difracção com 600 linhas por milímetro, movimentada por um motor de passos controlado pelo computador.

A definição de ganho utilizada é a razão entre a potência do sinal acoplada aos guias ($P_{S,E1}$) e a potência do sinal existente na extremidade oposta do guia ($P_{S,E2}$); o ganho de 0 dB corresponde, assim, a uma amplificação do sinal igual à respectiva atenuação. O cálculo do ganho dos amplificadores é baseado nas medições da potência do sinal transmitido através dos guias de onda e desacoplado pela objectiva (P_{S2}), e da potência do sinal presente na fibra de acoplamento, desacoplada pela mesma objectiva (P_{S1}), figura 6.6. Note-se que o ganho, definido por alguns autores, como a razão entre a potência do sinal existente na fibra de acoplamento (P_{S3})

e a potência do sinal desacoplada pela objectiva de saída (P_{S2}) é menor do que o ganho definido neste trabalho.

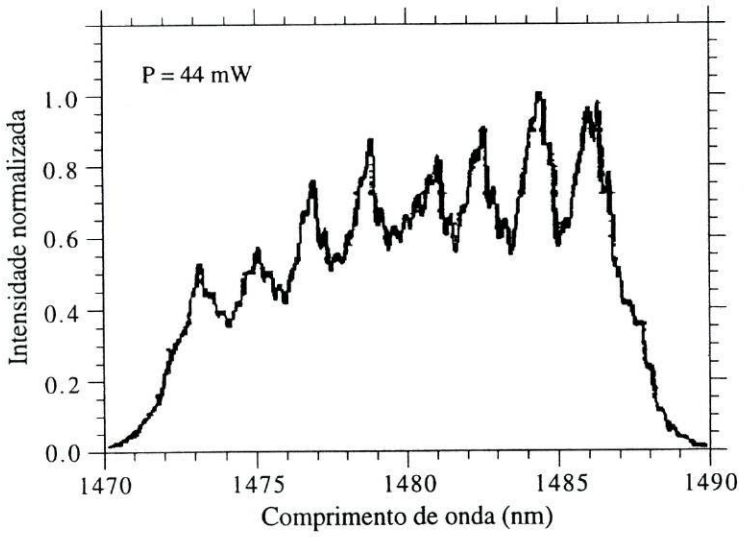


Figura 6.5: Espectro de emissão do díodo laser de bombagem.

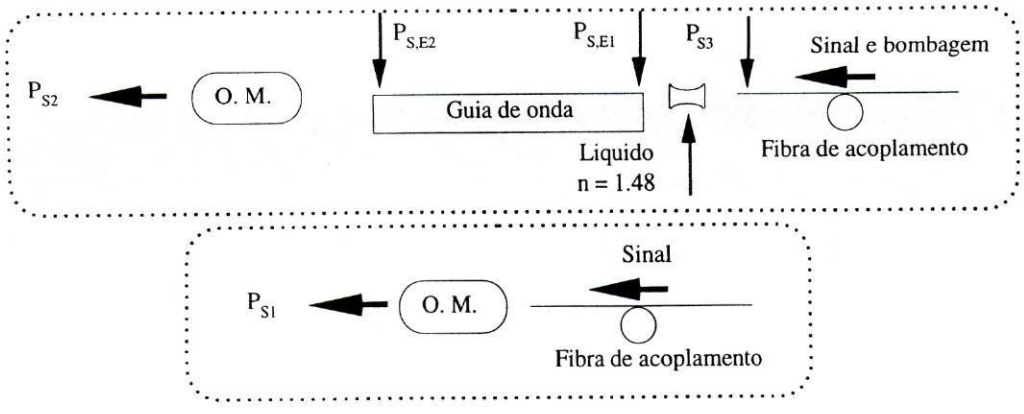


Figura 6.6: Ilustração das grandezas medidas.

Em todas as medições foi usado líquido de adaptação de índice (n=1.48) na fibra de acoplamento para reduzir as perdas por reflexão de Fresnel. A potência do sinal acoplada aos guias ($P_{S,E1}$) é calculada a partir da potência do sinal presente na fibra (P_{S3}), que por sua vez é calculada a partir da medição da potência desacoplada pela objectiva (P_{S1}), tendo em conta a reflexão de Fresnel de 0.16 dB e a eficiência de acoplamento fibra-guia. A potência do sinal na extremidade de saída ($P_{S,E2}$) é calculada a partir da medição da potência transmitida através guia (P_{S2}) tendo em consideração que, para a interface amostra/ar, a reflexão de Fresnel é de $\approx$0.5 dB. Considerou-se que o desacoplamento do sinal presente na fibra ou nos guias, pela objectiva de saída, é efectuado com a mesma eficiência.

A potência de bombagem acoplada aos guias é calculada semelhantemente, a partir da medição da potência na extremidade da fibra de acoplamento, sabendo que a perda por reflexão é 0.16 dB e que a eficiência de acoplamento é a referida anteriormente. A potência medida na saída

da fibra do laser é a potência integrada pelo fotodetector em toda a banda de emissão do laser; dado que a largura da banda de absorção do Er (medida a 3 dB) a 1.48 μm é ≈10 nm (ver figura 5.24 do capítulo 5), estimou-se que a potência de bombagem efectiva, situada no interior da banda de absorção, é ≈60 % menor do que a potência acoplada ao guia. Para diferentes potências do laser de bombagem, o espectro será eventualmente diferente; nomeadamente, para potências maiores, o espectro pode ser mais estreito e afastar-se do pico de absorção do material.

6.2.5 - Resultados experimentais

6.2.5.1 - Bombagem a 1480 nm

Sinal e bombagem não polarizados

As medições que se apresenta foram efectuadas em guias com a largura inicial da linha de Ti de 11 μm, e em seis diferentes regiões de dopagem com Er da amostra: na região com dopagem planar e nas regiões com dopagens localizadas com as larguras iniciais de Er de 4, 5, 6, 7 e 9 μm, figura 6.1. Nestas medições não foi verificada a polarização do sinal e da bombagem. Na figura 6.7 representa-se o ganho na região de 1500 a 1600 nm, para vários valores da potência de bombagem efectiva, $P_b(0)$; a resolução do monocromador foi ajustada a 2 nm.

Para o guia fabricado na região com dopagem planar de Er, a máxima diminuição da absorção é de 12.5 dB a 1531 nm (diferença entre a absorção para as potências de bombagem de zero e de 36 mW), valor que conduz ao ganho de $7.7\text{x}10^{-2}$ $\text{dBcm}^{-1}\text{mW}^{-1}$, menor do que o correspondente valor $2.8\text{x}10^{-1}$ $\text{dBcm}^{-1}\text{mW}^{-1}$ extraído dos dados de [18], devido à menor perda dos guias (0.1 dBcm^{-1}) e à maior concentração de Er dessa amostra e, principalmente, à maior eficiência da bombagem. O ganho máximo é de ≈0 dB a 1561 nm, o que quer dizer que a amplificação é, para a máxima potência de bombagem efectiva disponível (36 mW), idêntica à atenuação. A este comprimento de onda, estima-se que, em [18], o ganho de 0 dB deverá ter sido atingido para a potência de bombagem de ≈10 mW a 1480 nm, numa amostra bombeada por um laser "colour center". O espectro do sinal torna-se constante entre 1560 e 1580 nm, figura 6.7 a), para uma potência de bombagem de 14 mW, concluindo-se que o material atingiu a transparência. A potência de bombagem necessária para atingir a transparência aumenta com a diminuição do comprimento de onda, dado que as transições respectivas se efectuam para os sub-níveis de Stark inferiores do nível fundamental $^4I_{15/2}$ (mais populados), sendo mais difícil atingir a inversão de população. O máximo ganho a 1531 nm é ≈0.5 dB, obtido no guia com uma largura inicial de 7 μm de Er, para uma potência de bombagem efectiva de 36 mW.

A absorção a 1400 nm foi medida nos vários guias, estando compreendida entre 0.9 e 1.2 dB; ela é devida apenas à atenuação do guia, uma vez que os iões de Er não absorvem a este comprimento de onda. Assim, a atenuação dos guias de Ti de 11 μm de largura tem o valor médio de 0.2 dBcm^{-1}, valor próximo de 0.3 dBcm^{-1} medido para o guia de 9 μm de Ti.

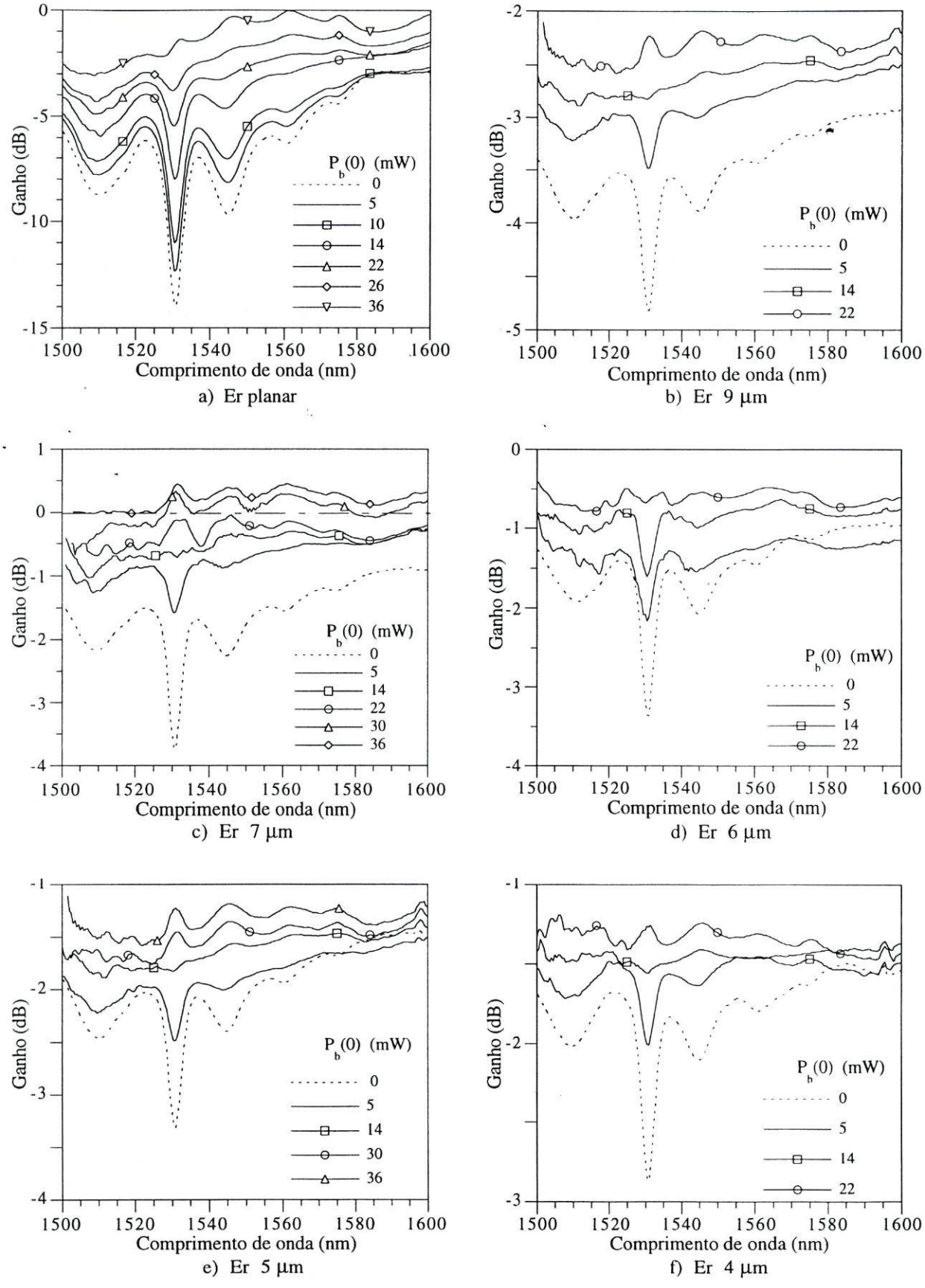


Figura 6.7: Espectro de ganho em guias de 11 μm de largura de Ti, para diferentes larguras do filme inicial de Er: a) planar, b) 9 μm, c) 7 μm, d) 6 μm, e) 5 μm, f) 4 μm.

Na figura 6.8 ilustra-se a variação do ganho com o aumento da potência de bombagem para guias com 11 μm de largura inicial de Ti situados na região com dopagem planar de Er e na região de 7 μm de largura inicial, para os comprimentos de onda de 1531, 1546 e 1561 nm. O ganho aumenta com o aumento do comprimento de onda, dado que, como se referiu, as transições respectivas ocorrem para os sub-níveis de Stark do nível fundamental menos populados, sendo a inversão de população atingida mais facilmente e a re-absorção menor.

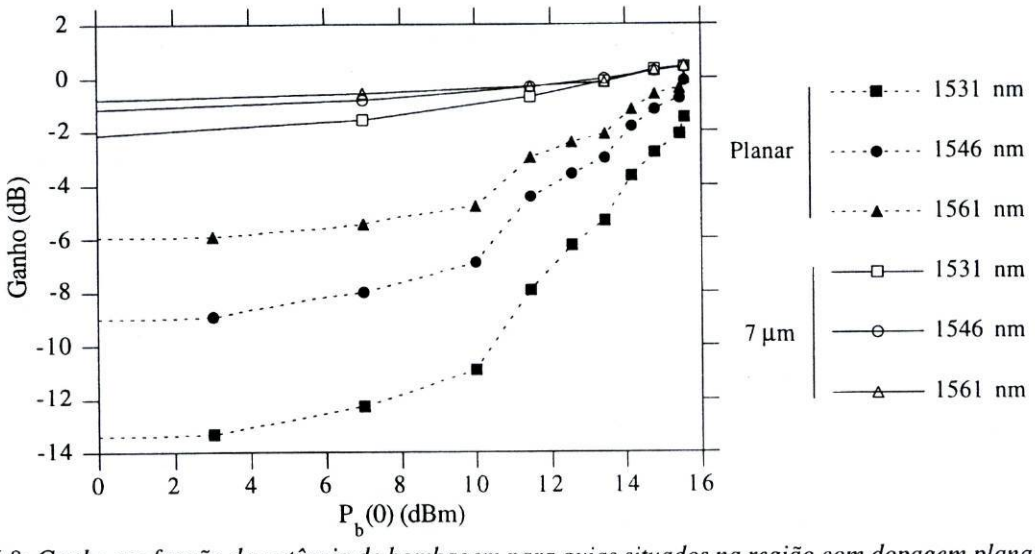


Figura 6.8: Ganho em função da potência de bombagem para guias situados na região com dopagem planar de Er e na região de 7 μm de largura inicial, para 1531, 1546 e 1561 nm.

A figura 6.9 representa o ganho do sinal (a 1531 nm) com potência de bombagem de 0, 14 e 36 mW acopladas ao guia de 11 μm de Ti, em função da largura inicial do filme de Er; as linhas horizontais representam o valor do ganho correspondente à dopagem superficial. As barras de erro verticais representadas indicam a possibilidade do ganho variar ± 0.5 dBcm^{-1} devido à não-homogeneidade da qualidade do polimento das extremidades da amostra na região dos guias (valor estimado a partir das variações das perdas em vários guias nominalmente idênticos).

A absorção sem bombagem diminui com a diminuição da largura do filme de Er, dado a quantidade de iões responsáveis pela absorção diminuir também. Para as potências de bombagem de 14 e 36 mW, o ganho aumenta com o aumento da largura do filme de Er até 7 μm, valor a partir do qual diminui, o que mostra claramente o efeito do confinamento dos iões no volume do modo; todavia, se a largura do filme de Er continuar a aumentar, a quantidade de iões existente no interior do volume do modal permanece constante (as dimensões do modo são constantes, determinadas pela largura de Ti escolhida). Por outro lado, aumenta o número de iões nas regiões onde a intensidade do modo de bombagem é menor (partes laterais do modo), que contribuem para a absorção do sinal e correspondente diminuição do ganho. Portanto, a potência de bombagem necessária para atingir um determinado valor de ganho pode ser minimizada optimizando a largura inicial do filme de Er, uma vez fixadas as dimensões do modo (determinadas pelos parâmetros de fabricação do guia de Ti).

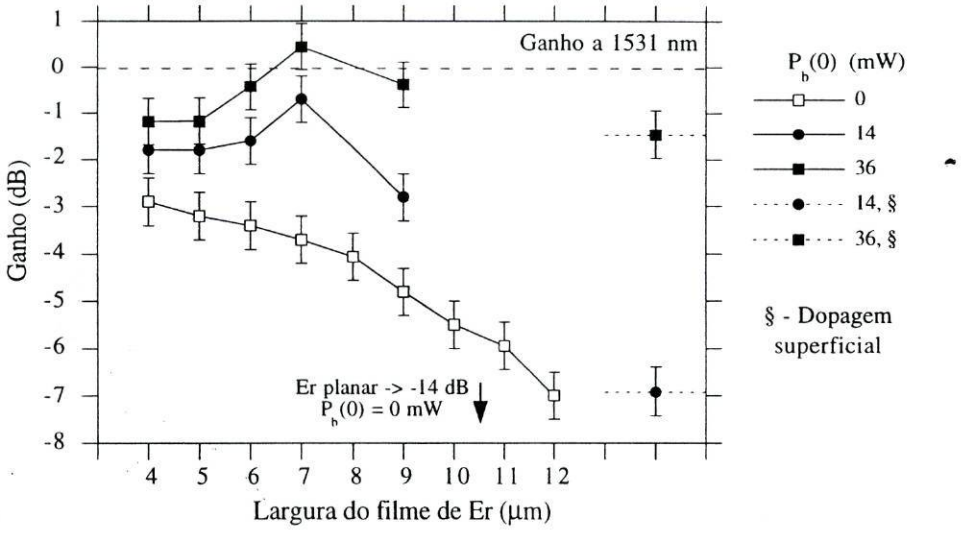


Figura 6.9: Ganho a 1531 nm em função da largura inicial do filme de Er, para vários valores de $P_b(0)$.

Sinal e bombagem polarizados

Com a finalidade de estudar a variação do ganho com o estado de polarização dos modos de sinal e de bombagem, a montagem experimental foi modificada, incluindo controladores de polarização do sinal, figura 6.4 e), e da bombagem, figura 6.4 b).

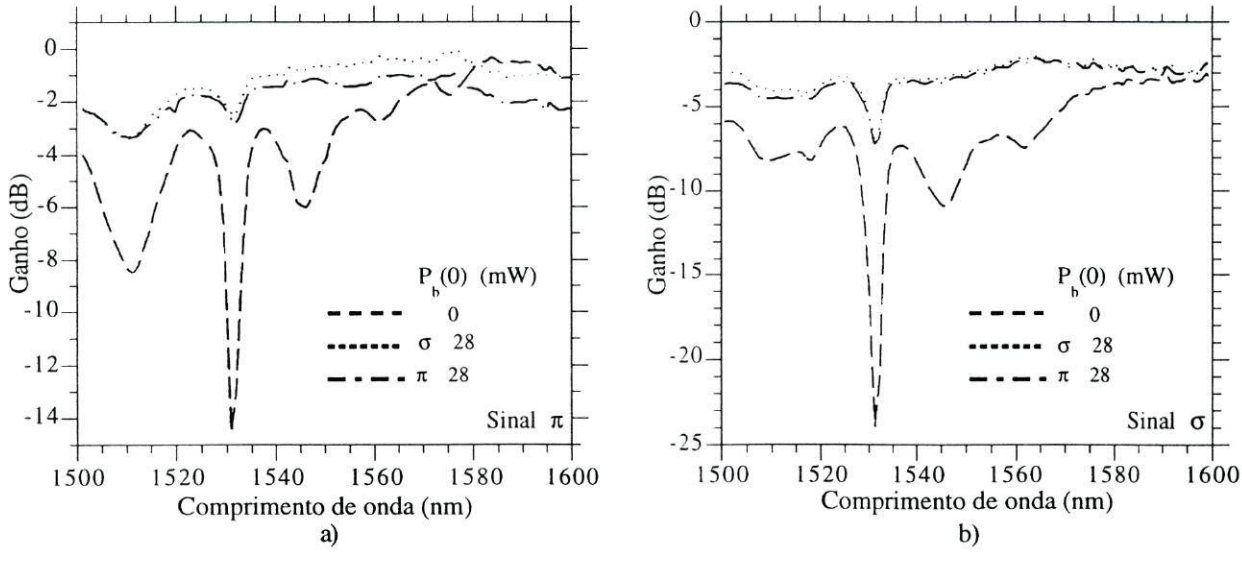


Figura 6.10: Espectro de ganho (para ambas as polarizações da bombagem) para as polarizações do sinal: a) π, b) σ.

O valor máximo da absorção da bombagem ocorre a 1478 nm para a polarização π (paralela ao eixo óptico do cristal), e a 1484 nm para a polarização σ (perpendicular ao eixo óptico do cristal). Como o espectro de emissão do laser de bombagem é mais largo do que a diferença destes dois valores, não é esperada grande variação da absorção da bombagem. Na figura 6.10 representa-se as medições efectuadas no guia de onda de 9 μm de largura inicial do filme de Ti, na região com dopagem planar de Er, para as polarizações π e σ do sinal; a resolução

do monocromador foi ajustada a 1 nm. Em cada caso o ganho foi medido para o valor da potência de bombagem acoplada de 28 mW e para ambas as polarizações. Como se pode ver nas figuras, a absorção do sinal a 1531 nm é consideravelmente mais elevada para a polarização σ do que para a polarização π; o ganho é ligeiramente maior para a polarização σ da bombagem. Estas observações concordam com Brinkmann et al. [18], onde foi estabelecido que em amplificadores em $LiNbO_3$ dopado com Er o ganho a 1531 nm é máximo para a polarização σ do sinal e da bombagem, devido às secções eficazes de emissão e de absorção serem maiores para esta polarização, conforme se pode ver na tabela 5.10 do capítulo 5.

6.2.5.2 Bombagem a 980 nm

O ganho medido entre 1440 e 1640 nm, num guia de Ti de 11 μm de largura situado numa região com dopagem planar de Er, quando bombeado por um laser a emitir a 980 nm (potência máxima de 120 mW), está representado na figura 6.11. Nestas medições não foram controladas as polarizações do sinal e da bombagem.

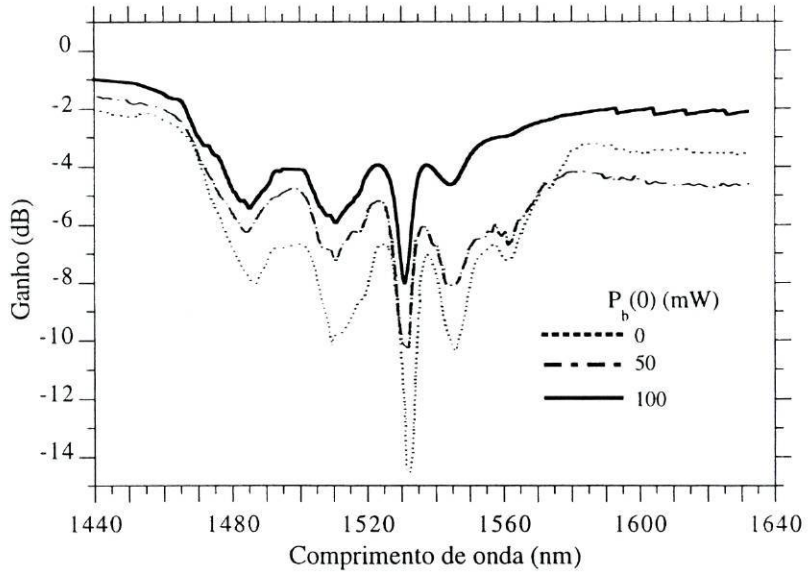


Figura 6.11: Espectro de ganho num guia de de Ti de 11 μm de largura, com bombagem a 980 nm.

A 1400 nm, a absorção (devida apenas à atenuação do guia) é de 1.7 dB, calculando-se o valor de 0.4 $dBcm^{-1}$ para a atenuação, valor comparável ao indicado anteriormente. Para a potência de bombagem indicada foi medida uma redução da absorção de apenas 6.5 dB a 1531 nm. O reduzido ganho do dispositivo é devido, em princípio, ao facto do guia possuir três modos a 980 nm e, principalmente, devido ao fenómeno de absorção a partir do estado excitado (ESA) $^4I_{11/2}$. Conforme foi referido no capítulo 5 (ver figura 5.32), a este fenómeno está associada a intensa emissão de fluorescência (radiação de tonalidade verde-amarelo não direccional) numa banda centrada a ≈550 nm, a partir do estado $^4S_{3/2}$, facto que foi observado no decurso da experiência. O funcionamento do dispositivo é também afectado pelo efeito fotorefractivo, originado quer pelo laser de bombagem, quer pela fluorescência em comprimentos

de onda situados na região visível do espectro.

Um ganho de 2.7 dB a 1532 nm, para uma potência de bombagem acoplada ao guia de 80 mW a 980 nm, foi medido num guia de 1.7 cm de comprimento [12], não sendo referidos os estados de polarização do sinal e da bombagem (os autores mencionam, também, uma intensa fluorescência verde). A dopagem realizada é nominalmente idêntica à utilizada neste trabalho; a diferença entre as duas amostras reside, basicamente, nas características dos guias. Em [12], as dimensões dos guias da amostra (6 a 9 μm de largura), a espessura do filme de Ti (80 nm) e os parâmetros de difusão conduzem, provavelmente, a uma optimização do ganho para este tipo de bombagem, que se traduz por um melhor ajuste entre os modos de bombagem e o modo do sinal. Foi demonstrado recentemente um laser a emitir a 1531 nm, fabricado numa amostra "x-cut" e com propagação segundo o eixo z, dopada por difusão térmica de um filme de Er [19]. A cavidade foi formada por um espelho com reflectividade de 99 % a 1531 nm, colocado numa das extremidades, e pela face oposta da própria amostra; o dispositivo emitiu 1.2 mW a 1531 nm para uma potência absorvida de 25 mW a 980 nm.

O interesse neste comprimento de onda de bombagem reside, fundamentalmente, no facto de estarem disponíveis comercialmente lasers semicondutores a emitir a 980 nm, a relativamente baixo preço. Para fabricar lasers e amplificadores integrados neste sistema material, bombeados a 980 nm, é necessário projectar os guias de onda de modo a maximizar o ajuste entre os modos de bombagem e de sinal. A diminuição do efeito fotorefractivo é um aspecto muito importante nestes dispositivos [20]. A dopagem de substratos de $MgO:LiNbO_3$ com ZnO pode conduzir a uma melhoria da qualidade destes dispositivos [21].

6.2.6 - Amplificadores com dopagem localizada

Para simular o comportamento dos amplificadores realizados em amostras dopadas por difusão de um filme planar ou de linhas de Er, foi desenvolvido um programa de computador que implementa um modelo de amplificadores integrados de 3-níveis, análogo ao descrito na secção 2.4.2.4 do capítulo 2 para amplificadores em substratos dopados homogeneamente. O modelo referido foi modificado para ter em consideração perfis de concentração graduais em ambas as direcções transversais à direcção de propagação.

Na figura 6.12 apresenta-se, como exemplo, os perfis de concentração de Er correspondentes a cortes em largura (z, eixo óptico do cristal) e em profundidade (x), das regiões de dopagem planar e dopagem localizada com largura inicial de 1, 5, 10, 15 e 20 μm, calculados a partir da expressão (3.31) do capítulo 3. Os valores dos coeficientes de difusão a 1150 °C para as direcções x (0.03 μm^2h^{-1}) e z (0.05 μm^2h^{-1}) utilizados no cálculo foram os extraídos a partir da medição das amostras S87 ("x-cut") e S84 ("z-cut") dopadas com Er e difundidas a 1150 °C durante 99 h.

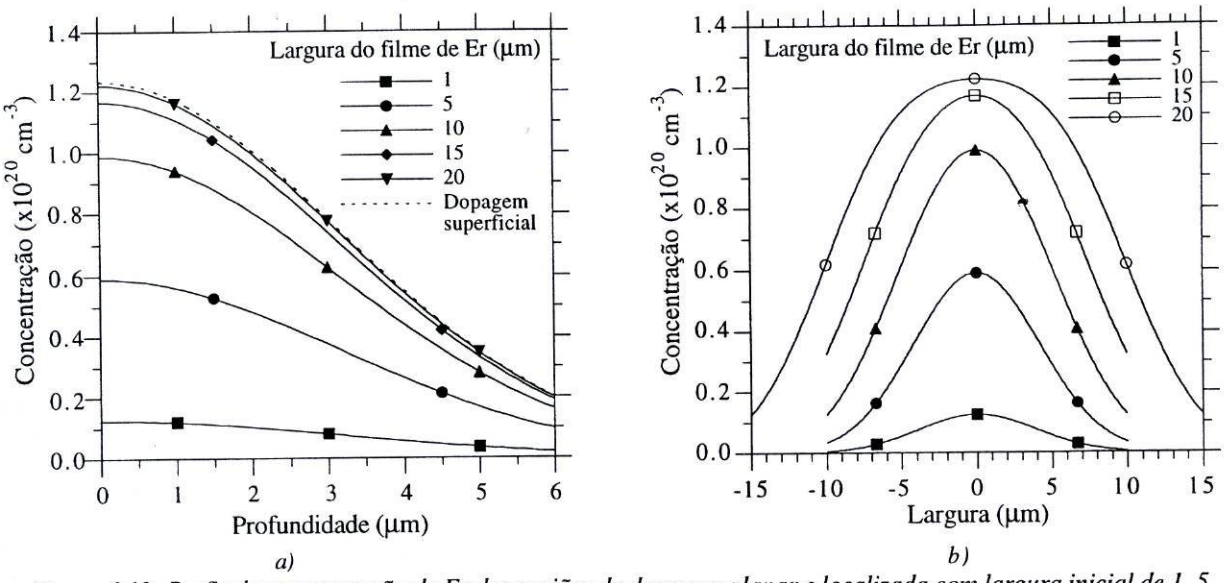


Figura 6.12: Perfis de concentração de Er das regiões de dopagem planar e localizada com largura inicial de 1, 5, 10, 15 e 20 μm: a) corte em profundidade, b) corte em largura.

Calculou-se o ganho dos amplificadores em função da potência de bombagem acoplada, da largura inicial da região dopada com Er, do comprimento do substrato e da área efectiva de bombagem, tendo sido utilizados os seguintes valores para as grandezas relevantes:

- Polarização: paralela ao eixo x (polarização σ)
- Comprimento de onda de bombagem: 1484 nm; σ_a^b(pol. σ) = 5.9×10^{-21} cm^{-3} [4]
- Comprimento de onda de sinal: 1531 nm; σ_e^s(pol. σ) = 2.4×10^{-20} cm^{-3} [4]
  σ_a^s(pol. σ) = 2.6×10^{-20} cm^{-3} [4]
- Tempo de vida: 2.2 ms
- Perda de propagação a 1484 e a 1531 nm: 0.35 dBcm^{-1} (0.08 cm^{-1})

No cálculo considerou-se as larguras dos modos do guia de 11 μm de largura de Ti, tendo-se assumido para os perfis de intensidade dos modos a 1484 e 1531 nm uma função gaussiana e uma função de Hermite-Gauss nas direcções horizontal e vertical, respectivamente (equações (4.6) e (4.7) do capítulo 4), com as larguras de 7.4 e 5.4 μm, respectivamente (definidas a $1/e^2$ do valor máximo e calculadas a partir dos dados da figura 6.2); resulta para este guia a área efectiva de bombagem de 84 μm^2.

Na figura 6.13 representa-se a absorção do sinal sem bombagem em função da largura inicial do filme de Er, para substratos com 25, 35, 45, 55 e 65 mm de comprimento; para o comprimento de 45 mm representa-se também a absorção num guia com a área efectiva de bombagem de 118 μm^2.

As linhas horizontais representam o valor da absorção para dopagem superficial (concentração na superfície de $\approx1.2\times10^{-20}$ cm^{-3}) que é, portanto, o valor máximo da absorção para um determinado substrato e para a área efectiva considerada. Para um dado valor do comprimento do substrato, mantendo as larguras dos modos constantes, a absorção aumenta com o aumento da largura do filme de Er, pois a concentração de iões activos aumenta no interior do modo de sinal. A absorção e a respectiva derivada são maiores para substratos com maior

comprimento, dado que a quantidade total de iões activos é maior. Para um substrato com 45 mm de comprimento, a absorção é maior para um guia com menor área efectiva, pois o modo de sinal está mais confinado à região com iões activos.

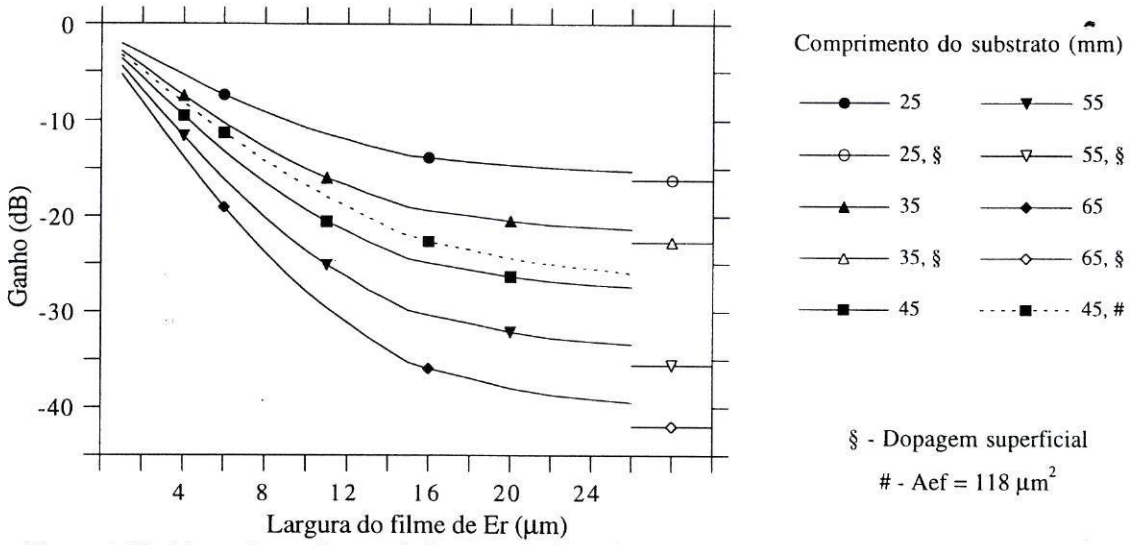


Figura 6.13: Absorção em função da largura do filme de Er para substratos com 25, 35, 45, 55 e 65 mm de comprimento e para as áreas efectivas de bombagem de 84 e 118 μm².

Na figura 6.14 ilustra-se o ganho em função da potência de bombagem num substrato com 45 mm de comprimento, para vários valores da largura do filme de Er, para dopagem superficial e para um substrato dopado homogeneamente com concentração de 1.2×10^{-20} cm^{-3}. Para os valores de 20, 30 e 40 mW da potência de bombagem, representa-se na figura 6.15 a variação do ganho com a largura do filme de Er, e os valores do ganho para dopagens superficial e homogénea correspondentes aos cálculos da figura 6.14.

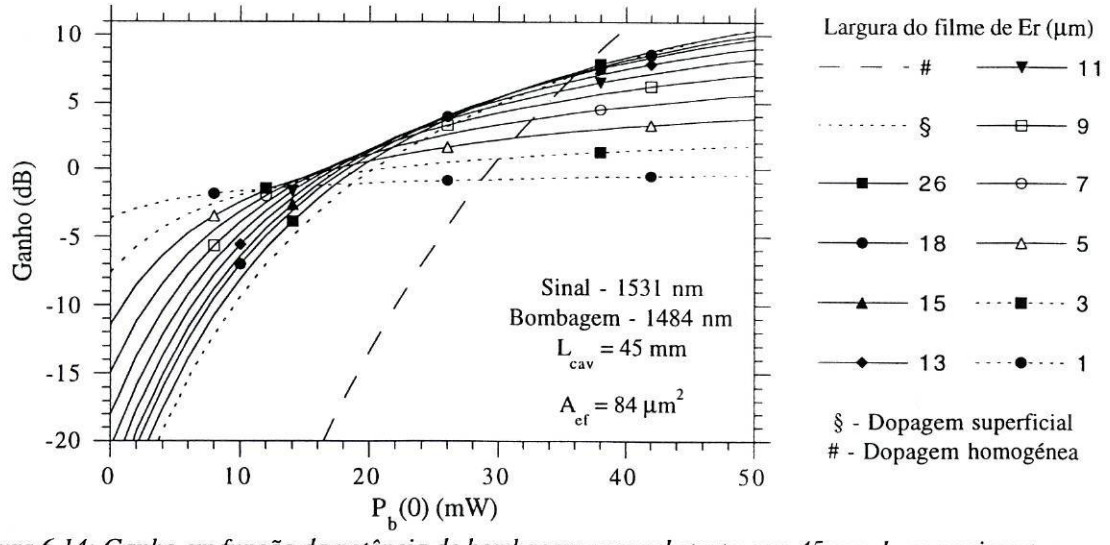


Figura 6.14: Ganho em função da potência de bombagem num substrato com 45 mm de comprimento para vários valores da largura do filme de Er, para dopagens superficial e homogénea.

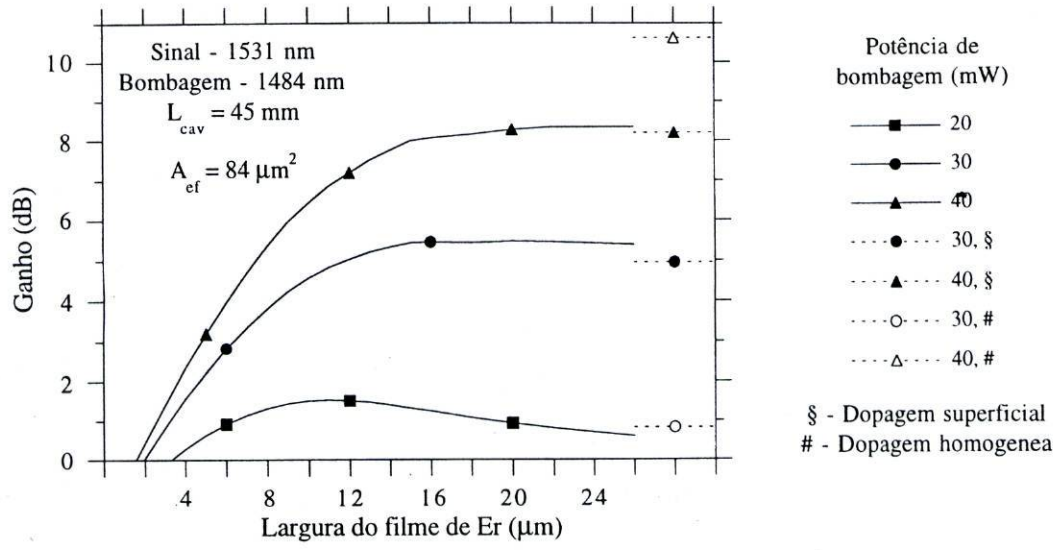


Figura 6.15: Ganho em função da largura do filme de Er para 20, 30 e 40 mW de potência de bombagem.

Das figuras conclui-se que a dopagem homogénea conduz ao maior valor da absorção e a maiores valores de ganho do que as dopagens localizada ou superficial, para potências de bombagem maiores do que ≈35 mW. No entanto, para valores menores (30 mW, por exemplo) o ganho é maximizado com dopagem superficial ou localizada; larguras do filme entre 15 e 22 μm optimizam o ganho. Para potências de bombagem ainda menores nota-se mais claramente que a dopagem localizada optimiza o ganho; para 20 mW a dopagem a partir de um filme de 11 μm de largura conduz a ganhos maiores que a dopagem superficial.

Em [4] encontram-se gráficos do género dos que se ilustram na figura 6.14, relativos a um amplificador fabricado em condições análogas às consideradas neste trabalho, para dopagens superficial e localizada (larguras iniciais de 3 e 7 μm), verificando-se que a variação do ganho é análoga à calculada neste trabalho.

Para uma dada potência de bombagem, para além da dopagem localizada, a área efectiva de bombagem e o comprimento do substrato, permitem ainda maximizar o ganho.

Na figura 6.16 representa-se a variação do ganho com a largura do filme de Er para 20, 30 e 40 mW de potência de bombagem, e para dois guias com as áreas efectivas de 84 e 118 μm^2.

Esta figura ilustra a importância da área efectiva no valor do ganho. Note-se que valores de ganho idênticos podem ser obtidos com 30 mW de bombagem no guia com 84 μm^2 de área efectiva, ou com 40 mW no guia com 118 μm^2 de área efectiva; note-se ainda que, para a potência de 20 mW, o guia de 84 μm^2 apresenta ganho, contrariamente ao guia de 118 μm^2. Note-se que, para valores crescentes da área efectiva, se torna mais relevante a localização do dopante.

Na figura 6.17 representa-se, para uma área efectiva de bombagem de 84 μm^2, a evolução do ganho com o aumento da largura do filme de Er para substratos com comprimentos de 25 a 65 mm e para as potências de bombagem de 20 e 30 mW. Das figuras conclui-se que, para um determinado valor da bombagem e para cada valor do comprimento, existe uma largura do filme

de Er que optimiza o ganho, notando-se, ainda, que existe um valor do comprimento que maximiza o ganho.

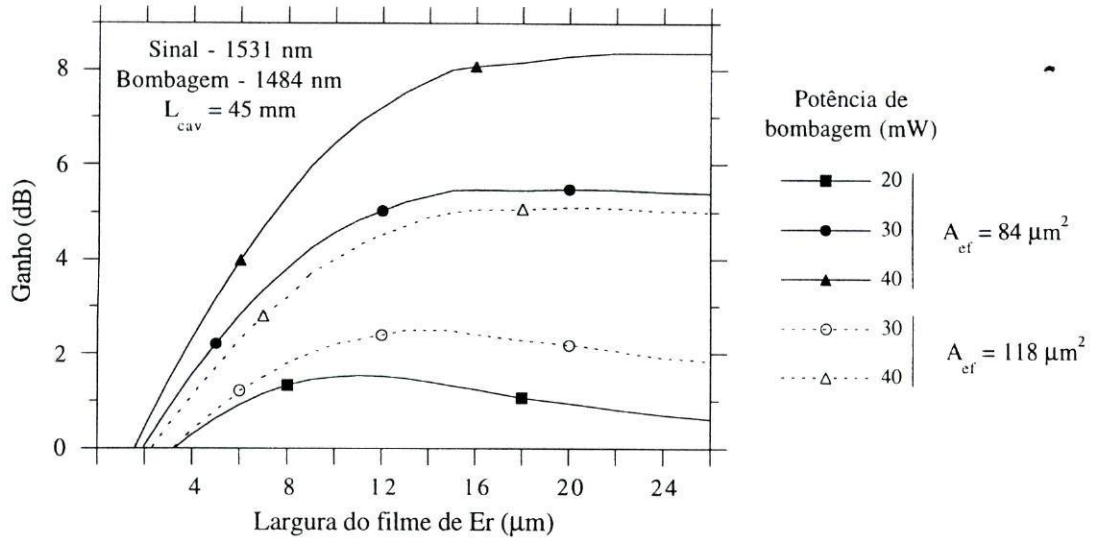


Figura 6.16: Ganho em função da largura do filme de Er para 20, 30 e 40 mW de potência de bombagem, e para dois guias com as áreas efectivas de 84 e 118 μm².

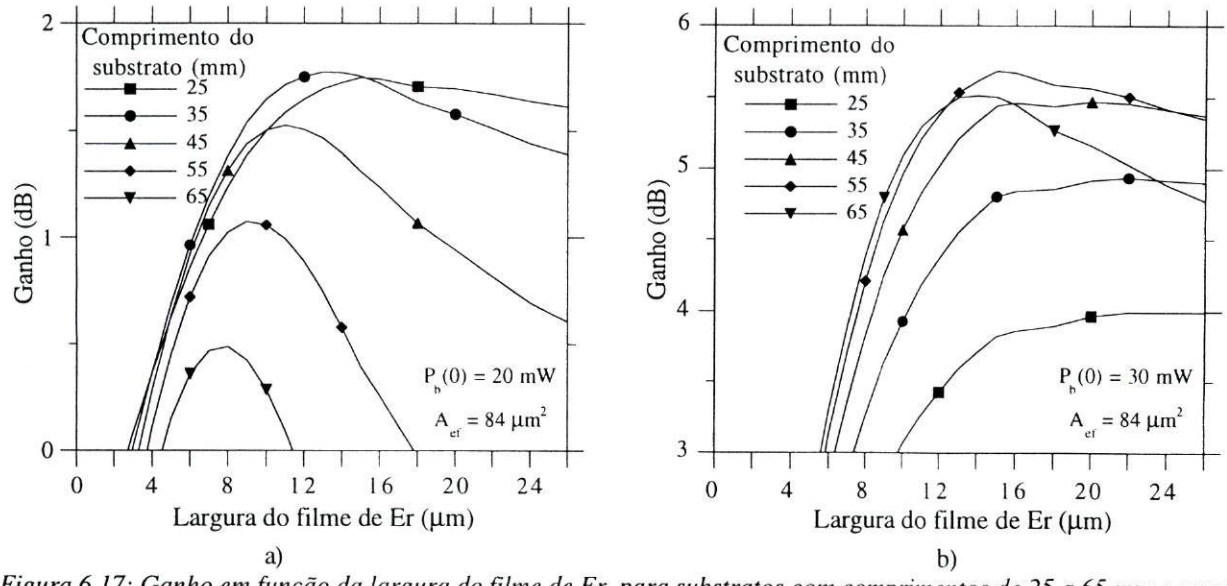


Figura 6.17: Ganho em função da largura do filme de Er, para substratos com comprimentos de 25 a 65 mm e para as potências de bombagem de 20 e 30 mW.

Para salientar a influência do comprimento do substrato e da potência de bombagem no ganho do amplificador, representa-se na figura 6.18, para as potências de bombagem referidas, o ganho máximo para cada comprimento do substrato (entre 15 e 75 mm) e a correspondente largura óptima do filme para a qual esse máximo de ganho ocorre. Note-se que, para determinado valor da bombagem, existe um comprimento que maximiza o ganho; com o aumento do comprimento do substrato, a largura do filme de Er que optimiza o ganho diminui.

Este tipo de análise permite o projecto optimizado de amplificadores recorrendo a dopagem localizada, para dados potência de bombagem e características do guia de onda.

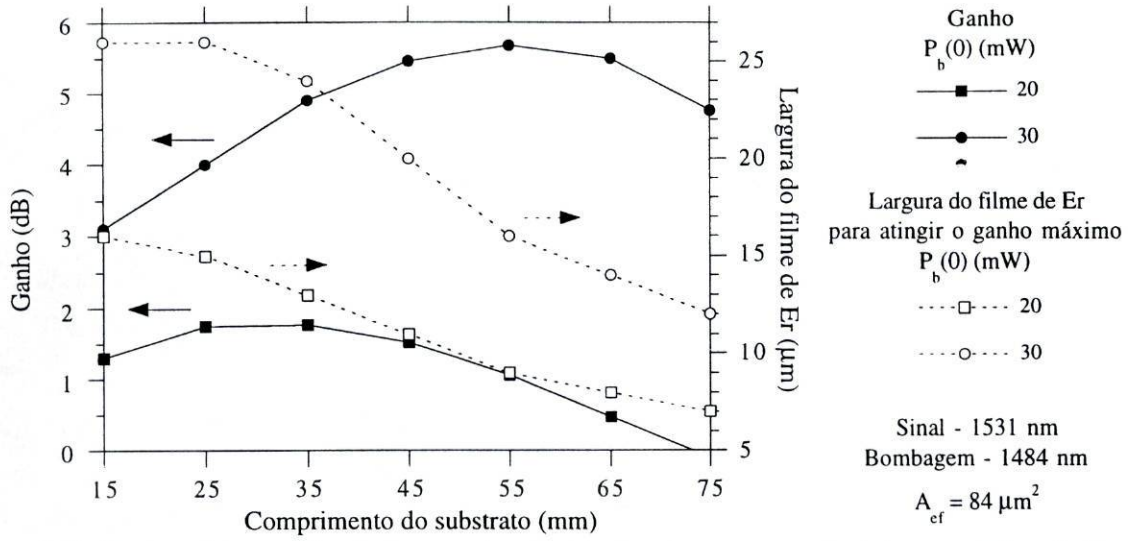


Figura 6.18: Ganho máximo em função do comprimento do substrato e correspondente largura óptima do filme de Er, para as potências de bombagem de 20 e 30 mW.

6.3 - Emissão laser em Nd:$LiNbO_3$

A emissão laser a 1.08 μm foi demonstrada em guias de onda em substratos de Nd:$LiNbO_3$ dopados homogeneamente [22], bem como em substratos dopados por difusão de filmes metálicos superficiais nos quais se fabricaram guias de onda de Ti [25, 27] e por permuta de protões [23]. Em [25], a emissão foi obtida à temperatura ambiente numa cavidade, não optimizada, de 45 mm de comprimento e formada pelas reflexões de Fresnel, tendo sido usadas potências de bombagem moderadas, o que evita dificuldades resultantes do efeito fotorefractivo.

Procurou-se, neste trabalho, obter emissão laser em cavidades de menor comprimento, optimizando, assim, a área do substrato, mantendo a operação em regime contínuo e à temperatura ambiente. Para manter a potência de bombagem em valores aceitáveis tendo em conta o efeito fotorefractivo, procurou-se optimizar a cavidade de modo a minimizar o limiar de emissão.

A emissão laser a 0.9 μm foi demonstrada sendo, no entanto, instável [35]. A emissão parasita a 1.08 μm, que possui um ganho mais elevado, dificulta a operação a 0.9 μm. São propostas algumas soluções para aumentar a diferença entre as potências de bombagem limiar a 0.9 e 1.08 μm.

6.3.1 - Fabricação e caracterização de guias de onda

Fabricação de amostras

Num substrato de $LiNbO_3$ orientado segundo o eixo x, com as dimensões de 50x50x1 mm^3, foi depositado, por evaporação térmica utilizando um filamento de tungsténio, um filme de Nd com a espessura de 8±2 nm (medida com um perfilómetro). Seguindo um processo idêntico ao descrito anteriormente, procedeu-se à difusão dos iões de Nd, colocando os substratos num forno durante 240 h a 1090 °C. O perfil de concentração dos iões de Nd,

calculado a partir do coeficiente de difusão da tabela 3.25 do capítulo 3 [24] para a temperatura de 1072 °C, é caracterizado pela concentração à superfície de $\approx 10^{20}$ cm^{-3} e profundidade de ≈5.6 μm, assumindo um perfil de concentração gaussiano. O esgotamento do filme de Nd é crucial pois, se tal não acontecer, a superfície do substrato permanece rugosa, podendo mesmo tornar impraticável a fabricação de guias de onda. Da equação (3.29) do capítulo 3 retira-se que, para esta espessura inicial do filme, o tempo de difusão para esgotamento do filme é de ≈230 h à temperatura de 1072 °C. Para assegurar a completa difusão, utilizou-se uma temperatura e um tempo ligeiramente superiores; uma vez que a temperatura é superior à considerada no cálculo, e dado que o filme inicial se esgota durante o processo, espera-se uma concentração na superfície um pouco menor e uma profundidade ligeiramente maior. Neste substrato foram definidas linhas de Ti alinhados com o eixo y, com larguras iniciais de 3 a 16 μm e 95 nm de espessura. A estrutura foi, em seguida, difundida a 1005 °C durante 9 h. O substrato foi cortado em várias amostras que, depois de polidos os respectivos topos, possuiam as dimensões de 10x10 mm^2 .

Caracterização de guias de onda

O método de medição das dimensões modais descrito na secção 4.3 do capítulo 4 foi utilizado para caracterizar os guias de uma das amostras fabricadas. Foram efectuadas medições no comprimento de onda de emissão laser (1084 nm) para polarização paralela ao eixo óptico do cristal, e no comprimento de onda de bombagem (808 nm) em polarização perpendicular ao eixo do cristal. Como exemplos dos perfis medidos apresenta-se, na figura 6.19, os perfis vertical e horizontal do guia de 7 μm de largura inicial de Ti, a 1.08 μm.

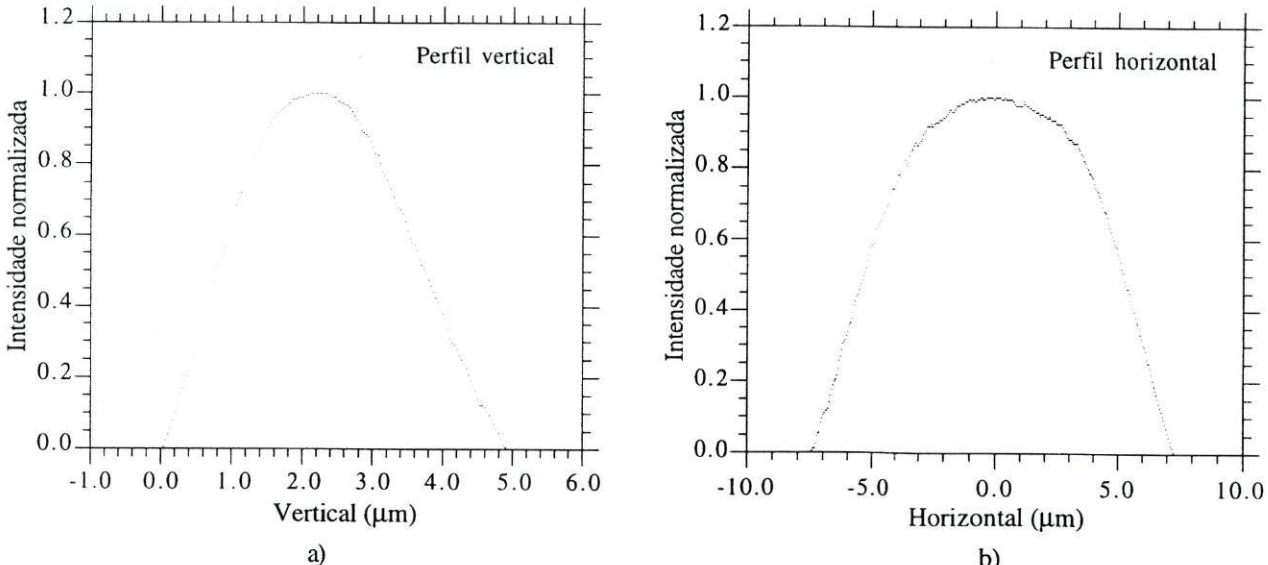


Figura 6.19: Perfis de intensidade do modo do guia de 7 μm a 1084 nm: a) vertical, b) horizontal.

A variação das dimensões dos modos encontra-se representada na figura 6.20 para os guias que possuem apenas um modo de propagação; para os guias com maiores larguras de Ti é indicado o número de modos propagados. A 1084 nm os guias com largura inicial maior do que

10 μm possuem dois ou três modos de propagação, e a 808 nm os guias com largura maior do que 6 μm possuem dois a cinco modos.

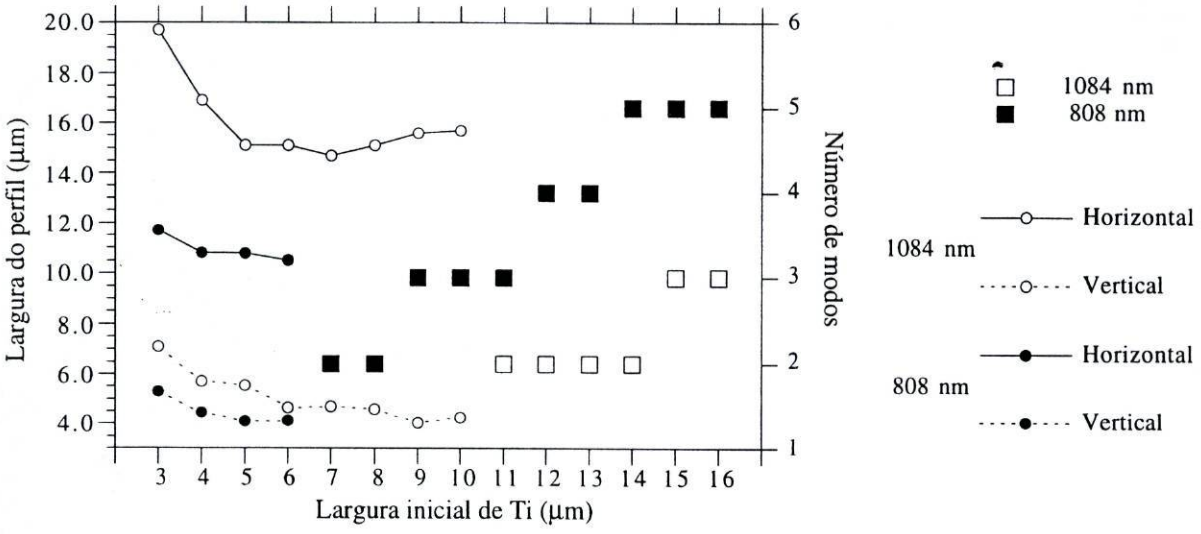


Figura 6.20: Variação das dimensões modais (definidas a $1/e^2$) e do número de modos com a largura inicial de Ti nos comprimentos de onda de emissão laser (1084 nm, polarização π) e de bombagem (808 nm, polarização σ).

O feixe de um laser de Nd:YAG foi injectado numa das extremidades de uma fibra (monomodo a ≈800 nm), e a outra extremidade foi utilizada para acoplar a radiação aos guias, não se tendo controlado a polarização. Seguindo o método descrito na secção 6.2.2, mediu-se as perdas de inserção (perdas de propagação e de acoplamento) a 1.06 μm nos guias de 6 e 7 μm de largura inicial, numa das amostras de 10 mm de comprimento. A partir dos dados obtidos, calculou-se a perda de propagação de 0.5 $dBcm^{-1}$, com uma variação de ±0.2 $dBcm^{-1}$ entre medições sucessivas. A diferença das perdas entre os dois guias é de ≈0.1 $dBcm^{-1}$, inferior à incerteza da medição, pelo que se assume o valor de 0.5 $dBcm^{-1}$ para os dois guias.

6.3.2 - Caracterização de lasers integrados

A montagem utilizada para caracterizar o funcionamento de lasers integrados de Nd em $LiNbO_3$ está representada na figura 6.21. Como fonte de bombagem usou-se um laser de $Ti:Al_2O_3$ a emitir na região de 800 nm, com uma potência máxima de 1 W. O compensador de Soleil-Babinet permite a excitação das amostras nas polarizações σ e π. Conforme se pode ver na figura 5.11 do capítulo 5, a excitação dos iões, do nível fundamental para o nível $^4F_{5/2}$, é mais eficaz a 813 nm para a polarização π, e a 808 nm para a polarização σ.

Na caracterização em regime pulsado à temperatura ambiente utilizou-se um "chopper", permitindo diferentes relações entre o tempo de bloqueamento e o tempo de abertura (variação do "duty-cycle"). O acoplamento e desacoplamento ao guia é feito por duas objectivas de microscópio x10. A fracção da potência de bombagem não absorvida é bloqueada por um filtro cromático (RG1000), e a potência de saída a 1.08 μm é medida por um fotodetector de Si. O espectro de emissão a 1.08 μm foi medido com uma resolução de 0.1 nm; o feixe desacoplado

foi injectado numa fibra monomodo e conduzido a um analisador de espectros ópticos (ANDO-AQ 6312B).

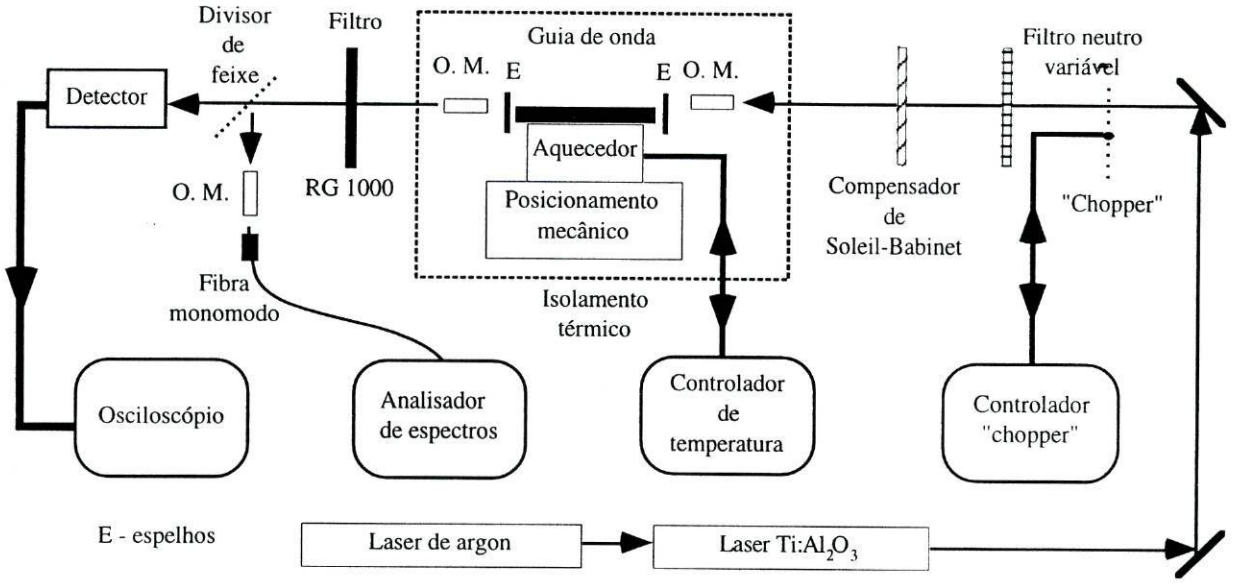


Figura 6.21: Esquema da montagem utilizada para caracterização dos lasers em Ti:Nd:LiNbO$_3$.

Na caracterização dos lasers a emitir em contínuo à temperatura ambiente, a cavidade foi formada por dois espelhos dicroicos de 1 mm de espessura, apoiados em suportes e colocados perpendicularmente ao eixo da amostra. Entre os topos da amostra e os espelhos foi aplicado líquido de adaptação de índices para diminuir as reflexões. Os espelhos de acoplamento do feixe de bombagem e de saída possuem reflectividades (a 1.08 μm) de 99.8 e 97.5 %, respectivamente.

O aquecimento das amostras até uma temperatura máxima de 250 °C, necessário para atenuar ou eliminar o efeito fotorefractivo nos lasers a emitir em contínuo (em que a realimentação do amplificador foi proveniente apenas das reflexões de Fresnel) foi feito por um pequeno aquecedor eléctrico colocado por baixo das amostras, sendo a temperatura controlada com erro de ±1 °C.

Na caracterização de cada guia de onda foi previamente estimada a eficiência de acoplamento do feixe de bombagem, medindo a potência deste feixe antes da objectiva de acoplamento e depois da objectiva de saída, estando o laser de Ti:Al_2O_3 sintonizado para 850 nm (fora da banda de absorção dos iões de Nd). Nessas medições considerou-se que a atenuação dos guias é 0.5 dBcm^{-1}, que a reflexão na interface é ≈14 % e que a eficiência de desacoplamento é 100 %.

A caracterização da emissão laser consistiu na medição da potência de bombagem acoplada no limiar de emissão, e na determinação da eficiência da emissão a 1.08 μm em função da largura inicial dos guias de onda de titânio.

6.3.3 - Lasers em Ti:Nd:$LiNbO_3$ a 1.08 μm

Quando a realimentação do amplificador é proveniente apenas das reflexões de Fresnel nas interfaces das extremidades das amostras, o ganho deve ser elevado para que se inicie a emissão laser. Dada a diferença de índices de refracção entre o $LiNbO_3$ e o ar, ≈14 % da radiação incidente na interface é reflectida de volta à cavidade; se a esta perda de 86 % se adicionar a atenuação própria do guia (≈0.5 $dBcm^{-1}$), calcula-se em ≈9 dB o valor das perdas totais para o percurso de 10 mm (comprimento da amostra) que deve ser, no limiar de emissão laser, compensado por um ganho do amplificador de ≈9 $dBcm^{-1}$.

Em [25] foi medido um limiar de 39 mW numa cavidade com 45 mm de comprimento, com realimentação do amplificador pelas reflexões de Fresnel e à temperatura ambiente. No limiar de emissão laser, o correspondente ganho deverá ser ≈2.5 $dBcm^{-1}$, valor que é obtido com uma potência de bombagem menor que o usado na amostra de 10 mm (para a mesma concentração de Nd). Dado que a excitação é realizada a um comprimento de onda relativamente pequeno, são induzidas variações de índice de refracção por efeito fotorefractivo, responsáveis por aumento das perdas e instabilidade ou eventual extinção da emissão laser. Este fenómeno foi responsável por não ter sido obtida emissão laser em contínuo à temperatura ambiente.

Todavia, a emissão laser pôde ser obtida noutras configurações da cavidade e regimes de funcionamento. Diminuindo a média temporal da potência dentro da cavidade, por bombagem em regime pulsado, obteve-se emissão laser temporalmente estável. Sendo o $LiNbO_3$ um material dieléctrico, a recombinação das cargas eléctricas (separadas por efeito fotorefractivo [19]) é lenta; no entanto, se as amostras forem aquecidas, é fornecida às cargas eléctricas energia cinética adicional para se difundirem e mais rapidamente se recombinarem. Esta solução permitiu obter emissão laser em contínuo neste tipo de cavidade. Se a cavidade for formada por espelhos dicroicos de elevada reflectividade a 1.08 μm, as perdas da cavidade são menores e, portanto, será menor a potência de bombagem limiar, evitando-se o efeito fotorefractivo.

Emissão laser em regime pulsado

À temperatura ambiente e para uma potência do laser de bombagem de 200 mW (medido antes da modulação pelo "chopper") com impulsos com a duração de 400 ms, observou-se emissão estável quando o tempo de bloqueamento do feixe era superior a ≈28 vezes a duração do impulso. As medições que a seguir se apresenta foram efectuadas para uma razão entre o tempo de duração do impulso e o período do sinal de bombagem constante e igual a 30 (a potência de bombagem média é ≈3.5 % do valor máximo do impulso).

O laser de bombagem foi sintonizado para 813.5 nm e a respectiva polarização orientada paralelamente ao eixo óptico do cristal (polarização π). Verificou-se emissão a 1.08 μm, predominantemente em polarização π, o que está em concordância com o facto do valor da secção eficaz de emissão ser mais elevado para esta polarização [26]. A potência de bombagem acoplada aos guias (valores instantâneos máximos dos impulsos) no limiar de emissão e a eficiência da

emissão em função da largura inicial dos guias de Ti encontram-se representados na figura 6.22. O guia de onda com 7 μm de largura inicial é o que possui o menor valor de potência de bombagem limiar, mostrando-se na figura 6.23 a potência emitida a 1.08 μm, medida na extremidade de saída, em função da potência de bombagem acoplada (valor instantâneo máximo). Como se pode ver na figura, o dispositivo emite ≈25 mW de potência de pico a 1.08 μm para uma potência instantânea de bombagem de ≈150 mW.

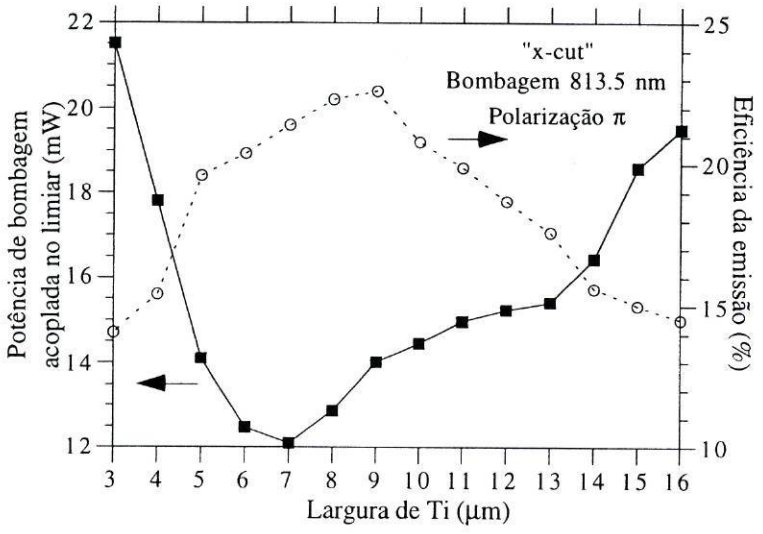


Figura 6.22: Potência de bombagem acoplada (valores instantâneos máximos) no limiar de emissão e eficiência da emissão em função da largura inicial dos guias de Ti.

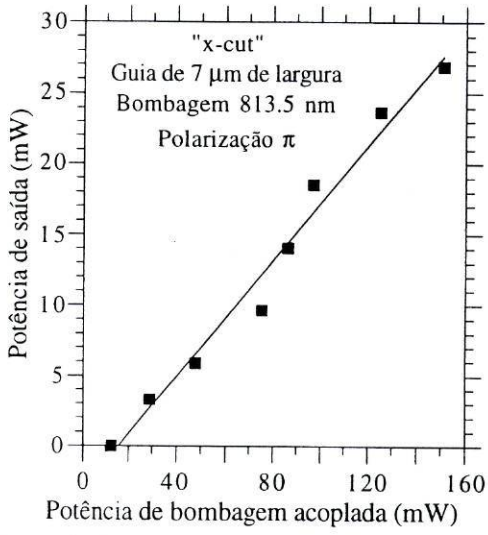


Figura 6.23: Potência emitida a 1084 nm em função da potência de bombagem a 813.5 nm para o guia de 7 μm de Ti.

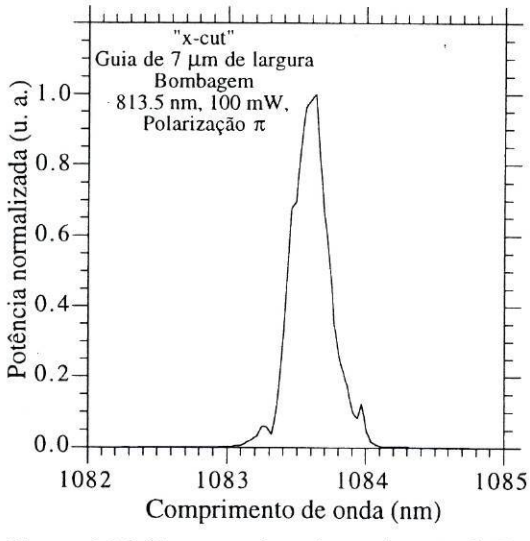


Figura 6.24: Espectro de emissão do guia de 7 μm para uma potência de bombagem de 100 mW.

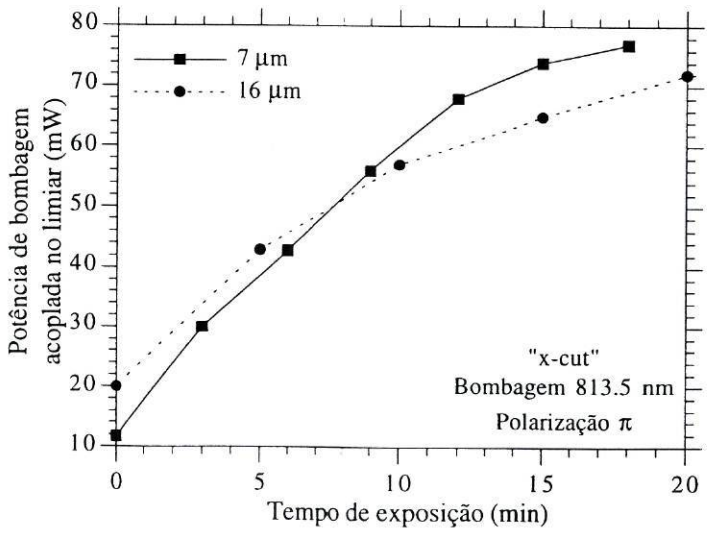


Figura 6.25: Potência de bombagem limiar em função do tempo de exposição à potência de 200 mW para os guias de 7 e 16 μm.

Mediu-se o espectro de emissão do mesmo guia (com resolução de 0.1 nm) para uma potência de bombagem acoplada de 100 mW, figura 6.24, obtendo-se uma largura de ≈0.3 nm (a meia altura), tal como medido anteriormente em [27]; de onde se poderá inferir que a oscilação ocorrerá em vários modos longitudinais.

Para avaliar a importância do efeito fotorefractivo na deterioração da emissão laser, mediu-se, nos guias de 7 e 16 μm, a potência de bombagem limiar em vários instantes de tempo, estando o guia sujeito, nos intervalos de tempo entre as medições, a uma potência de 200 mW. Conforme se pode ver na figura 6.25, a potência limiar aumenta com o tempo de exposição à bombagem, sendo o efeito mais importante no guia de 7 μm, que possui menores dimensões modais (logo, maior densidade de potência).

Emissão laser em contínuo a 250 °C

A emissão laser em contínuo, quando a realimentação do amplificador é proveniente apenas das reflexões de Fresnel nas extremidades das amostras, só foi possível, tal como em [27], quando a temperatura das amostras era superior a ≈150 °C sendo, no entanto, instável; para temperaturas superiores a ≈220 °C a emissão era estável. A caracterização da emissão em contínuo foi efectuada a ≈250 °C com o laser de bombagem sintonizado para 808 nm e polarizado perpendicularmente ao eixo óptico do cristal (polarização σ), numa amostra idêntica à estudada anteriormente.

A potência de bombagem acoplada aos guias no limiar de emissão e a eficiência da emissão em função da largura inicial dos guias estão representadas na figura 6.26. Os guias de onda com larguras iniciais entre 6 e 10 μm são os que possuem os menores valores de potência de bombagem limiar; o guia de 6 μm é o que, simultaneamente, apresenta menor potência limiar e maior eficiência de emissão. Na figura 6.27 representa-se a potência emitida a 1.08 μm em função da potência de bombagem medida neste guia (que emite ≈40 mW a 1.08 μm quando excitado por uma potência de bombagem de ≈180 mW). O espectro de emissão é idêntico ao representado na figura 6.24.

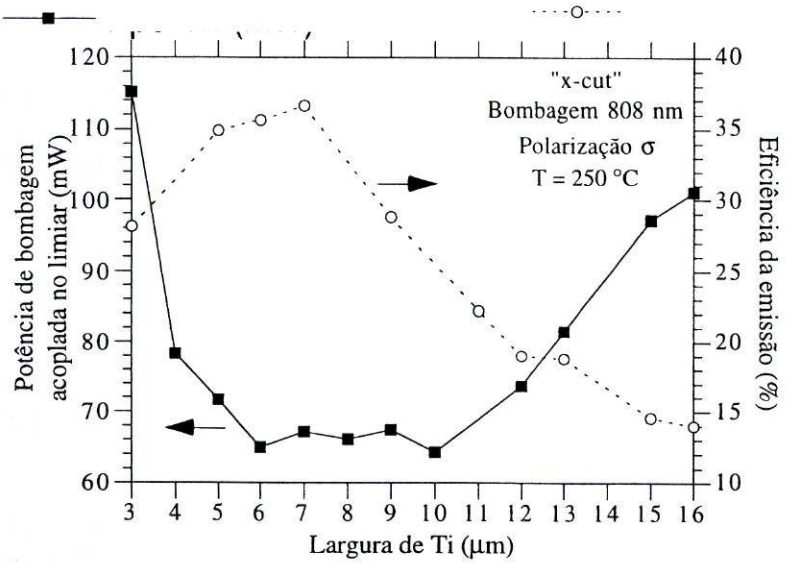


Figura 6.26: Potência de bombagem acoplada no limiar de emissão e eficiência da emissão em função da largura inicial dos guias de Ti, para a temperatura de 250 °C.

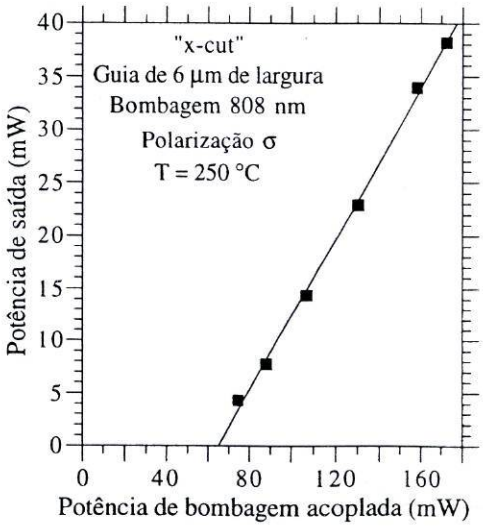


Figura 6.27: Potência emitida a 1084 nm em função da potência de bombagem a 808 nm, para o guia de 6 μm de Ti.

As potências de bombagem limiares são maiores nesta configuração em contínuo do que os

correspondentes valores instantâneos na operação em regime pulsado, de onde se conclui que, provavelmente, o efeito fotorefractivo estará ainda presente a 250 °C. Note-se que, em regime pulsado e conforme referido, os valores das potências médias de bombagem e de sinal a 1.08 μm são muito menores do que os respectivos valores instantâneos. O aumento da potência limiar pode também ser explicado pelo facto da amostra onde foram realizadas estas medições ter menor comprimento (8 mm) do que a amostra onde foram efectuadas as medições em regime pulsado (10 mm). A forma das variações da potência limiar e da eficiência com a largura inicial dos guias é idêntica à medida na configuração em regime pulsado.

Emissão laser em contínuo à temperatura ambiente

Com uma cavidade formada por espelhos de alta reflectividade a 1.08 μm (99.8 e 97.5 %), foi possível obter emissão laser a 1.08 μm, em contínuo e à temperatura ambiente, numa amostra de 10 mm de comprimento, excitada a 808 nm em polarização perpendicular ao eixo do cristal. Não se observou, nestas medições, qualquer instabilidade devida ao efeito fotorefractivo.

As potências de bombagem no limiar de emissão laser, as eficiências de emissão e as potências emitidas são, nesta configuração, menores do que nas situações anteriores (devido às elevadas reflectividades dos espelhos), conforme se pode ver na figura 6.28. Para o guia de 7 μm de largura, mediu-se 3.8 mW para a potência de bombagem limiar e 4.2% para a eficiência da emissão. A figura 6.29 representa a potência emitida a 1.08 μm em função da potência de bombagem. Este dispositivo possui características análogas ao apresentado em [25], onde se descreve um laser em guia de Ti, a emitir em contínuo, tendo a cavidade (15 mm de comprimento) sido formada por dois espelhos idênticos com 95 % de reflectividade a 1.08 μm, e onde se mediu, num guia de 6 μm de largura, 4.2 mW para a potência limiar e 2.6 % para a eficiência da emissão.

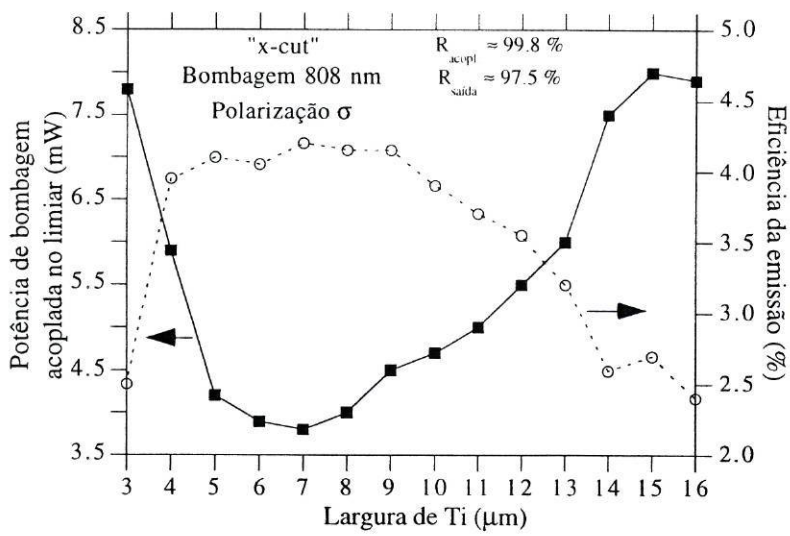


Figura 6.28: Potência de bombagem acoplada no limiar de emissão e eficiência da emissão em função da largura inicial dos guias de Ti, com espelhos a formar a cavidade.

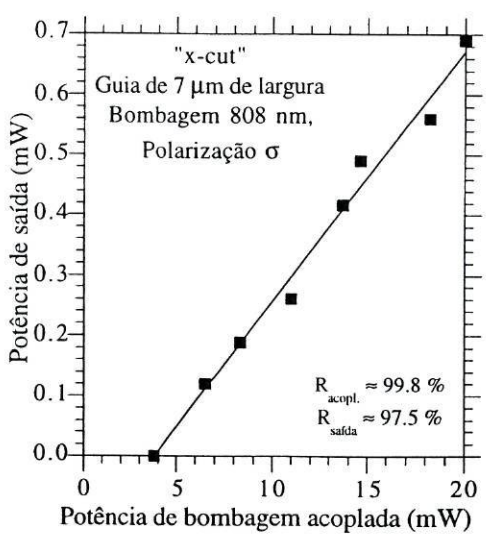


Figura 6.29: Potência emitida a 1084 nm em função da potência de bombagem a 808 nm, para o guia de 7 μm de Ti.

Para os guias com 3, 4, 5 e 6 μm de largura inicial de Ti (monomodo a 808 e 1084 nm, figura 6.20), representa-se na figura 6.30 a potência de bombagem limiar, calculada a partir da equação (2.94) do capítulo 2, em função da área efectiva de bombagem, A_{ef}, para vários valores da perda de propagação a 1.08 μm. Os pontos discretos da figura representam o limiar medido para esses guias; a área efectiva correspondente foi calculada pela equação (2.93) do capítulo 2, considerando que o perfil de intensidade dos modos pode ser representado por uma função gaussiana e Hermite-Gaussiana nas direcções horizontal e vertical, respectivamente (equações (4.6) e (4.7) do capítulo 4), utilizando o valor da largura dos modos da figura 6.20. Foram considerados os seguintes valores para as grandezas relevantes:

$\sigma_b^a(808\text{ nm}) = 0.65\text{x}10^{-19}\text{ cm}^2$, $\sigma_s^e(1.08\ \mu\text{m}) = 1.8\text{x}10^{-19}\text{ cm}^2$, $\tau = 83.5\ \mu\text{s}$

Cavidade: L = 1 cm, R (acoplamento) = 99.8 %, R (saída) = 97.5 %

Perfil de concentração de Nd (gaussiano): $C_{sup} = 9.0\text{x}10^{19}\text{ cm}^{-3}$

d (1/e do valor máximo) = 5.6 μm

Como se pode concluir da figura, os valores medidos da potência de bombagem limiar são análogos aos valores calculados para perdas de propagação entre 0.3 e 0.7 dBcm^{-1}; o valor da perda de propagação de 0.5 dBcm^{-1}, medida no guia de 6 μm, está neste intervalo de valores, de onde se pode concluir que as medidas são coerentes.

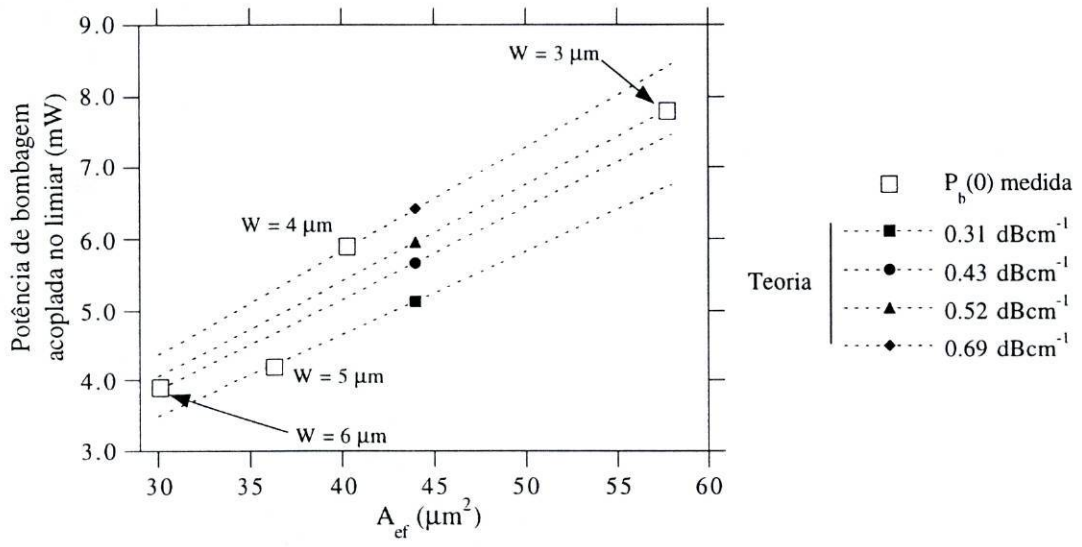


Figura 6.30: Potência de bombagem limiar em função da área efectiva de bombagem.

Alguns comentários

As dependências da potência de bombagem limiar e da eficiência da emissão na largura inicial dos guias de onda foram demonstradas anteriormente em lasers integrados em vidro dopado com Nd, experimentalmente em [28, 29], e experimental e teoricamente em [30]. Nestes trabalhos, a variação da potência limiar encontrada é análoga à aqui obtida em lasers integrados em Ti:Nd:$LiNbO_3$, verificando-se a existência de um mínimo da potência limiar e um máximo da eficiência da emissão para determinadas larguras dos guias.

A elevada potência limiar nos guias de 3 e 4 μm de largura é, em princípio, causada pelo aumento das perdas de propagação devido ao aumento das dimensões dos modos nestes guias (figura 6.20), e consequente redução do confinamento por aproximação da situação de corte. O aumento das dimensões dos modos resulta, também, num aumento da área efectiva de bombagem (definida como o inverso do integral do produto dos perfis de intensidade dos modos de bombagem e de sinal [31]), provocando o aumento da potência limiar (dado que um maior número de iões deve ser excitado). Os menores valores da potência limiar são obtidos para os guias de 5 a 10 μm de largura, o que indica que os modos de bombagem e de sinal estão bem confinados e que há um bom ajuste espacial entre eles, o que se traduz por uma redução da área efectiva de bombagem. Para larguras maiores do que 10 μm, a potência de bombagem limiar aumenta; além de um eventual aumento das perdas de propagação (uma vez que uma maior parte da energia dos modos propagados existe na região dopada com Ti, perda de "scattering"), modos de ordem superior são propagados nos dois comprimentos de onda (figura 6.20), resultando num mau ajuste espacial.

A diminuição da eficiência da emissão para os guias de 3 a 5 μm de largura deverá ser consequência das perdas dos modos de bombagem e de sinal; para guias de largura superior a 10 μm, que suportam vários modos, o perfil transversal de inversão de população não se sobrepõe eficientemente ao perfil de campo do sinal.

Na tabela 6.1 apresenta-se valores publicados da potência de bombagem limiar e da eficiência da emissão a 1.08 μm, bem como alguns valores medidos neste trabalho para comparação.

	Este trabalho		
$P_b(0)$ (mW)	12.5	66	3.8
S_{ef} (%)	20	36	4.2
Características	L = 10, w = 6, α_s = 0.5 ERI, 80 Hz, DC - 30:1 $R_{1,2}$ = 14	L = 10, w = 6, α_s = 0.5 ERC, 250 °C $R_{1,2}$ = 14	L = 10, w = 7, α_s = 0.5 ERC, 22 °C R_1 = 99.8, R_2 = 97.5

	[35]	[27]	[25]		[23]
$P_b(0)$ (mW)	18	41	39±5	4.3	50
S_{ef} (%)	26±3	28	35±4	2.7	25
Características	L = 15 w = 6 α_s = 0.4 ERI 90 Hz DC - 30:1 $R_{1,2}$ = 14	L = 38 w = 9 α_s = 0.4 ERC 225 °C $R_{1,2}$ = 14	L = 45 w = 6 α_s = 0.5 ERC 25 °C $R_{1,2}$ = 14	L = 45 w = 6 α_s = 0.5 ERC 25 °C $R_{1,2}$ = 95	L = 33 w = 4.3 α_s = 1 ERC 25 °C $R_{1,2}$ = 14 Guias PE

$P_b(0)$ - Potência de bombagem acoplada no limiar, S_{ef} - eficiência da emissão, w - largura do guia de onda (μm), L - comprimento da cavidade (mm), ERI - emissão em regime de impulsos à temperatuta ambiente, ERC - emissão em regime contínuo à temperatura T, DC - "duty cycle", R_i - reflectividade dos espelhos (%), PE - guias fabricados por permuta de protões, α_s - coeficiente de atenuação ($dBcm^{-1}$)

Tabela 6.1: Valores publicados e medidos neste trabalho da potência de bombagem limiar e da eficiência da emissão a 1.08 μm em guias de onda fabricados por difusão de Ti e por permuta de protões.

6.3.4 - Emissão laser a 0.9 μm

A emissão de radiação com comprimentos de onda na região vísivel do espectro em guias de onda fabricados por difusão de Ti em $LiNbO_3$ é possível por geração de segundo harmónico, utilizando a técnica de ajuste de fase por inversão periódica de domínios ferroeléctricos [32, 33]. Assim, a integração num mesmo substrato de lasers a emitir a 0.9 ou 1.08 μm e de geradores de segundo harmónico é interessante, pois permite fabricar fontes compactas de radiação visível; a inversão periódica de domínios ferroeléctricos em substratos de $LiNbO_3$ dopados com Nd por difusão térmica foi já demonstrada [34].

A emissão laser baseada na transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ de iões Nd^{3+} em cristais de $LiNbO_3$ começou a ser investigada recentemente [35]. Conforme se pode ver na figura 5.13 do capítulo 5, o espectro de fluorescência é constituido por várias bandas situadas na região de 0.9 μm. A emissão laser nesta região está associada a um sistema de três níveis, enquanto a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ a 1.08 μm corresponde a um sistema de quatro níveis. O nível laser inferior da transição a 0.9 μm pertence ao nível fundamental, $^4I_{9/2}$, que tem a largura de 486 cm^{-1}, conforme se pode ver na tabela 5.2 do capítulo 5, estando apreciavelmente populado (k_BT à temperatura ambiente é ≈200 cm^{-1}). Esta situação conduz a perda por re-absorção do sinal, praticamente inexistente na transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. A secção eficaz de emissão a 0.9 μm é, aproximadamente, uma ordem de grandeza inferior ao valor correspondente para a transição $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Ambos estes factores são responsáveis pelo facto de a emissão a 1.08 μm ocorrer com menor potência de bombagem limiar.

A emissão laser a 0.9 μm foi demonstrada em alguns materiais cristalinos, tais como Nd:YAG [36, 37], em lasers em fibra óptica [38, 39], em guias de onda planares em vidro fabricados por permuta iónica [40] e em guias de onda em Nd:YAG crescido pela técnica de LPE ("Liquid Phase Epitaxy") [41].

Neste trabalho foi investigada a emissão laser a 0.9 μm em $LiNbO_3$ dopado por difusão térmica de Nd, dado que esta técnica tem a vantagem de possibilitar a localização dos iões dopantes, assegurando, assim, a minimização da re-absorção do sinal. Quando a re-alimentação da cavidade é dada pelas reflexões de Fresnel nas faces da amostra, é possível obter emissão laser a 1.08 μm; todavia, não foi observada emissão a 0.9 μm.

A solução mais imediata para evitar a emissão parasita a 1.08 μm e diminuir o limiar de emissão a 0.9 μm é formar a cavidade com espelhos externos que possuam elevada reflectividade neste último comprimento de onda, e reflectividade a 1.08 μm tão pequena quanto possível. Apesar de ser viável fabricar tais espelhos, verificou-se serem bastante dispendiosos; assim sendo, adquiriu-se os espelhos de catálogo que melhor se adaptam aos requisitos referidos. As reflectividades desses espelhos foram medidas, entre 900 e 1100 nm, para os espelhos de acoplamento e de saída: a 930 nm, ≈100 e 98.5 %, respectivamente; a 1084 nm, 2.8 e 29.9 %, respectivamente. Quanto ao espelho de acoplamento, note-se que possui praticamente as características desejadas, apesar da reflectividade real a 1084 nm estar limitada

pela reflexão de Fresnel na interface entre a amostra e o líquido de adaptação de índice (para n≈1.5, ≈4 %, valor superior à reflectividade própria do espelho, 2.8 %). O espelho de saída possuia 1.5 % de transmissividade a 930 nm, e uma reflectividade elevada (29.9 %) a 1084 nm. Com a cavidade formada por tais espelhos e colocando líquido de adaptação de índice entre eles e a amostra, observou-se que o dispositivo continuava a emitir a 1.08 μm em todos os guias de 3 a 16 μm de largura, não se tendo observado emissão a 930 nm devido, provavelmente, à elevada reflectividade do espelho de saída a 1084 nm. Tal facto foi também observado em [35], onde a cavidade foi formada por espelhos iguais e com 99 e 14 % de reflectividade a 930 e 1084 nm, respectivamente.

Supressão da emissão a 1.08 μm

Dado o elevado ganho da transição a 1.08 μm, um dos processos para suprimir a emissão laser respectiva consiste em introduzir perdas adicionais a este comprimento de onda. Concorrentemente, deverá ser optimizado o comprimento da cavidade para a transição a 0.9 μm (para minimizar a re-absorção do sinal).

A potência de bombagem acoplada no limiar, $P_b^{lim}(0)$, para a transição de três níveis e meio activo dopado homogeneamente, é dada por [42, 43]:

$$P_b^{\lim}(0) = \frac{h\nu_b A_{ef}}{2\tau\sigma_s^e\left[1-\exp(-(\tilde{\alpha}_b+\alpha_b)L)\right]}\left(2\tilde{\alpha}_s L - \ln(R_1R_2) + 2\alpha_s L\right) \qquad (6.4)$$

onde h é a constante de Planck, υ_b é a frequência do feixe de bombagem, τ é o tempo de vida do nível laser superior, L é o comprimento da cavidade, R_1 e R_2 são as reflectividades dos espelhos, $\tilde{\alpha}_b$ e $\tilde{\alpha}_s$ são os coeficientes de atenuação do guia de onda nos comprimentos de onda de bombagem e de sinal, respectivamente, A_{ef} é a área efectiva de bombagem (definida pela equação (2.93)), σ_s^e é a secção eficaz de emissão no comprimento de onda de sinal e α_b e α_s são os coeficientes de absorção nos comprimentos de onda de bombagem e de sinal, respectivamente. O último termo da equação anterior é referente às perdas por re-absorção. Para um sistema de quatro níveis, a potência de bombagem acoplada no limiar é dada por uma expressão idêntica, excepto no facto de não existirem perdas por re-absorção do sinal (ver equação (2.95)). Da equação (6.4) conclui-se que, num sistema de 3-níveis, o comprimento da cavidade deve ser optimizado para minimizar a potência de bombagem limiar.

Na figura 6.31 representa-se a evolução da potência de bombagem limiar para as emissões a 928 e 1084 nm, em função do comprimento da cavidade. Considerou-se uma amostra dopada homogeneamente com uma concentração de 10^{20} cm^{-3}, com uma atenuação de 0.5 dB cm^{-1}, idêntica para 928, 1084 e 813 nm. Para as reflectividades dos espelhos assumiu-se os valores referidos anteriormente, correspondentes à montagem experimental. Considerou-se que a bombagem se efectua a 813 nm, com polarização π, e que a respectiva secção eficaz de absorção é $0.85\text{x}10^{-19}$ cm^2, tabela 5.3 do capítulo 5. As curvas são válidas para emissão com polarização

π, tendo-se assumido as seguintes secções eficazes: $2.5x10^{-19}$ para a emissão a 1084 nm [44], $3.5x10^{-20}$ cm^2 e $3.5x10^{-21}$ cm^2 para a emissão a 928 nm, e $3x10^{-21}$ cm^2 para a absorção a 928 nm.

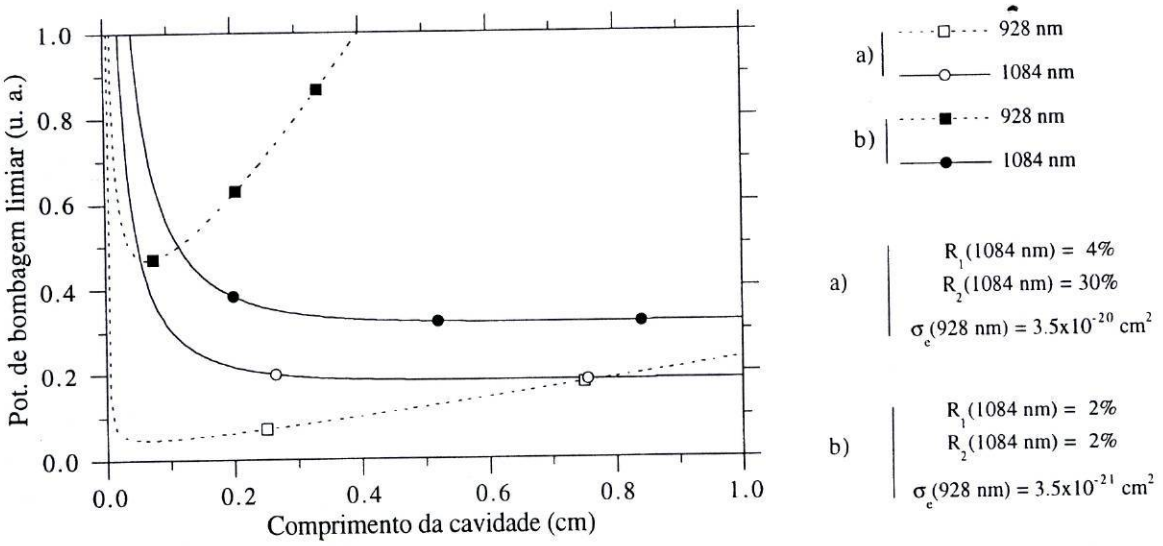


Figura 6.31: Potência de bombagem limiar para as emissões a 928 e 1084 nm em função do comprimento da cavidade, para diferentes valores da reflectividade dos espelhos a 1084 nm e da secção eficaz de emissão a 928 nm: a) R_1 = 4%, R_2 = 30%, $\sigma_e = 3.5x10^{-20}$ cm^2, b) $R_{1,2}$ = 2%, $\sigma_e = 3.5x10^{-21}$ cm^2.

A secção eficaz de emissão a 928 nm foi calculada a partir da secção eficaz de absorção medida numa amostra dopada homogeneamente. Foi posteriormente calculado [45], para esta secção eficaz de emissão, um valor uma ordem de grandeza inferior, tendo o cálculo sido baseado no mesmo método; esta discrepância pode ser devida a erros nas concentrações de Nd indicadas pelos fabricantes.

Como se pode ver pela figura 6.31, existe um valor do comprimento de cavidade que minimiza a potência de bombagem limiar para a emissão a 928 nm e para o qual a potência limiar a 1084 nm é superior à potência limiar a 928 nm. Uma cavidade com este comprimento e formada pelos espelhos referidos oscilará, em princípio, a 0.9 μm. Se a secção eficaz de emissão a 928 nm for inferior a $3.5x10^{-20}$ cm^2, a potência limiar a este comprimento de onda aumenta, devendo, então, ser utilizados espelhos com menor reflectividade a 1084 nm para se obter oscilação a 928 nm, numa cavidade com ≤1 mm de comprimento, como se pode ver na figura 6.31.

Foi observada emissão em vários comprimentos de onda na região de 0.9 μm, numa das amostras fabricadas a partir do substrato referido na secção 6.3.1, mas com 2 mm de comprimento, tendo a cavidade sido formada por espelhos iguais com 99 e 14 % de reflectividade a 930 e 1084 nm, respectivamente [35]. Mediu-se a potência de bombagem limiar de 35 mW a 808 nm, num guia de Ti de 10 μm de largura. A emissão era muito instável, extinguindo-se após alguns segundos, tendo sido possível observar emissão a 1084 nm em determinadas condições de acoplamento. Conforme se pode ver na figura 6.32, a emissão a

928 nm numa cavidade de 2 mm formada pelos espelhos referidos é compatível com uma secção eficaz de emissão de $3.5x10^{-20}$ cm^2 a 928 nm, mas não com uma secção eficaz uma ordem de grandeza inferior.

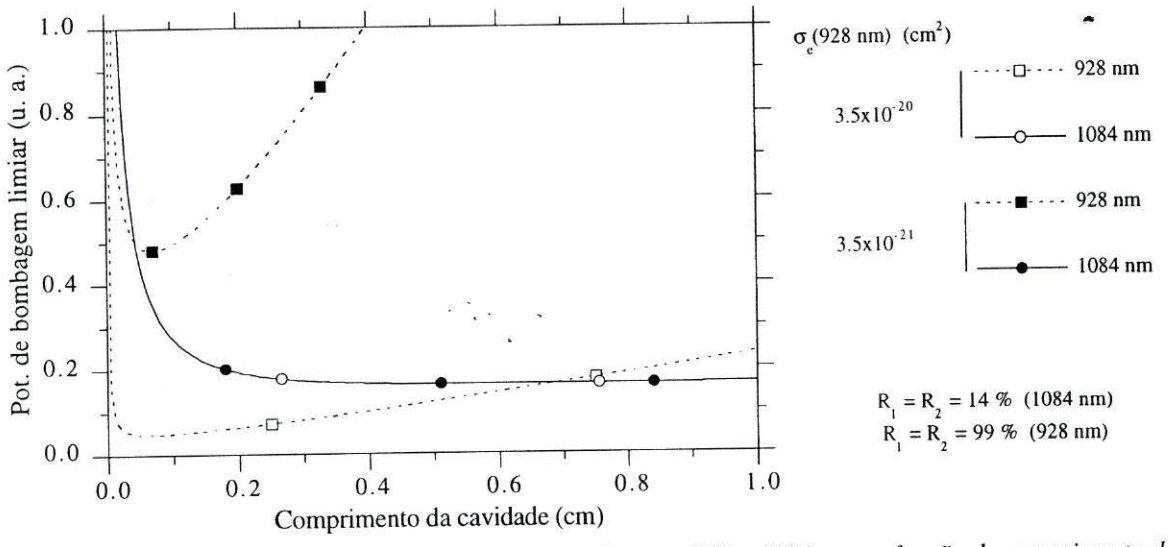


Figura 6.32: Potência de bombagem limiar para as emissões a 928 e 1084 nm em função do comprimento da cavidadee para os valores da secção eficaz de emissão a 928 nm de $3.5x10^{-20}$ cm^2 e 3. $5x10^{-21}$ cm^2.

Da equação (6.4) pode-se concluir que a potência de bombagem limiar aumenta com o aumento das dimensões dos modos de sinal e de bombagem. No cálculo dos gráficos da figura 6.31 considerou-se que as dimensões dos modos de sinal são iguais para ambos os comprimentos de onda. Na realidade, a 1084 nm o modo tem maior diâmetro do que a 928 nm, para uma mesma largura inicial do guia, pelo que a potência limiar deverá ser ligeiramente maior do que o indicado.

Embora a diminuição do comprimento da cavidade constitua um método para suprimir a emissão a 1.08 μm, é necessário utilizar simultaneamente espelhos de elevada reflectividade a 0.9 μm, do que resulta uma pequena eficiência da emissão. Se a diferença da atenuação nos dois comprimentos de onda puder ser variada de modo a que as perdas a 1.08 μm sejam maiores do que a 0.9 μm, a potência limiar a 1.08 μm será, eventualmente, maior do que a 0.9 μm. Dado as dimensões do modo propagado num guia de onda aumentarem com o comprimento de onda, o modo a 1.08 μm estará menos confinado e, portanto, terá maiores perdas de propagação. Na figura 6.33 representa-se a perda de inserção medida numa das amostras em função do comprimento de onda, para vários valores da largura inicial da linha de Ti. Radiação proveniente de uma fonte de luz branca foi acoplada a uma fibra monomodo e injectada nos vários guias da amostra, não se tendo controlado a polarização da radiação acoplada. Na outra extremidade a radiação foi desacoplada por uma objectiva de microscópio e analisada pelo sistema de aquisição descrito anteriormente.

Os valores medidos incluem as perdas por reflexão de Fresnel nas interfaces e as perdas devidas à eficiência de acoplamento. Para os guias com uma largura inicial inferior a 6 μm, as

perdas aumentam rapidamente com o comprimento de onda, dado o modo, cada vez menos confinado, se aproxima da situação de corte. Para guias com larguras superiores, a situação de corte existe para comprimentos de onda superiores, pelo que as perdas não aumentam tão rapidamente na região considerada. Assim, o aumento das perdas de inserção com o aumento do comprimento de onda depende da largura inicial do guia. Na figura 6.34 evidencia-se a diminuição da perda de inserção com o aumento da largura do guia, para os comprimentos de onda de 928 e 1084 nm. Para guias com uma largura inicial superior a 6 µm, as perdas de inserção são praticamente iguais para estes comprimentos de onda; mas, para larguras menores, as perdas a 928 nm são menores do que a 1084 nm. É possível, então, escolhendo a largura inicial do guia, aumentar as perdas a 1084 nm, mantendo as perdas a 928 nm razoavelmente pequenas.

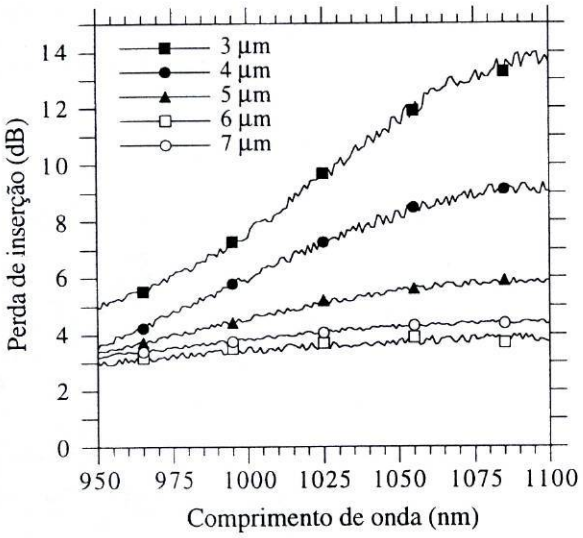


Figura 6.33: Perda de inserção em função do comprimento de onda.

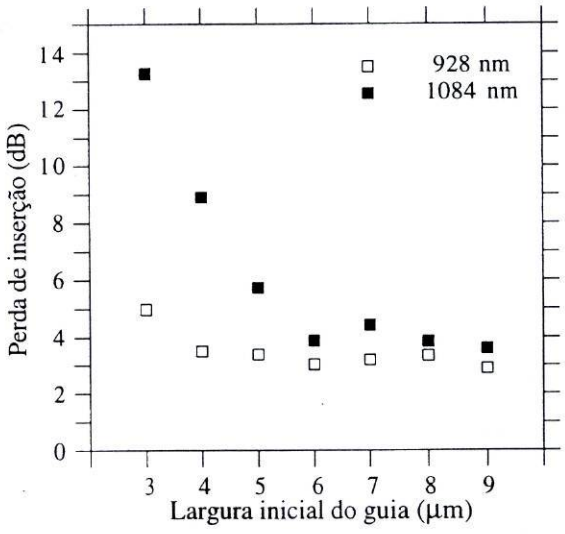


Figura 6.34: Perda de inserção a 928 e 1084 nm em função da largura do guia.

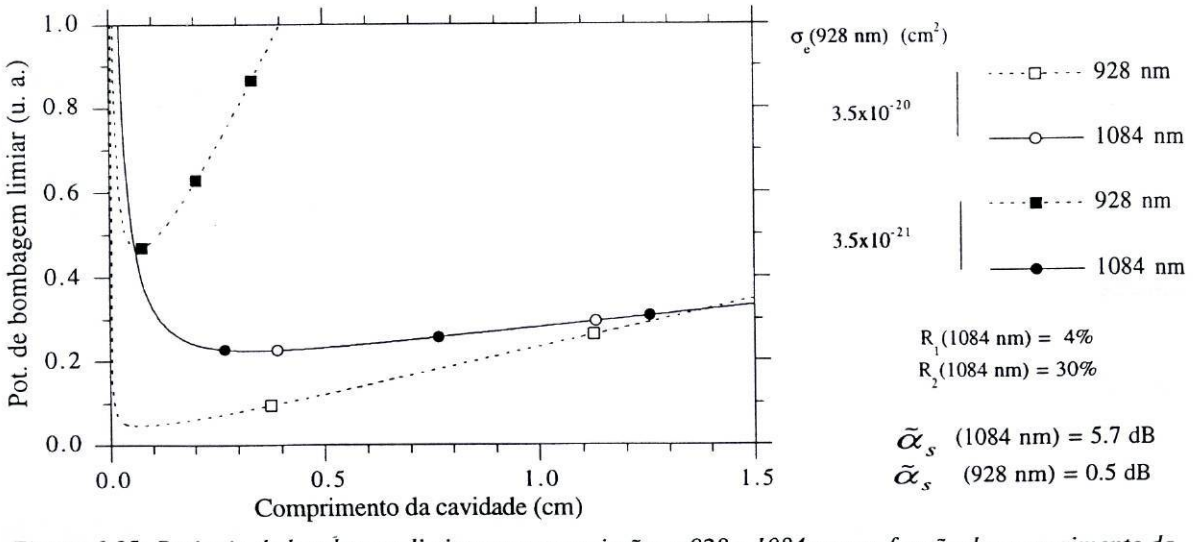


Figura 6.35: Potência de bombagem limiar para as emissões a 928 e 1084 nm em função do comprimento da cavidade para os valores da secção eficaz de emissão a 928 nm de $3.5x10^{-20}$ cm^2 e $3.5x10^{-21}$ cm^2 (guia de 4 µm).

Concretamente, no guia de 4 μm, as perdas a 1084 nm são ≈5.2 dB maiores do que a 928 nm. Como se pode ver na figura 6.35, para cavidades com comprimento menor do que ≈13 mm, num guia de 4 μm, a potência de bombagem limiar a 1084 nm é maior do que a 928 nm, suprimindo-se, assim, a emissão nesse comprimento de onda. Assim, no guia de 4 μm de largura e 10 mm de comprimento, deveria ter sido possível observar emissão a 928 nm. A ausência de emissão pode ser explicada por erros nas medições das perdas de inserção, e, para uma cavidade de 10 mm, por as potências limiares serem quase iguais. Como se pode ver na figura 6.35, se a secção eficaz de emissão a 928 nm for da ordem de 10^{-21} cm^2, a potência limiar a 928 nm é maior do que a 1084 nm (para cavidades maiores do que ≈0.5 mm), o que impedirá a emissão, mesmo para uma diferença de perdas de ≈5.2 dB.

Foi observada a emissão a 0.9 μm, com supressão completa da emissão a 1.08 μm, numa amostra de 4 mm de comprimento com as mesmas características de dopagem que o substrato referido em 6.3.1, tendo a cavidade sido formada pelos espelhos referidos (iguais e com 99 e 14 % de reflectividade a 930 e 1084 nm, respectivamente) [35]. Nessa amostra fabricou-se guias com características diferentes das descritas na secção 6.3.1; a espessura inicial de Ti foi reduzida de 95 para 41 nm e o tempo de difusão de 9 para 6 horas. Mediu-se, nesta amostra, a perda de inserção em função do comprimento de onda, verificando-se que as perdas a 1.08 μm são, aproximadamente, 8 dB maiores do que a 0.9 μm. Dada a redução na espessura inicial de Ti, foi possível obter nesta amostra uma diferença entre as perdas de propagação nos dois comprimentos de onda superior à referida anteriormente, facto que justifica a supressão da emissão a 1084 nm, mesmo com espelhos de elevada reflectividade a este comprimento de onda. Ocorreu emissão em regime de impulsos em vários comprimentos de onda na região de 0.9 μm, em guias com larguras entre 6.3 e 7.5 μm, mas ainda instável e extinguindo-se após alguns segundos. A instabilidade da emissão deve ser devida, provavelmente, ao efeito fotorefractivo, consequência de potências de bombagem demasiado elevadas, apesar desta amostra ter sido submetida a um tratamento térmico à temperatura de 360 °C durante 3.5 h, segundo o método descrito em [46] que, em princípio, diminui a sensibilidade ao efeito fotorefractivo. Note-se que a redução da espessura inicial de Ti tem o efeito de suprimir a emissão a 1084 nm, mas aumenta simultaneamente a perda a 0.9 μm, implicando um aumento da potência de bombagem limiar.

Do exposto conclui-se que a optimização do comprimento da cavidade e do perfil dos guias de onda possibilita a emissão a 0.9 μm, mas, para que a emissão seja estável, será necessário recorrer concorrentemente a outros métodos de supressão da emissão a 1.08 μm.

Localização do dopante e polarização da radiação guiada

Nos cálculos apresentados anteriormente, considerou-se a emissão em ambos os comprimentos de onda polarizada paralelamente ao eixo z (polarização π). Conforme se pode ver na tabela 5.3 do capítulo 5 (parcialmente reproduzida abaixo, tabela 6.2), a secção eficaz de emissão a 1.08 μm é ≈5 vezes inferior para a polarização ortogonal (polarização σ), enquanto

que a secção eficaz de emissão a 0.9 μm é ligeiramente maior.

		Secção eficaz ($x10^{-20}$ cm^2) (Comprimento de onda (nm))		
Absorção	σ	6.5 (808)	0.3 (930)	-----
	π	8.5 (813)	0.3 (930)	-----
Emissão	σ	-----	4.5 (930)	5.1 (1084)
	π	-----	3.5 (930)	25.0 (1084)

Tabela 6.2: Valores das secções eficazes de absorção e de emissão de Nd:$LiNbO_3$ a 0.9 e 1.08 μm.

Assim, para a polarização σ, o ganho a 0.9 μm poderá ser maior que o ganho a 1.08 μm; se tal acontecer, poder-se-á obter emissão a 0.9 μm e suprimir a emissão a 1.08 μm utilizando uma cavidade adequada.

Recorrendo ao modelo referido em 6.2.6, calculou-se o ganho de amplificadores baseados em substratos dopados por difusão superficial de Nd, a ambos os comprimentos de onda e para as duas polarizações. No cálculo foi considerado o guia de onda de Ti de 4 μm de largura, referido acima, tendo sido usados os valores da tabela 6.2 e os seguintes valores para as restantes grandezas relevantes:

- Perdas de propagação:	0.8 μm:	0.12 cm^{-1} (≈0.5 $dBcm^{-1}$)
(guia de 4 μm de Ti)	0.9 μm:	0.12 cm^{-1} (≈0.5 $dBcm^{-1}$)
	1.08 μm:	1.31 cm^{-1} (≈5.7 $dBcm^{-1}$)
- Comprimento do substrato:	10 mm	
- Tempo de vida:	100 μs	
- Área efectiva de bombagem:	0.9 μm:	45 μm^2
	1.08 μm:	57 μm^2

Na figura 6.36 apresenta-se, como exemplos, os perfis de concentração de Nd, correspondentes a: cortes em largura (z, eixo óptico do cristal) e em profundidade (x), das regiões de dopagem planar (concentração na superfície $9.0x10^{19}$ cm^{-3}); dopagem localizada, com largura inicial de 1, 5 e 10 μm, (calculados a partir da expressão (3.31) do capítulo 3). O valor utilizado para o coeficiente de difusão foi $3.2x10^{-2}$ μm^2h^{-1}, para a temperatura de 1072 °C e para a direcção x (profundidade); devido a não haver informação disponível, assumiu-se para o coeficiente de difusão na direcção z um valor idêntico.

Para bombagem e sinal com polarizações π e σ, representa-se nas figuras 6.37 e 6.38, respectivamente, o ganho em função da potência de bombagem, para vários valores da largura do filme de Nd, para dopagem superficial e para dopagem homogénea (com concentração de $9.0x10^{-19}$ cm^{-3}).

No caso do sistema de 3-níveis, a evolução do ganho é análoga à encontrada no caso do sistema Er:$LiNbO_3$, notando-se, para potências de bombagem até ≈40 mW, a existência de valores da largura do filme de Nd que optimizam o ganho. Para a polarização σ o ganho é, conforme esperado, ligeiramente maior do que para a polarização ortogonal.

No caso do sistema de 4-níveis, o ganho aumenta monotonamente com o aumento da

potência de bombagem. O aumento da largura do filme de Nd traduz-se por um aumento do número de osciladores, o que aumenta o ganho, uma vez que não existe perda por re-absorção do sinal; as dopagens superficial e homogénea conduzem a um ainda maior número de iões activos e, portanto, a maior ganho. Devido à secção eficaz de emissão ser maior para a polarização σ, o ganho é maior para esta polarização.

Nas figuras 6.39 e 6.40 ilustra-se, para as polarizações π e σ, respectivamente, a evolução do ganho com a largura do filme de Nd para as potências de bombagem de 10, 20, 30 e 40 mW e ambas as transições. As linhas horizontais representam o valor do ganho para dopagem superficial.

Para a polarização π e potências de bombagem elevadas (20 e 30 mW), só para larguras do filme de Nd de 1 e 2 μm é que o ganho a 0.9 μm é superior ao ganho a 1.08 μm, sendo no entanto pequeno; para 10 mW de bombagem o ganho a 0.9 μm é superior ao ganho a 1.08 μm até 5 μm de largura. Para bombagens superiores a 30 mW, o ganho a 1.08 μm é sempre superior ao ganho a 0.9 μm.

Para a polarização σ, devido ao facto das secções eficazes de emissão serem praticamente iguais e as perdas de propagação do guia de Ti considerado serem $\approx$5 dB maiores a 1.08 μm do que a 0.9 μm, o ganho a este comprimento de onda é maior do que a 1.08 μm, qualquer que seja a largura do filme de Nd e a potência de bombagem. Assim, se se suprimir a fluorescência a 1.08 μm polarizada paralelamente ao eixo óptico, deverá ser possível, escolhendo uma cavidade adequada, obter emissão a 0.9 μm com supressão completa da emissão parasita a 1.08 μm.

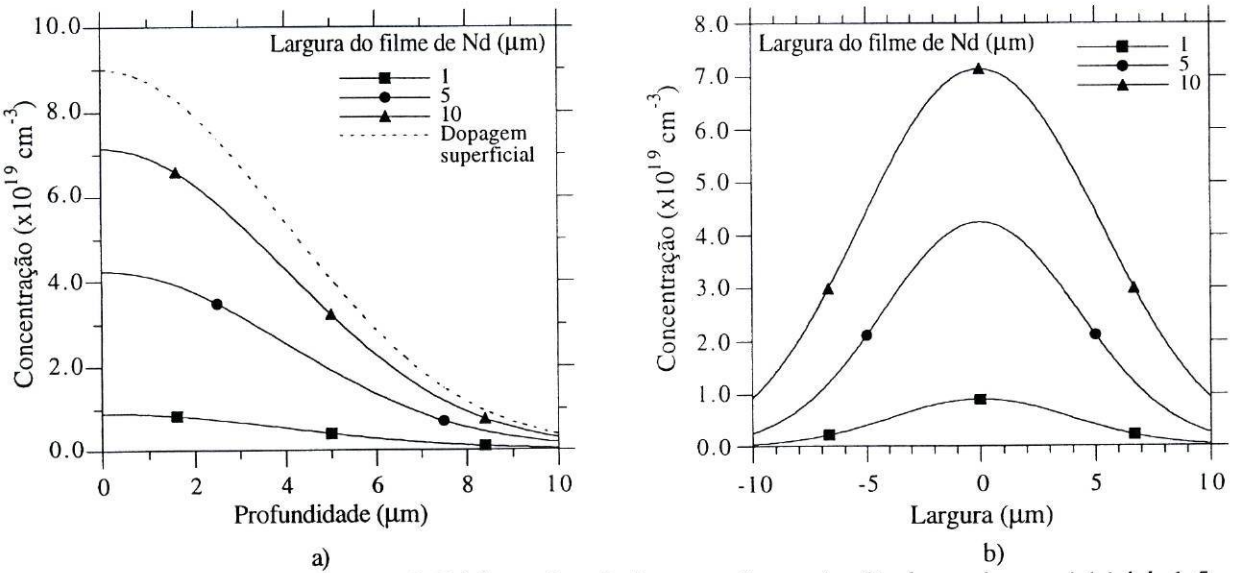


Figura 6.36: Perfis de concentração de Nd das regiões de dopagem planar e localizada com largura inicial de 1, 5 e 10 μm: a) corte em profundidade, b) corte em largura.

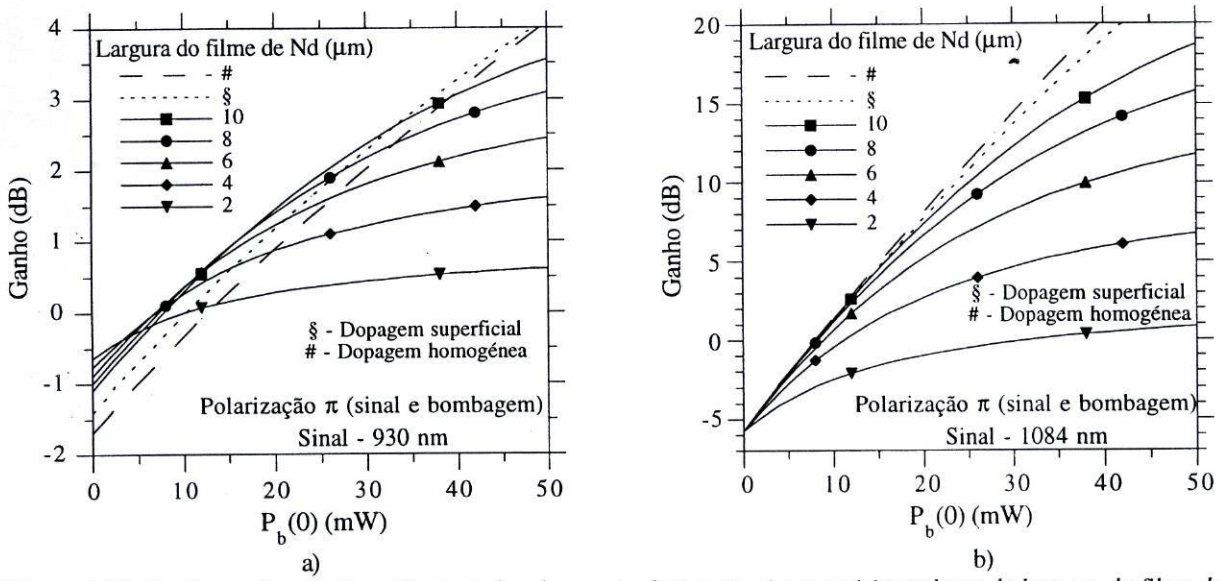


Figura 6.37: Ganho em função da potência de bombagem (polarização π) para vários valores da largura do filme de Nd, para dopagem superficial e para um substrato dopado homogeneamente com concentração de $9.0x10^{19}$ cm^{-3}: a) 930 nm (3-níveis), b) 1084 nm (4-níveis).

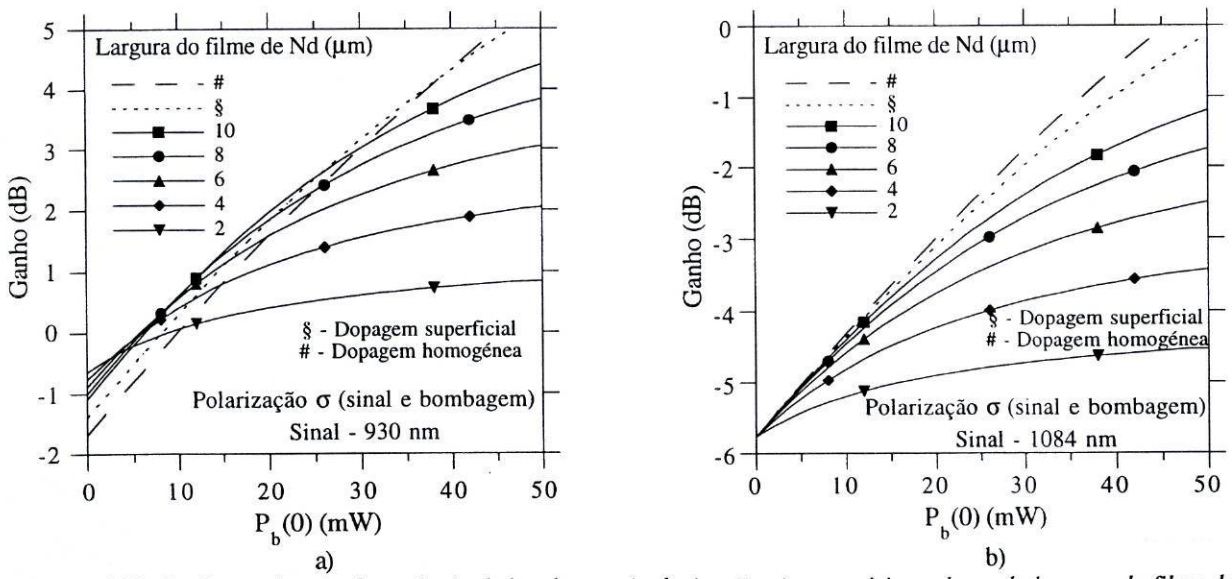


Figura 6.38: Ganho em função da potência de bombagem (polarização σ) para vários valores da largura do filme de Nd, para dopagem superficial e para um substrato dopado homogeneamente com concentração de $9.0x10^{19}$ cm^{-3}: a) 930 nm (3-níveis), b) 1084 nm (4-níveis).

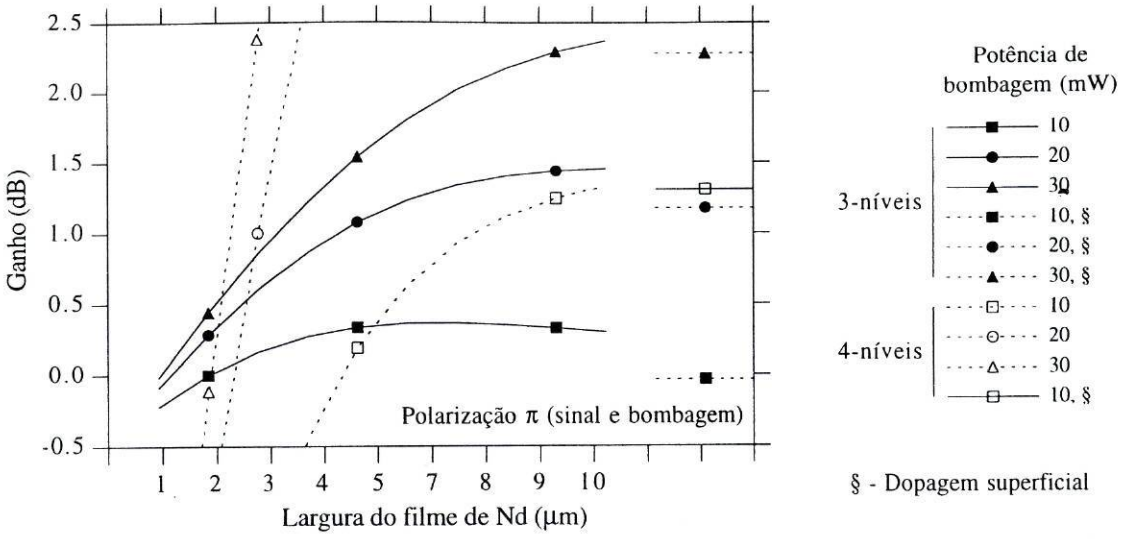


Figura 6.39: Ganho em função da largura do filme de Nd (polarização π) para as potências de bombagem de 10, 20 e 30 mW, para as transições de 3 e 4-níveis.

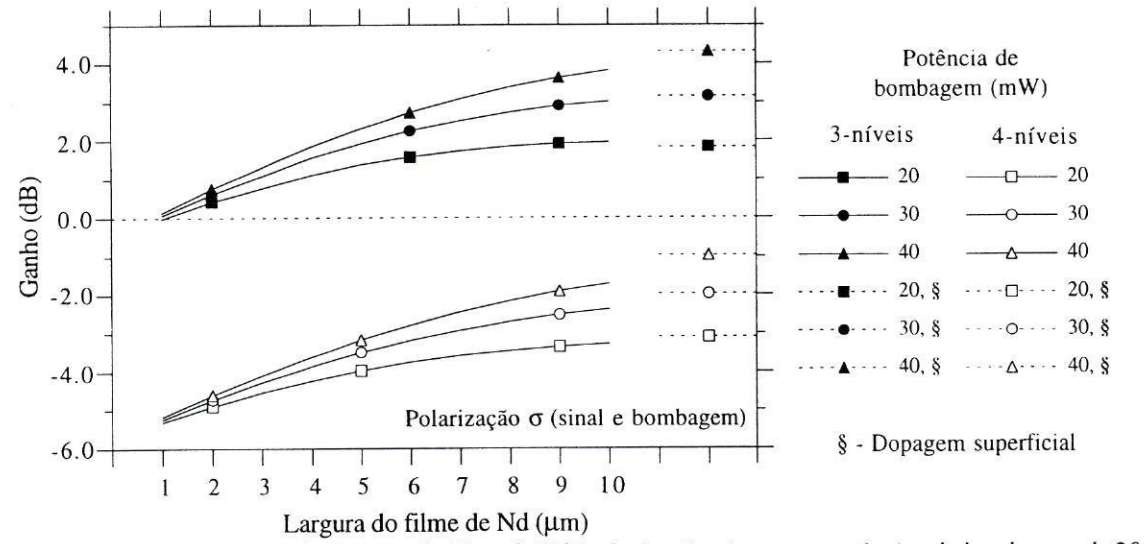


Figura 6.40: Ganho em função da largura do filme de Nd (polarização σ) para as potências de bombagem de 20, 30 e 40 mW, para as transições de 3 e 4-níveis.

A potência de bombagem limiar para emissão laser em cavidades realizadas com substratos nos quais os iões activos apresentam um perfil bidimensional de concentração, gradual na secção transversal, é dada pelas equações (2.90) e (2.94) do capítulo 2, para sistemas de 3 e 4-níveis, respectivamente, que foram deduzidas na aproximação de intensidade de bombagem pequena. Dado que o perfil de concentração dos iões activos pode ser gradual, o coeficiente de absorção da bombagem é calculado a partir da expressão (2.51) (integração na secção transversal) para ambas as transições, e o coeficiente de absorção do sinal é calculado a partir de (2.59). A eficiência da emissão é dada por (2.100), para ambas as transições, sendo a perda da cavidade, P_c, dada por (2.89) e (2.96) para sistemas de 3 e 4-níveis, respectivamente.

Na figura 6.41 representa-se a evolução da potência de bombagem limiar e da eficiência da emissão a 930 e 1084 nm, para a polarização σ da bombagem e do sinal, em função da reflectividade do espelho de saída, para 2.5, 5 e 10 mm de comprimento da cavidade. No cálculo

considerou-se os valores indicados anteriormente para as diversas grandezas; para a reflectividade do espelho de acoplamento, assumiu-se o valor de 100 % a 930 nm e 50 % a 1084 nm. Como se pode ver na figura 6.40, para potências de bombagem elevadas, a dopagem superficial conduz a maior ganho do que dopagens localizadas, pelo que se considerou nestes cálculos esse tipo de dopagem. Para valores da reflectividade do espelho de saída iguais para ambos os comprimentos de onda, verifica-se que, a 930 nm, a potência de bombagem limiar é menor e a eficiência da emissão é maior que a 1084 nm, pelo que a cavidade oscilará àquele comprimento de onda.

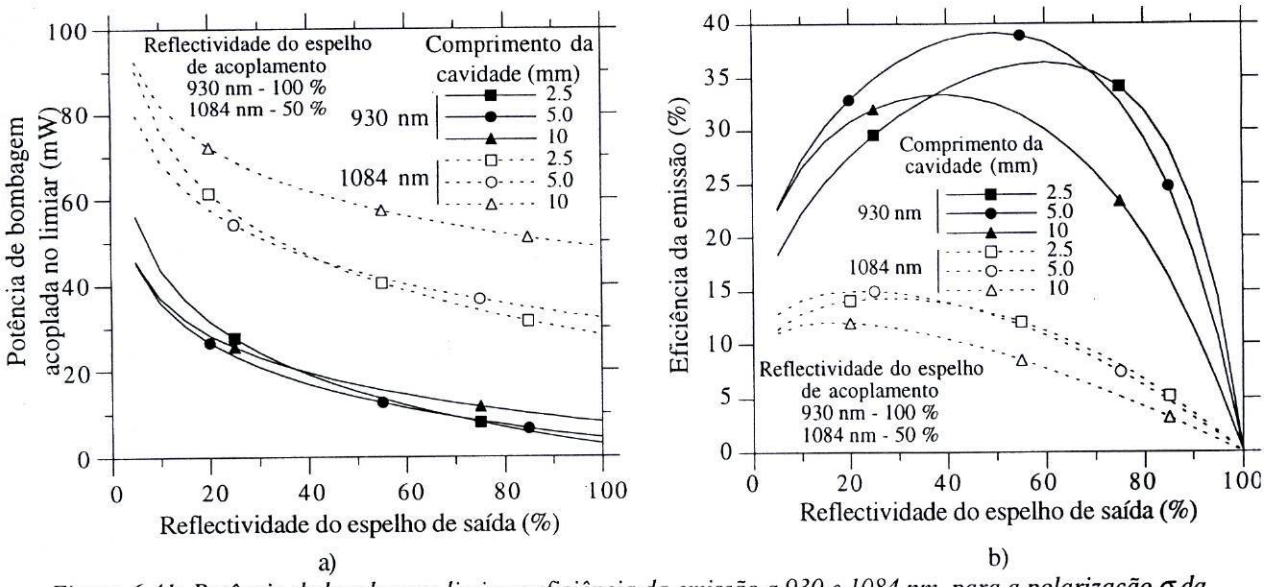


Figura 6.41: Potência de bombagem limiar e eficiência da emissão a 930 e 1084 nm, para a polarização σ da bombagem e do sinal, em função da reflectividade do espelho de saída e do comprimento da cavidade.

Das figuras confirma-se ainda que, para o sistema de 3-níveis, o comprimento da cavidade pode ser optimizado para que a potência limiar seja minimizada e a eficiência maximizada. Na figura 6.42 representa-se a potência de saída a 930 nm para 50 mW de bombagem acoplada e a correspondente potência limiar em função da reflectividade do espelho de saída, para 2.5, 5 e 10 mm de comprimento da cavidade (e para 100 % de reflectividade do espelho de acoplamento). Para uma cavidade com 5 mm de comprimento, formada por espelhos com reflectividades de 100 e 65 % a 930 nm e 50% (ambos os espelhos) a 1084 nm, representa-se na figura 6.43 a potência de saída a 930 e 1084 nm em função da potência de bombagem acoplada.

Conclui-se, assim, que será possível realizar lasers integrados a emitir a 0.9 μm com supressão da emissão a 1.08 μm, que resulta, concorrentemente, das perdas de propagação a este comprimento de onda serem maiores do que a 0.9 μm, e das secções eficazes de emissão a 0.9 e 1.08 μm terem valores análogos para plarização σ.

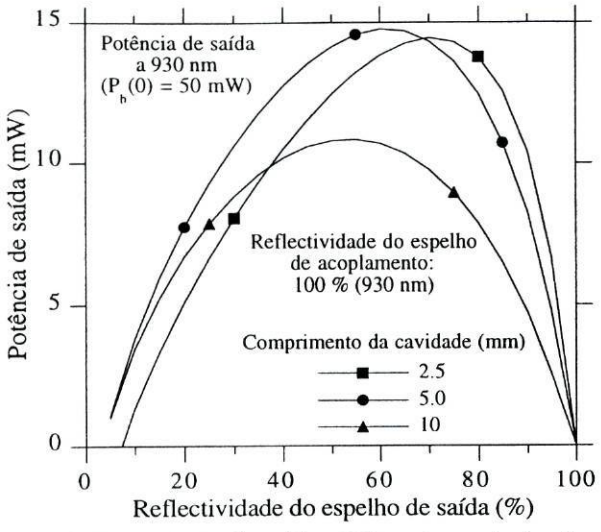


Figura 6.42: Potência de saída a 930 nm (na polarização σ) em função da reflectividade do espelho de saída e do comprimento da cavidade, para uma potência de bombagem de 50 mW.

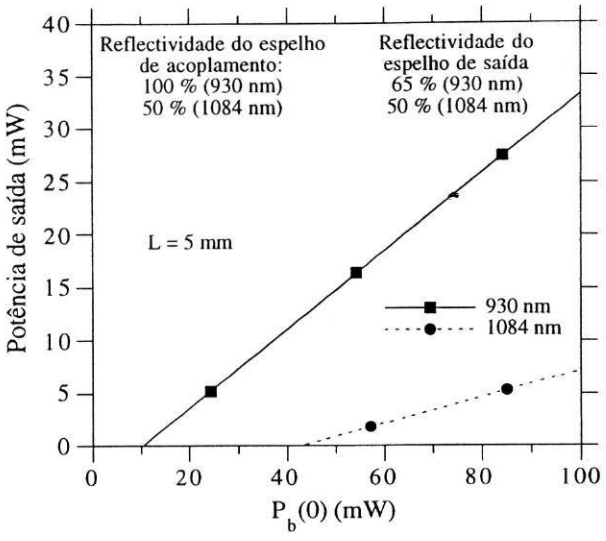


Figura 6.43: Potência de saída a 930 e 1084 nm em função da potência de bombagem acoplada (polarização σ).

A selectividade de polarização dos modos guiados pode ser conseguida implementando na superfície do substrato um componente que introduza perdas dependentes da polarização. Ilustra-se, na figura 6.44, um componente demonstrado [47, 48], composto por duas regiões superficiais dopadas com protões, na proximidade do guia de onda em Ti. Dado que a permuta de protões aumenta apenas o índice de refracção extraordinário, a radiação do modo polarizado paralelamente ao eixo óptico (polarização π) é parcialmente desacoplada do guia em canal. Este componente, com 1 mm de comprimento, permite introduzir 30 dB de perda no modo com polarização π, e apenas 0.4 dB no modo ortogonal (polarização σ).

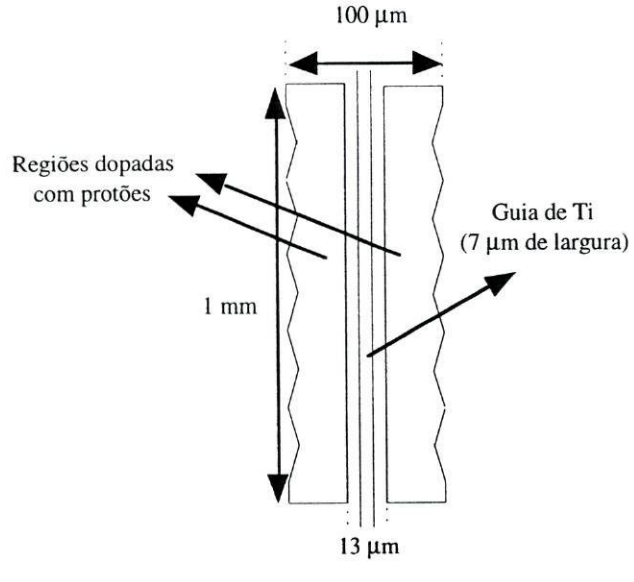


Figura 6.44: Polarizador integrado descrito em [47, 48].

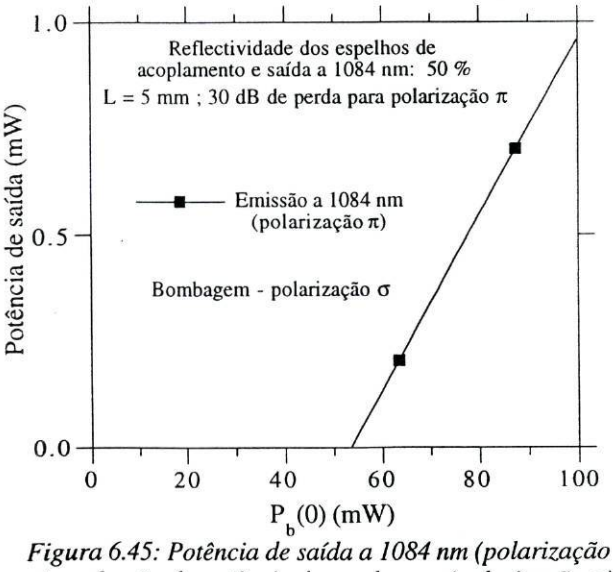


Figura 6.45: Potência de saída a 1084 nm (polarização π) em função da potência de pombagem (polarização σ) numa cavidade com polarizador integrado

Para a cavidade com 5 mm de comprimento, formada por um substrato no qual se implementa tal polarizador, e pelos espelhos considerados na figura 6.43, representa-se na figura 6.45 a potência de saída a 1084 nm (polarização π) em função da potência de bombagem (polarização σ); a potência de bombagem limiar é, neste caso, ligeiramente maior do que para a polarização σ, sendo a eficiência menor; a emissão a 930 nm com polarização π teria uma potência limiar de ≈280 mW.

Outros dispositivos integrados fornecendo selectividade de comprimento de onda (interferómetros e acopladores direccionais, entre outros) poderão ser eventualmente utilizados para obter oscilação a 0.9 μm.

6.4 - Amplificação óptica em Cr:$LiNbO_3$

A amplificação óptica em guias de onda fabricados em substratos de $LiNbO_3$ dopado com iões de Cr é potencialmente interessante, dado que este material, conforme referido no capítulo 5, possui uma banda de fluorescência situada na região visível e infra-vermelho do espectro com largura da ordem de 100 nm, que poderá conduzir à realização de amplificadores ópticos de grande largura de banda e lasers integrados sintonizáveis. Uma investigação preliminar foi relatada em [49].

Para simular o comportamento de dispositivos integrados realizados neste material utilizou-se o modelo de funcionamento de amplificadores e lasers descrito no capítulo 2 para calcular o ganho e a potência limiar. Conforme referido no capítulo 5, dada a separação entre as bandas de absorção e de fluorescência, a análise da amplificação recorre a um modelo de 4-níveis.

No cálculo das curvas de ganho em função do comprimento do substrato, que se apresenta na figura 6.46, considerou-se um substrato homogeneamente dopado com a concentração de 1.3×10^{19} cm^{-3}; para esta concentração, o tempo de vida medido (capítulo 5) do nível metaestável ($^4T_2$) é 0.62 μs. Para bombagem a 690 nm a secção eficaz de absorção tem o valor de 2.6×10^{-19} cm^2 (polarização π); o máximo de intensidade da fluorescência ocorre a 927 nm, para a polarização π, tendo a respectiva secção eficaz de emissão o valor de 1.1×10^{-19} cm^2, conforme indicado no capítulo 5. Para as perdas de propagação e para a área efectiva de bombagem assumiram-se os valores de 0.5 $dBcm^{-1}$ e 30 μm^2, respectivamente. Na figura 6.47 ilustra-se a evolução do ganho com a potência de bombagem em substratos com 2, 4 e 6 mm de comprimento.

O ganho de ≈0.3 dB pode ser obtido num substrato de 5 mm de comprimento com uma potência de bombagem de 200 mW; ou seja 1.5×10^{-3} $dBmW^{-1}$, 100 vezes menor do que o ganho obtido em Er:$LiNbO_3$. Tal valor de ganho é pequeno e obtido a partir de uma potência de bombagem elevada; como o comprimento de onda de bombagem (690 nm) se situa na região visível do espectro, o efeito foto-refractivo deteriorará as características do dispositivo.

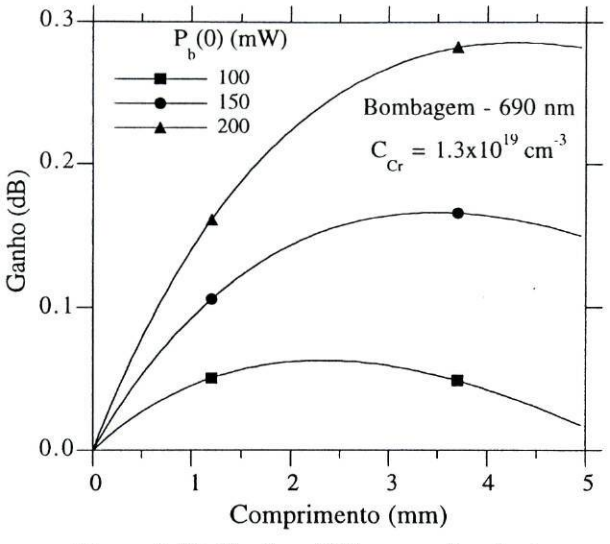


Figura 6.46: Ganho a 927 nm em função do comprimento do substrato (concentração de Cr - $1.3x10^{19}$ cm^{-3}) para várias potências de bombagem a 690 nm.

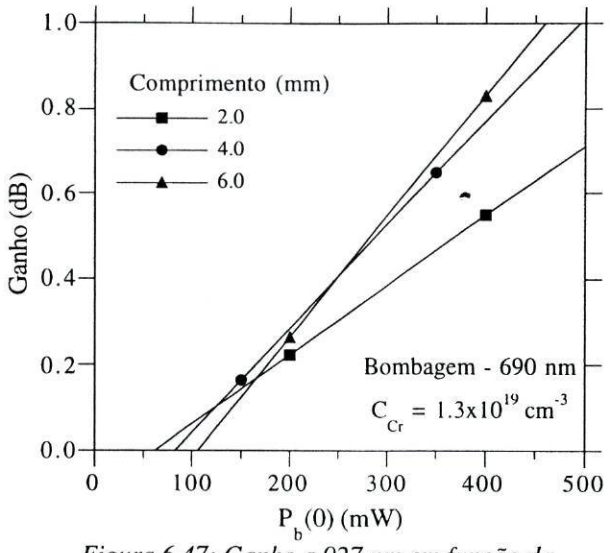


Figura 6.47: Ganho a 927 nm em função da potência de bombage,m em substratos com 2, 4 e 6 mm de comprimento (concentração de Cr - $1.3x10^{19}$ cm^{-3}).

Para verificar a possibilidade de amplificação neste material, realizou-se, num substrato com 6 mm de comprimento (dopado homogeneamente com a concentração atrás indicada), guias de onda por permuta de protões em ácido benzoico puro durante 0.5 h a 210 °C e tratamento térmico a 350 °C durante 1 h. Como fonte de sinal utilizou-se um laser Ti:Al_2O_3 a emitir a 927 nm e como fonte de bombagem um laser semicondutor (Philips, CQL 822/D) a emitir a 690 nm, com a potência máxima de 100 mW. A radiação de sinal e de bombagem foi combinada com um espelho dicroico e acoplada aos guias da amostra com uma objectiva de microscópio; na outra extremidade, um espelho idêntico foi usado para separar a radiação de bombagem não absorvida. Para um guia com a largura de 6 μm (monomodo a 927 nm e com dois modos a 690 nm) mediu-se a potência total do sinal e da fluorescência em função da potência de bombagem acoplada, figura 6.48, em duas situações: bombagem em regime contínuo e em regime pulsado (impulsos com a duração de 10 ms estando a bombagem bloqueada durante 100 ms). Em ambos os casos a potência à saída satura (para ≈5 mW de bombagem no regime contínuo, e para 25 mW em regime pulsado). Este comportamento indica que o efeito fotorefractivo está presente dado que, conforme se pode ver na figura 6.47, a saturação ocorrerá para valores da potência de bombagem mais elevados.

Ganhos maiores poderão ser conseguidos com maior concentração de Cr, que poderá ser obtida por dopagem superficial; a difusão de um filme de Cr de 20 nm de espessura a 1050 °C durante 24 h conduz a um perfil de concentração com a profundidade de 5.1 μm e o valor na superfície de $4.5x10^{20}$ cm^{-3} (capítulo 3). No entanto, dado o elevado valor da secção eficaz de absorção a 690 nm, para concentrações da ordem de 10^{20} cm^{-3} o comprimento óptimo da cavidade é da ordem de 0.5 mm, figura 6.49, o que conduz a problemas práticos. Se a bombagem for efectuada a 750 nm (a secção eficaz de absorção é ≈10 vezes menor, mas ainda elevada: $3.4x10^{-20}$ cm^2 para a polarização π), o amplificador poderá ter comprimentos da ordem

de alguns milimetros; por outro lado, o efeito fotorefractivo é menos importante em comprimentos de onda maiores (para valores da potência análogos).

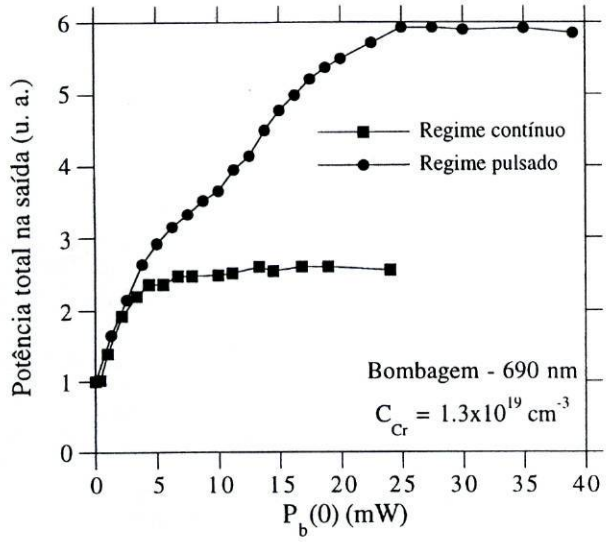


Figura 6.48: Potência do sinal e da fluorescência em função da potência de bombagem em regime contínuo e pulsado (concentração de Cr - $1.3x10^{19}$ cm^{-3}, 6 mm de comprimento.

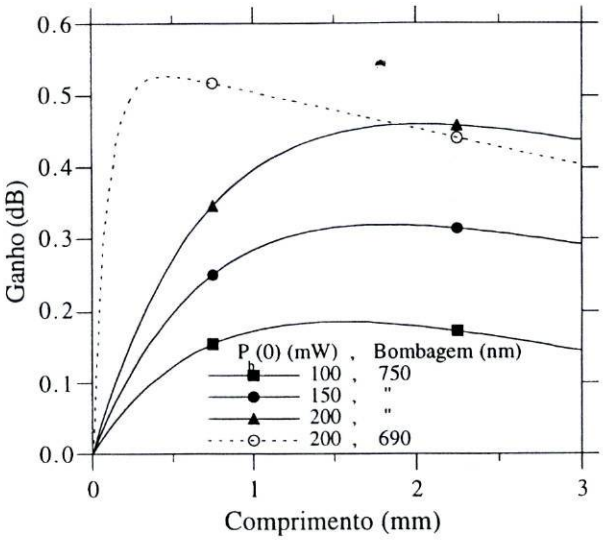


Figura 6.49: Ganho em função do comprimento do substrato para dopagem superficial a partir de um filme de Cr de 20 nm.

Na figura 6.49 representa-se o ganho em função do comprimento do substrato para a dopagem referida e bombagem a 690 e 750 nm. O ganho é da ordem de 0.5 dB para um amplificador com 2.5 mm de comprimento e 200 mW de bombagem a 750 nm. O aumento de concentração conduz a um aumento de ganho pouco significativo, pois o tempo de vida diminui para 0.5 μs (capítulo 5) com o aumento da concentração.

Apesar do pequeno ganho esperado para estes amplificadores, se a cavidade for convenientemente projectada, deverá ser possível realizar lasers integrados. Na figura 6.50 representa-se o comportamento de um eventual laser em Cr:$LiNbO_3$ cuja cavidade, de 3 mm de comprimento, poderia ser formada por espelhos de 100 e 99 % de reflectividade. Considerou-se a dopagem superficial indicada acima e bombagem a 750 nm. A potência de bombagem limiar deverá ser 60 mW e a eficiência ≈10 % (mantendo as perdas a 0.5 $dBcm^{-1}$ e a área efectiva em 30 μm^2). Todavia, potências de bombagem desta ordem de grandeza deverão ser suficientes para causar variações de índice por efeito fotorefractivo, pelo que deverá ser necessário recorrer ao regime pulsado; a elevação da temperatura dos substratos para diminuir tal efeito não é interessante pois, como se mostrou no capítulo 5, o tempo de vida diminui continuamente com a temperatura e, consequentemente, o ganho diminui. Tal potência de bombagem deverá ser (parcialmente) absorvida num substrato de 3 mm de comprimento, do que resultará um aumento de temperatura e consequente diminuição do ganho. O pequeno comprimento da cavidade poderá levantar alguns problemas na micro-fabricação; todavia tal poderia ser resolvido depositando e difundido um filme de Cr com 3 mm de comprimento num substrato não-dopado com um guia de comprimento um pouco superior e muito baixa perda.

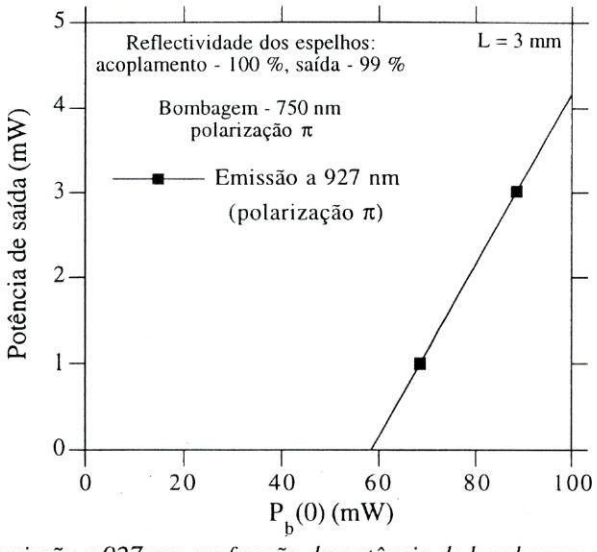


Figura 6.50: Potência da emissão a 927 nm em função da potência de bombagem acoplada a 750 nm de um eventual laser em Cr:LINbO$_3$.

Este tipo de comportamento sugere a operação com bombagem em regime de impulsos, com potências instantâneas elevadas, duração sub-microsegundo, e taxa de repetição relativamente pequena, com comprimento de onda desviado do máximo da absorção.

6.5 - Discussão

Apresentou-se resultados experimentais e teóricos da amplificação óptica em guias de onda de Ti fabricados em substrato de $LiNbO_3$ dopado com iões de Er por difusão de filmes metálicos localizados na sua superfície. A amplificação óptica e emissão laser em Er:$LiNbO_3$ foi demonstrada, por vários autores, em substratos dopados por difusão, mas apenas com dopagem não localizada [14, 15, 50].

Foi apresentado um estudo teórico que expande consideravelmente uma abordagem da literatura sobre o comportamento de amplificadores baseados em sistemas de 3-níveis realizados por dopagem localizada (baseado no modelo de funcionamento de amplificadores integrados descrito no capítulo 2). Além da localização do dopante, teve-se em consideração a influência do comprimento de interacção, da área efectiva de bombagem e da potência de bombagem no comportamento dos amplificadores. Concluiu-se que a localização do dopante permite optimizar o ganho para pequenas potências de bombagem; para valores da bombagem elevados a dopagem superficial maximiza o ganho. Demonstrou-se, ainda, que a largura inicial do filme que optimiza o ganho depende, também, do comprimento do amplificador.

Demonstrou-se experimentalmente, pela primeira vez, a possibilidade de fabricar amplificadores eficientes em substratos dopados por difusão de filmes metálicos localizados. Os resultados obtidos permitem confirmar que a largura do filme inicialmente depositado na superfície deve ser optimizada para que o ganho seja maximizado. Demonstrou-se experimentalmente que a localização transversal dos iões activos reduz a potência de bombagem

limiar em relação ao respectivo valor em dispositivos com dopagem planar, o que pode ser interessante para a realização de lasers integrados em Er:$LiNbO_3$. A emissão laser na estrutura optimizada não foi possível, no entanto, dada a indisponibilidade de uma fonte de bombagem com características adequadas. O estudo apresentado neste trabalho não é exaustivo; por exemplo, apenas foram investigados seis valores da largura inicial e uma mesma espessura inicial do filme de Er; foram mantidas constantes as dimensões do modo e não foi tida em consideração a polarização do sinal e da bombagem. Note-se, ainda, que as medições foram efectuadas no guia de 11 μm de largura de Ti e não no de 9 μm, que possui menores perdas de inserção.

Além das vantagens referidas a técnica de dopagem localizada permite integrar outros dispositivos na região não dopada da amostra, sem que ocorra absorção do sinal nessas regiões não bombeadas.

A emissão laser a 1.08 μm foi demonstrada anteriormente em guias de onda fabricados em substratos de $LiNbO_3$ dopados com iões de Nd por difusão de filmes metálicos superficiais. Neste trabalho, demonstrou-se a emissão laser em cavidades de menor comprimento (o que permite optimizar a área do substrato) em regime contínuo e à temperatura ambiente. Para que a potência de bombagem pudesse ser mantida em valores aceitáveis, tendo em conta o efeito fotorefractivo, procurou-se optimizar a cavidade de modo a minimizar o limiar de emissão. A potência de bombagem acoplada no limiar de emissão e a eficiência da emissão a 1.08 μm foram medidas em função da largura inicial dos guias de onda de titânio: para emissão em contínuo e a temperaturas acima da temperatura ambiente; em impulsos, à temperatura ambiente; e em contínuo; à temperatura ambiente. Tal caracterização permitiu determinar, para as amostras fabricadas, a largura inicial da linha de titânio que, simultaneamente, minimiza a potência de bombagem limiar e maximiza a eficiência da emissão.

Verificou-se a dificuldade de obter oscilação a 0.9 μm devido à emissão concorrente a 1.08 μm, caracterizada por um ganho maior. Demonstrou-se teoricamente que a cavidade, formada por espelhos de reflectividade conveniente, deverá ter um comprimento máximo para que o limiar de emissão a 0.9 μm seja menor do que o limiar a 1.08 μm. No entanto, tal solução não é interessante dado que a cavidade deverá ter um comprimento bastante pequeno. Verificou-se experimentalmente que a diferença entre as perdas de propagação a 0.9 e 1.08 μm aumenta com a diminuição da largura da linha inicial de titânio, tendo-se constatado que o limiar de emissão a 0.9 μm poderá ser menor do que o limiar de emissão a 1.08 μm. Todavia, dadas as características da transição a 1.08 μm, o respectivo ganho aumenta muito rapidamente com a potência de bombagem.

Demonstrou-se teoricamente que, devido ao facto do valor da secção eficaz de emissão a 1.08 μm ser bastante dependente da polarização (contrariamente ao que acontece para a transição a 0.9 μm) é possível manter o ganho a 1.08 μm inferior ao ganho a 0.9 μm, utilizando para tal um polarizador integrado. Tal como no caso do sistema Er:$LiNbO_3$, verificou-se teoricamente que a dopagem localizada permite optimizar o ganho, mas apenas para potências de bombagem

pequenas; para valores elevados da bombagem, a dopagem superficial é mais vantajosa. Dos resultados das simulações, concluiu-se que a combinação de efeitos de polarização, desenho da cavidade e do guia e, eventualmente, dopagem localizada, deverá conduzir a osciladores laser em Nd:$LiNbO_3$ emitindo a 0.9 μm.

O modelo de funcionamento referido foi ainda utilizado para calcular o ganho esperado em amplificadores em guias de onda em Cr:$LiNbO_3$. Utilizando os valores das grandezas espectroscópicas medidas (capítulo 5), mostrou-se que o ganho esperado é pequeno, mesmo para potências de bombagem razoavelmente elevadas. Não foi possível medir o ganho, devido à radiação de bombagem (com comprimento de onda situado na região visível do espectro) ter provocado efeito fotorefractivo. Dos cálculos efectuados concluiu-se que, mesmo para maiores concentrações de Cr (possíveis a partir da dopagem por difusão) e usando bombagem a 750 nm (para minimizar o efeito fotorefractivo e permitir comprimentos de cavidade maiores), dificilmente se poderá realizar dispositivos funcionais.

Referências

1 Sugawa T., Miyajima Y., Komukai T., "10 dB gain and high saturation power in a Nd^{3+} doped fluorozinate fibre amplifier", Electron. Lett., **26**, 2042 (1990).

2 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.

3 Sohler W., "Rare-earth doped LiNbO3 waveguide amplifiers and lasers", "Waveguide Optoelectronics", editores Marsh J.H. e De La Rue R.M., Kluwer Academic Publishers, Series E, **226** (1992).

4 Dinand M., Sohler W., "Theoretical modelling of optical amplification in Er doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1267 (1994).

5 Armitage J.R., "Three level fibre laser amplifier: a theoretical model", Appl. Opt., **27**, 4831 (1988).

6 Veselka J.J., Korotky S.K., "Optimisation of Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides and directional coupler switches for 1.56 μm wavelength", IEEE J. Quantum Electron., **22**, 933 (1986).

7 Desurvire E., "Erbium-Doped Fiber Amplifiers", John Wiley, 1994.

8 Miniscalco W.J., "Optical and electronic properties of rare-earth ions in glasses", em "Rare earth doped fibre lasers and amplifiers", editor Digonnet M.J.F, Marcel Dekker, 1993.

9 Brinkmann R., Sohler W., Suche H, "Absorption, fluorescence and stimulated emission in Ti diffused Er:$LiNbO_3$ waveguides", SPIE, **1362**, 377 (1990).

10 Amin J., Dussardier B., Schweizer T., Hempstead M., "Spectroscopic analysis of the Er^{3+} transitions in lithium niobate", J. Lumines., **69**, 17 (1996).

11 Quimby R.S., "Output saturation in a 980 nm pumped erbium doped fibre amplifier", Appl. Opt., **30**, 2546 (1991).

12 Huang C., McCaughan L., "Er diffused Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide optical amplifiers pumped at 980 nm", Electron. Lett., **32**, 215 (1996).

13 Brinkmann R., Sohler W., Suche H,"Continuous wave erbium diffused $LiNbO_3$ waveguide laser", Electron. Lett., **27**, 415 (1991).

14 Baumann I., Brinkmann R., Buchal C., Dinand M., Fleuster M., Holzbrecher H., Sohler W., Suche H., "Er-indiffused waveguides in $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

15 Becker P., Brinkmann R., Dinand M., Sohler W., Suche H., "Er diffused Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser of 1563 and 1576 nm emission wavelengths", Appl. Phys. Lett., **61**, 1257 (1992).

16 Hall D.G., Hutcheson L.D., "Loss mechanisms in planar and channel waveguides", em "Integrated Optical Circuits and Components", editor Hutcheson L.D., Marcel Dekker, 1987.

17 Suchoski P.G., Findakly T.K., Leonberger F.J., "Depolarisation in Ti:$LiNbO_3$ waveguides and its effect

on circuit design", Electron. Lett., **23**, 1357 (1987).

18 Brinkmann R., Baumann I., Dinand M., Sohler W., Suche H.,"Erbium doped single and double passed Ti:$LiNbO_3$ waveguide amplifiers", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 2356 (1994).

19 Amin J., Aust J.A., Sanford N.A., "Z propagating waveguide lasers in rare earth doped Ti:$LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 3785 (1996).

20 Huang C., McCaughan L.,"980 nm pumped Er doped $LiNbO_3$ waveguide amplifiers: a comparison with 1484 nm pumping", IEEE J. Selec. Top. Quantum Electron., **2**, 367 (1996).

21 Young W.M., Fejer M.M., Digonnet M.J.F., Marshall A.F., Feigelson R.S., "Fabrication, characterization and index profile modeling of high damage resistance Zn diffused waveguides in congruent and MgO:Lithium Niobate ", J. Ligh. Tech., **10**, 1238 (1992).

22 Lallier E., Pocholle J.P., Papuchon M., Micheli M.P., Li M.J., He Q., Ostrowsky D.B., Besset C.G., Pelletier E., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ channel waveguide laser devices", IEEE J. Quantun Electron., **27**, 618 (1991).

23 Haruna M., Sewai H., Nishihara H., Ikunishi S., Gozen T., Tanaka H., "Efficient laser oscillation in thermally Nd diffused MgO:$LiNbO_3$ single mode waveguides", Electron. Lett., **30**, 412 (1994).

24 Buchal C., Mohr S., "Ion implantation, diffusion and solubility of Nd and Er in $LiNbO_3$", J. Mater. Res., **6**, 134 (1991).

25 Amin J., Hempstead M., Román J.E., Wilkinson J.S., "Tunable coupled cavity waveguide laser at room temperature in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **19**, 1541 (1994).

26 Fan T.Y., Plaza A.C., Digonnet M.J.F., Byer R.L., Shaw H.J., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ spectroscopy and laser devices", J. Opt. Soc. Am. B, **3** 140 (1986).

27 Hempstead M., Wilkinson J.S., Reekie L., "Waveguide lasers operating at 1084 nm in neodymium diffused lithium niobate", IEEE J. Photon. Tech. Lett., **4**, 852 (1992).

28 Mwarania E.K., Wang J., Lane J., Wilkinson J.S., "Neodymium doped ion exchanged waveguide lasers in BK-7 glass", J. Ligh. Tech., **11**, 1550 (1993).

29 François V., Ohtsuki T., Peyghambarian N., Najafi S.I., "Thermally silver ion exchanged integrated optic lasers in neodymium doped silicate glass", Opt. Comm., **119**, 104 (1995).

30 Kitagawa T., Hattori K., Hibino Y., Ohmori Y., "Neodymium doped silica based planar waveguide lasers", J. Ligh. Tech., **12**, 436 (1994).

31 Lallier E., Pocholle, Papuchon M., Micheli M.P., Li M.J., He Q., Ostroswsky D.B., Besset C.G., Peletier E., "Nd:MgO:$LiNbO_3$ channel waveguide laser devices", IEEE J. Quantum Electron., **27**, 618 (1991).

32 Pruneri V., Koch R., Kazansky P.G., Clarkson W.A., Russel P.S.J., Hanna D.C., "49 mW of cw blue light generated by first order quasi phase matched frequency doubling of a diode pumped 946 nm Nd:YAG laser", Opt. Lett., **20**, 2375 (1995).

33 Amin J., Pruneri V., Wedbjorn J., Russel P.S.J., Hanna D.C., Wilkinson J.S., "Blue light generation in a periodically poled Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide", Opt. Comm., **135**, 41 (1996).

34 Wedbjorn J., Amin J., Hempstead M., Russel P.S.J., Wilkinson J.S., "Electric field induced periodic domain inversion in Nd^{3+} diffused $LINbO_3$", Electron.Lett., **30**, 2135 (1994).

35 Brown C.T.A., Amin J., Shepherd D.P., Tropper A.C., Hempstead M., Almeida J.M.M.M., "900 nm Nd:Ti:$LiNbO_3$ waveguide laser", Opt. Lett., **22**, 1778 (1997).

36 Fan T.Y., Byer R.L., "Modelling and CW operation of a quasi three level 946 nm Nd:YAG laser", IEEE J. Quantum Electron., **23**, 605 (1987).

37 Risk W.P., Lenth W., "Room temperature, continuous wave, 946 nm Nd:YAG laser pumped by laser diode arrays and intracavity frequency doubling to 473 nm", Opt. Lett., **12**, 993 (1987).

38 Alcock I., Ferguson A., Hanna D.C., Tropper A.C., "Tunable continuous wave neodymium doped monomode fibre laser operating at 0.9-0.945 and 1.07-1.135 μm", Opt. Lett., **11**, 709 (1986).

39 Reekie L.,Jauncey I.M., Poole S.B., Payne D.N., "Diode laser pumped Nd^{3+} doped fibre laser operating at 938 nm", Electron. Lett., **23**, 884 (1987).

40 Malone K.J., Sanford N.A., Hayden J.S., "Integrated optic laser emitting at 906 nm, 1057 nm and 1358 nm", Electron. Lett., **29**, 691 (1993).

41 Hanna D.C., Large A.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chartier I., Ferrand B., Pelenc D., "Low threshold quasi three level 946 nm laser operation of an epitaxially grown Nd:$Y_3Al_5O_{12}$ waveguide", Appl. Phys. Lett., **63**, 7 (1993).

42 Risk W.P., "Modeling of longitudinally pumped solid state lasers exhibiting reabsorption losses", J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 1412 (1988).

43 Fan T.Y., Byer R.L., "Diode laser pumped solid state lasers", Electron. Lett., **24**, 895 (1993).

44 Bandelloni G., Guidi M., Montrosset I., "Dynamical model of Nd:$LiNbO_3$ waveguide lasers", IEEE J. Quantum Electron., **32**, 297 (1996).

45 Amin J., comunicação interna, Optoelectronics Research Centre, Universidade de Southampton.

46 Betts G.E., O'Donnell F., Ray K., "Effect of annealing on photorefractive damage in titanium indiffused $LiNbO_3$ modulators", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 211 (1994).

47 Herrmann H., Reich P., Reimann V., Ricken R., Seibert H., Sohler W., "Integrated optical TE an TM pass acoustically tunable, double stage wavelength filters in $LiNbO_3$", Electron. Lett., **28**, 642 (1992).

48 Herrmann H., Leifeld C., Reimann V., Ricken R., Rust U., Sohler W., Tian F., Wehrmann F., Westenhofer S., "Polarization independent integrated optical acoustically tunable double stage wavelength filters in $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

49 Zhou F. ,De La Rue R.M., Ironside C.M., Han T.P.J., Henderson B., Ferguson A.I., "Optical gain in proton-exchanged Cr:$LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett. **28**, 2041 (1992).

50 Sochtig J., Groβ R., Baumann I., Sohler W., Schutz H., Widmer R., "DBR waveguide laser in erbium diffusion doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **31**, 551 (1995).

7

Conclusões e perspectivas de trabalho futuro

O objectivo deste trabalho foi a investigação e desenvolvimento de amplificadores ópticos e lasers integrados baseados em guias de onda implementados em substratos planares de niobato de lítio dopado superficialmente (com as terras-raras neodímio, érbio e itérbio, e com crómio) pela técnica da difusão de iões a partir de filmes finos metálicos.

O projecto e optimização deste tipo de dispositivo integrado recorre a modelos que simulam o seu funcionamento; para tal é necessário o conhecimento das características ópticas dos guias de onda e das propriedades espectroscópicas do meio activo. Por outro lado, a fabricação de dispositivos com características especificadas requer o conhecimento das relações entre os parâmetros de fabricação e as características ópticas dos guias e perfis de concentração do dopante.

Da investigação preliminar efectuada, com a finalidade de fabricar e desenvolver amplificadores e lasers integrados, resultou:

- a caracterização experimental do processo de difusão de iões de crómio e de érbio em substratos de niobato de lítio,
- a demonstração de uma técnica alternativa de dopagem com iões de érbio por difusão térmica (co-dopagem Er/Ti),
- o desenvolvimento da metodologia de projecto e fabricação de guias de onda baseados nas técnicas de permuta de protões e de difusão de titânio,
- o estabelecimento do valor de grandezas espectroscópicas do niobato de lítio dopado com iões de crómio, de itérbio e de neodímio (secções eficazes de absorção e de emissão, tempos de vida e probabilidades de decaimento não-radiativo).

Do trabalho desenvolvido decorreu:

- a simulação e a demonstração experimental de amplificação óptica em niobato de lítio dopado localmente com iões de érbio pela técnica da difusão térmica,
- a melhoria das características de lasers a 1.08 μm, em niobato de lítio dopado com iões de neodímio pela técnica da difusão térmica,
- a explicitação de métodos de supressão da emissão a 1.08 μm, com a finalidade de obter oscilação a 0.9 μm,em niobato de lítio dopado com iões de neodímio,
- a simulação do comportamento de amplificadores e lasers integrados em niobato de lítio dopado com iões de crómio, concluindo sobre a sua viabilidade.

No capítulo 1 apresentou-se uma introdução sucinta ao estado da arte na área dos dispositivos ópticos e optoelectrónicos integrados, referindo as tecnologias de fabricação de dispositivos ópticos mais relevantes, em especial a de niobato de lítio.

No capítulo 2 apresentou-se uma revisão do estado da arte, extensa e actual, sobre amplificadores e lasers integrados fabricados em vidros e em niobato de lítio. Alguns aspectos mais específicos, tais como inversão de domínios, "Quasi Phase-Matching" e redes de Bragg, foram descritos no apêndice A. Neste capítulo, descreve-se ainda modelos teóricos que simulam o funcionamento dinâmico e em estado estacionário destes dispositivos, para sistemas laser de 3- e 4-níveis, bem como o modelo implementado e exemplos de simulações computacionais.

Das análises descritas no capítulo 3 resultaram os valores das grandezas características dos processos de difusão de iões de crómio e de érbio em niobato de lítio, determinados a partir das medições (por SIMS) dos perfis de concentração e da teoria de difusão. Descreveu-se e caracterizou-se uma técnica alternativa de dopagem com iões de érbio por difusão térmica, utilizando a co-dopagem Er/Ti, tendo-se concluido que, em princípio, permite aumentar o valor do coeficiente de difusão de érbio.

No capítulo 4 foram apresentados métodos de projecto de guias de onda tridimensionais com as características requeridas, baseados nas relações entre os perfis de índice de refracção de guias de onda planares e as condições de fabricação, e em modelos encontrados na literatura. Investigou-se a possibilidade de realizar guias de onda planares por difusão de crómio, concluindo-se experimental e teoricamente que a modulação de índice é pequena. Apresentou-se uma breve revisão sobre técnicas de fabricação e de caracterização de guias de onda em niobato de lítio, tendo-se remetido para o apêndice B aspectos mais específicos das técnicas da difusão de titânio e da permuta de protões, e para o apêndice C uma revisão de métodos de extracção do perfil de índice de refracção.

No capítulo 5 apresentou-se valores extraídos da literatura e, na sua inexistência, os medidos e calculados, para secções eficazes de absorção e de emissão, tempos de vida, coeficientes de Judd-Ofelt e probabilidades de decaimento não-radiativo de niobato de lítio dopado com iões de crómio, de itérbio, de neodímio e de érbio.

Os resultados experimentais e de simulação computacional de amplificação óptica e de emissão laser em niobato de lítio dopado com érbio, neodímio e crómio, pela técnica da difusão, foram expostos no capítulo 6.

Para dispositivos dopados com érbio, foi apresentado um estudo teórico sobre o comportamento de amplificadores baseados na dopagem localizada, tendo em consideração a influência do comprimento de interacção, da área efectiva de bombagem e da potência de bombagem. Concluiu-se que a localização do dopante permite, para pequenos valores da bombagem, optimizar o ganho. Demonstrou-se experimentalmente a possibilidade de realizar amplificadores eficientes por dopagem localizada, tendo-se verificado que o ganho é optimizado

para determinados valores da largura do filme. A emissão laser baseada nesta dopagem não foi obtida, dada a indisponibilidade de uma fonte de bombagem adequada.

Para dispositivos dopados superficialmente com neodímio, foi caracterizada a emissão laser a 1.08 μm em função dos parâmetros dos guias de onda de titânio e da cavidade óptica, tendo-se obtido uma melhoria das características da emissão. Verificou-se experimentalmente a dificuldade de obter oscilação a 0.9 μm, e propôs-se métodos de supressão da emissão a 1.08 μm e optimização da oscilação a 0.9 μm.

Para dispositivos dopados com crómio, foi estudada a possibilidade de amplificação e oscilação, concluindo-se que o ganho será pequeno, mesmo para bombagem com potência elevada.

Até ao início da década de 90 o problema da realização de dispositivos activos integrados (amplificadores ópticos e lasers) em niobato de lítio limitava a aplicação deste material em óptica integrada. Todavia, como se pode concluir da revisão da investigação recente que foi apresentada e dos resultados obtidos neste trabalho, a dopagem deste material com terras-raras, em particular pela técnica da difusão térmica, viabiliza o desenvolvimento de dispositivos activos complexos. Dos vários problemas que seria interessante abordar, na sequência da investigação aqui apresentada, refere-se os seguintes:

- Um problema inerente aos dispositivos integrados em niobato de lítio é a instabilidade devida ao efeito foto-refractivo, induzido por radiação com comprimento de onda na região do visível ou infra-vermelho próximo. Tal facto limitou, inicialmente, a demonstração de amplificadores e lasers baseados na dopagem com neodímio a guias de onda fabricados por permuta de protões sendo, ainda, o principal motivo pelo qual, na dopagem com érbio, se utiliza radiação a 1.48 μm como bombagem. Por tal motivo, é importante o estudo de dispositivos activos baseados na dopagem por difusão em substratos dopados com zinco ou magnésio, dado que é sabido que este materiais diminuem a sensibilidade ao referido efeito. Seria também interessante o desenvolvimento destes dispositivos utilizando guias de onda fabricados por difusão térmica de zinco e níquel, elementos que permitem a realização de guias de onda com pequenas perdas de propagação e reduzida sensibilidade ao efeito foto-refractivo. A redução da sensibilidade ao efeito foto-refractivo permitirá a optimização de lasers em Er:$LiNbO_3$ a emitir 1.5 μm, com bombagem a 980 nm, e em Nd:$LiNbO_3$ a emitir 0.9 μm.

- Devido à indisponibilidade de uma fonte de bombagem adequada a 1.48 μm, não foi possível um estudo mais completo da amplificação óptica em niobato de lítio dopado localmente com iões de érbio por difusão, nem obter emissão laser a 1.53 μm. Seria interessante efectuar um estudo exaustivo, de modo a estabelecer relações experimentais entre as características da

amplificação e da oscilação e a distribuição espacial dos iões de érbio. Um desenvolvimento subsequente seria, por exemplo, a realização de lasers sintonizáveis utilizando uma cavidade em "Y", já demonstrados em Nd:$LiNbO_3$.

- Recentemente, foi demonstrado um laser "Q-switched" em Er:$LiNbO_3$ utilizando um modulador de Mach-Zehnder; seria interessante investigar a possibilidade de realizar este tipo de laser utilizando um acoplador direccional, tal como foi demonstrado em Nd:$LiNbO_3$.

- A realimentação de lasers integrados pode ser dada por reflectores de Bragg, fabricados por remoção selectiva de material da superfície do substrato. Com este tipo de realimentação foi obtida emissão laser num único modo longitudinal em Er:$LiNbO_3$; tais reflectores poderiam ser utilizados na realização de lasers a emitir 1.08 μm, compactos e com pequena largura espectral, em niobato de lítio dopado homogeneamente ou por difusão térmica, com iões de neodímio.

- Todavia, a técnica referida acima para fabricação de reflectores de Bragg introduz perdas adicionais na cavidade, pelo que seria útil explorar alternativas. Foram demonstrados filtros ópticos com pequena largura de banda (com reflectividades de 98 % a 1.5 μm) em niobato de lítio foto-refractivo (dopado com ferro) usando técnicas holográficas. Tais componentes poderiam ser implementados em dispositivos em Er:$LiNbO_3$, nos quais o efeito foto-refractivo não é um problema, dado os comprimento de onda de bombagem e de emissão se situarem fora da região visível do espectro. Foram ainda demonstrados reflectores de Bragg (com reflectividades de 99 % a 1.5 μm) fabricados por implantação de iões de titânio. Apesar de não terem sido referidas as perdas introduzidas pela implantação, seria eventualmente interessante aplicar a técnica à realização de cavidades laser em Er:$LiNbO_3$.

- A emissão a 0.9 μm foi demonstrada, em regime de impulsos, em substratos dopados com iões de neodímio por difusão, sendo, no entanto, instável devido ao efeito fotorefractivo. Neste trabalho foram propostas soluções para a optimização da emissão a 0.9 μm e supressão da emissão a 1.08 μm, tendo-se concluido que deverá ser possível a emissão a 0.9 μm com um limiar de ≈10 mW de bombagem, evitando o efeito fotorefractivo. Tais soluções deveriam ser implementadas para demonstração de um dispositivo estável, a emitir em contínuo.

- Dado que a informação disponível na literatura é bastante incompleta, a difusão de iões de neodímio em niobato de lítio deveria ser objecto de um estudo detalhado com vista à determinação dos correspondentes coeficientes de difusão e solubilidade, em função da temperatura e da orientação cristalina. Tal permitiria o projecto de perfis de concentração com características requeridas, tendo em vista a optimização dos dispositivos.

- Conforme referido no apêndice A, dispositivos baseados na técnica de "Quasi Phase-Matching" implementada por inversão periódica de domínios ferroeléctricos para geração

de segundo harmónico (GSH) de radiação coerente infra-vermelha têm sido objecto de intensa investigação. No entanto, nas demonstrações relatadas, os dispositivos de GSH e os lasers integrados foram fabricados em substratos separados; dispositivos mais interessantes deverão incorporar, no mesmo substrato, estruturas com inversão periódica de domínios ferroeléctricos e lasers integrados, o que permitirá a GSH da radiação laser no mesmo substrato. Concretamente, parece ser viável, num futuro próximo, integrar num mesmo substrato, dopado com neodímio por difusão, um laser a emitir a 0.9 ou 1.08 μm e uma secção de geração de segundo harmónico.

De acordo com o exposto neste trabalho, e em conclusão, os resultados já obtidos na amplificação óptica e oscilação laser, em dispositivos baseados em niobato de lítio dopado, justificam uma investigação continuada de vários tópicos, em particular no referente à optimização do funcionamento de dispositivos e à possibilidade de integração funcional. Este último aspecto, nomeadamente, poderá conduzir a vantagens competitivas, em determinadas aplicações, de dispositivos complexos em niobato de lítio sobre outras alternativas.

Apêndices

A

Inversão de domínios, "Quasi Phase Matching" e redes de Bragg

i) Inversão de domínios e "Quasi Phase Matching"

A geração de segundo harmónico (SHG) e outros efeitos não-lineares são aplicados, frequentemente, na construção de fontes de radiação laser na região visível do espectro [1]. Fontes laser a emitir radiação verde ou azul podem ser aplicadas em impressoras laser, memórias ópticas de alta densidade e espectroscopia; tais fontes podem ser obtidas por SHG da radiação emitida por díodos lasers semicondutores, lasers de Yb:YAG ou Nd:YAG [2], por exemplo. Os guias de onda são um meio apropriado para promover interações não-lineares, em particular SHG, dado que é grande o comprimento de interacção em que podem ocorrer, e dado que a intensidade num guia em canal pode ser elevada, mesmo para pequenas potências acopladas. Note-se que, em geral, essas interacções estão limitadas a geração harmónica de segunda ordem e à geração das frequências soma e diferença, pois que para iniciar interacções de terceira ordem são necessárias intensidades muito mais elevadas, por vezes capazes de causar danificação nos guias.

O método clássico de ajuste de fase consiste na variação térmica da birrefringência do material, devendo os dois feixes ter polarizações ortogonais; tal permite o ajuste de fase apenas para um número limitado de comprimentos de em $LiNbO_3$ e o coeficiente não-linear d_{33} (7.5 vezes maior do que d_{31}) não pode ser usado [3]. Em contraste, o método "Quasi Phase-Matching" (QPM) envolve a perturbação periódica da interacção não-linear, consistindo basicamente no ajuste de fase por modulação periódica do índice de refracção [4] ou do coeficiente não-linear envolvido na interacção [5], podendo ser utilizado numa variedade de comprimentos de onda, através da escolha do período da modulação. Em $LiNbO_3$ o maior coeficiente não-linear é d_{33}, cujo sinal está relacionado com o sentido da polarização espontânea; podendo ser variado periodicamente através da inversão periódica dos domínios ferroeléctricos (inversão da polarização espontânea).

Essa inversão de domínios pode ser conseguida de várias maneiras [6, 7]. Em substratos de $LiNbO_3$ "z-cut", os guias de Ti são fabricados, geralmente, na face c^-, pois a difusão na face c^+ origina a inversão de domínios ferroeléctricos [8]. A inversão pode ocorrer na face c^+ nas regiões não cobertas com Ti (60 nm de espessura), para temperaturas de difusão entre 950 e 1100 °C e pequenos tempos de difusão e, também, nas regiões cobertas com Ti, após este se ter difundido [9]. O mecanismo de inversão está relacionado com a variação de composição do substrato [9]; no primeiro caso, o filme de Ti, ainda não difundido, impede a difusão de Li_2O em determinadas regiões, e no segundo caso é a própria difusão de Ti que faz variar a composição. Em ambos os processos, na região onde a composição se modificou a temperatura de Curie (Tc) diminui (para valores da ordem de 1050 °C, dependendo da variação da composição) [8, 10]. O intervalo de temperatura para o qual é importante a difusão de Li_2O e em que é usual difundir os iões de Ti (950-1150 °C), embora se situe abaixo da Tc do substrato (≈1210 °C), contém, geralmente, o valor de Tc da região modificada. Quando o substrato é sujeito a uma temperatura próxima da Tc das regiões modificadas, e é seguidamente arrefecido, resulta que é energeticamente favorável a transição das regiões modificadas para uma estrutura multidomínio [11], com predominância para

domínios negativos [12]. Conforme referido em [8], para temperaturas próximas da Tc das regiões modificadas, a diferença entre a polarização espontânea das duas regiões é suficiente para gerar um campo eléctrico polarizador da ordem de 10^7 Vcm^{-1} que, por hipótese, re-orienta as regiões onde a composição foi modificada. Os dois fenómenos podem ser aplicados à inversão de domínios.

Em [13], foram fabricadas, na face c^+ de um substrato, estruturas periódicas simétricas de rectangulares em SiO_2, com períodos de 2 a 3.5 μm e uma espessura de 150 nm. Os substratos assim constituidos foram colocados num forno à temperatura de 1000 °C, e imediatamente arrefecidos à taxa de 0.7 $°Cs^{-1}$. Durante o tratamento térmico dá-se a difusão de Li_2O nas regiões não protegidas com SiO_2; note-se que, para temperaturas inferiores a 950 °C, não é observada a difusão de Li_2O nas zonas não protegidas. Na direcção perpendicular às linhas foram então fabricados guias por permuta de protões. Este dispositivo foi usado para gerar 60 nW de radiação a 416 nm por SHG de um feixe de 3 mW a 833 nm. Filmes de MgO com 5 nm de espessura impedem também a difusão de Li_2O para temperaturas e intervalos de tempo inferiores a 1100 °C e 2 h [14]. Estruturas periódicas de MgO poderiam, assim, ser utilizadas para realizar a inversão periódica de domínios.

Se a espessura do filme de Ti for pequena e a temperatura e o tempo de difusão forem suficientes para difundir o filme, e ainda se a difusão de Li_2O for impedida (efectuando a difusão numa atmosfera de O_2), a inversão de domínios acontece na região onde existiam as linhas de Ti. Em [15] os autores fabricaram uma estrutura de linhas de Ti com 5 nm de espessura, 5 μm de largura e o período de 21 μm na face c^+ de um substrato, que difundiram a 1100 °C durante 4 h e onde, seguidamente, fabricaram guias de onda por permuta de protões; neste dispositivo foi demonstrada a geração da frequência diferença. Um método idêntico foi utilizado em SHG em $LiNbO_3$ [16] e para gerar a frequência diferença em MgO:$LiNbO_3$ [17], encontrando-se descritos na literatura vários dispositivos que implementam este método. A vantagem de usar a difusão de Li_2O em vez da difusão de Ti para obter inversão de domínios reside no facto dos iões de Ti aumentarem a sensibilidade ao efeito fotorefractivo, facto que pode ser relevante dadas as intensidades elevadas necessárias para que ocorram interacções não-lineares.

Para além da difusão de Li_2O, um outro processo que causa a perda de iões de Li é a permuta de protões. Assim, depositando-se uma máscara metálica com orifícios rectangulares periódicos na face c^+ de um substrato de $LiNbO_3$ e procedendo-se à permuta de protões pelo processo convencional, obtem-se uma estrutura periódica composta por regiões com deficiência de iões de Li onde Tc é menor que nas regiões não dopadas. Submetendo o substrato assim preparado, por alguns instantes, a temperaturas próximas de Tc das regiões dopadas, dá-se a inversão de domínios pelo processo físico indicado acima, obtendo-se, assim, uma estrutura periódica de domínios invertidos [18]. A técnica pode também ser utilizada na realização de inversão periódica na face c^- de substratos de $LiTaO_3$ [19]. A técnica foi aplicada em SHG de radiação infra-vermelha na configuração de QPM de 1ª ordem [20, 21], com eficiência da ordem de 10 % em relação à potência da onda fundamental. Este processo de inversão de domínios em $LiTaO_3$ é também possível em cristais "x-cut" [22]. Uma revisão da técnica da permuta de protões para inversão de domínios pode ser encontrada em [6, 23, 24].

Uma outra técnica de fabricação de estruturas com inversão periódica de domínios foi proposta [25]. Consiste em bombardear a face c^- do substrato com um feixe de electrões com energia de 10 keV e corrente de 8 μA, a temperaturas da ordem de 600 °C, através de uma máscara periódica metálica, destinada a absorver electrões nas regiões onde não é requerida a inversão e a estabelecer um campo eléctrico entre esta face e a face c^+, onde se depositou um eléctrodo planar. Expondo o cristal a um feixe de electrões é gerado um vazio transitório nas ligações entre iões de oxigénio da rede cristalina, por formação de uma molécula iónica de oxigénio. Aplicando uma diferença de potencial (10 Vcm^{-1}) entre as faces do cristal, os iões Li^+, temporariamente desordenados,

movimentam-se formando uma nova estrutura ordenada. Se a tensão aplicada à face c^- for negativa em relação à face c^+, dá-se a inversão de domínios [23]. Um melhoramento da técnica foi introduzido [26]: o feixe de electrões, com a energia de 25 keV, é proveniente de um microscópio electrónico de varrimento (SEM) podendo ser posicionado automaticamente com bastante precisão [27]. Isto elimina a necessidade da máscara metálica e, por outro lado, dado que o material é isolador, a acumulação de carga na face c^- origina um campo eléctrico entre esta face e a face c^+, onde se depositou um eléctrodo planar, ligado à tensão de 0 V, que actua como campo polarizador, eliminando a necessidade de polarização externa. Em [28] os autores observaram que a inversão originada na face c^- se propagava rapidamente à face c^+, numa amostra com 1 mm de espessura, tendo sido obtida, assim, uma estrutura adequada a SHG por QPM usando óptica convencional não guiada. O método foi também aplicado à formação de estruturas de domínios invertidos em $LiTaO_3$ [29], tendo sido obtidos resultados análogos. Este processo permite a inversão de domínios na face c^-, facto que é uma vantagem em relação aos métodos descritos acima que permitem a inversão de domínios na face c^+ mas não na face c^-, face que é preferível para a fabricação de guias de onda. É também importante o facto da fronteira da região invertida ser paralela ao eixo z [26], o que é desejável em termos de eficiência das interacções não-lineares (a inversão de domínios por técnicas de difusão conduz a domínios com secções triangulares ou semicirculares, o que explica o facto da eficiência de conversão de SHG medida ser inferior à prevista teoricamente [30]). A técnica foi usada em SHG de radiação a 0.9 μm em guias de onda de 3.3 mm de comprimento fabricados por permuta de protões, numa configuração de QPM de 1ª ordem [31]. A eficiência é inferior à prevista teoricamente [32] devido provavelmente a imperfeições da estrutura de domínios e à diminuição do coeficiente não-linear causado pela permuta de protões.

Um outro método de realizar a inversão de domínios, à temperatura ambiente, consiste em aplicar um campo eléctrico pulsado entre as faces c^+ e c^- de um substrato "z-cut". O problema deste método reside no facto do campo necessário para inverter os domínios ser maior do que o campo que provoca a ruptura do dieléctrico ($\approx 10^7$ Vm^{-1}). No entanto, se o substrato for suficientemente fino, mesmo que ocorra uma avalanche de electrões, estes não ganham energia suficiente para destruir o substrato antes de atingirem o eléctrodo oposto [33]. Neste trabalho os autores fabricaram uma estrutura periódica metálica na face c^+ à qual aplicaram a tensão de 0 V (dado que é nesta face que a inversão se inicia, optimizando, assim, a resolução espacial dos domínios), e depositaram um eléctrodo planar na face oposta (c^-) ao qual é aplicado um sinal eléctrico negativo com a duração de 100 μs e uma tensão da qual resulta um campo de 4×10^7 Vm^{-1}. A inversão dá-se debaixo dos eléctrodos e o sinal eléctrico deve ser desligado antes que a inversão se estenda à região entre os eléctrodos. Em [34] foi obtida inversão com período de 5 μm desde a face c^+ até à face c^-, num substrato de 250 μm de espessura, aplicando na face c^- dez impulsos negativos de 5.8 kV (campo de 2.37×10^7 Vm^{-1}) com a duração de 500 μs. Para tensões inferiors a 5.6 kV não foi observada inversão, e para tensões superiores a 6 kV o substrato é destruido. Este tipo de estrutura é interessante pois, tendo sido utilizada em SHG de radiação a 937 nm [34] e na realização de um oscilador paramétrico (OPO) [35, 36], usando óptica convencional, nela poderia ser implementada SHG em óptica integrada. A técnica foi optimizada [37], tendo sido utilizada para realizar um OPO, sintonizável de 1.4 a 4 μm, implementado em óptica convencional e bombeado por um laser de Nd:YAG; o dispositivo baseia-se num cristal de $LiNbO_3$ com 500 μm de espessura e 15 mm de comprimento.

Foi também demonstrada a inversão periódica na face c^+ de um substrato de $LiTaO_3$, por aplicação de uma tensão de 1.4 V a um conjunto de eléctrodos interdigitais separados de 14 μm, mantendo a amostra a 600 °C durante 10 minutos, e deixando-a seguidamente arrefecer lentamente [38]. Em substratos preparados por este processo foram fabricados guias por permuta de protões e obtida SHG de radiação a 0.9 μm.

Em [39] descreve-se um processo alternativo que consiste em delinear uma estrutura periódica de verniz fotosensível numa das faces de um substrato de $LiNbO_3$, que é seguidamente colocada entre dois rectângulos de papel humedecido com LiCl. Um dos rectângulos é ligado a 0 V e ao outro são aplicados entre 1 a 10 impulsos eléctricos com a duração de 0.1 a 10 ms, produzindo um campo eléctrico da ordem de 2.4×10^7 Vm^{-1}. A inversão é conseguida em ambas as faces (tendo sido obtidos melhores resultados na face c^-) e impedida selectivamente por verniz com apenas 1 μm de espessura. O método é interessante, pois é simples de implementar, não sendo necessária a deposição de eléctrodos metálicos. Desta maneira, os autores realizaram a inversão com um período de 4.5 μm, que se prolonga de uma face à outra, num substrato de 200 μm de espessura. O método foi utilizado em substratos dopados com iões de Nd por difusão térmica [40], em SHG de radiação a 946 nm de um laser de Nd:YAG num cristal de 200 μm de espessura numa configuração de QPM de 1ª ordem [2], e em SHG de radiação a 0.9 μm em guias de Ti [41].

Foi recentemente demonstrada a inversão periódica de domínios em substratos "z-cut" dopados com MgO, nos quais a inversão foi obtida ao longo dos 400 μm de espessura das amostras [42]. A técnica baseia-se, tal como os métodos anteriores, na aplicação de uma tensão entre uma das faces e um conjunto de eléctrodos periódicos na face oposta.

A SHG na configuração de QPM pode também ser obtida em cristais de $LiNbO_3$ onde se realizou a inversão periódica de domínios durante o crescimento do cristal ("optical superlattices"). O método consiste em fazer variar periodicamente a temperatura do cristal durante o crescimento, afastando o eixo de rotação do cristal do eixo de simetria do gradiente de temperatura [43]: quando arrefecido abaixo de Tc, o cristal apresenta inversão periódica de domínios. Foi recentemente gerada, neste tipo de cristais, radiação ultra-violeta a 385 e 390 nm por SHG da radiação emitida por um laser de $Ti:Al_2O_3$, a emitir impulsos de 90 fs à taxa de 82 MHz, numa geometria de óptica não-guiada [44]. As amostras assim crescidas têm tipicamente dimensões de $\approx 4x4x2$ mm^3 e períodos de inversão de domínios da ordem de 5 a 6 μm; foi obtida a eficiência de 0.25 % na conversão de 500 mW de radiação a 978 nm, proveniente de um díodo laser [45].

É conhecido [12] que microdomínios em cristais ferroeléctricos actuam como centros de espalhamento de radiação, o que pode aumentar as perdas de propagação dos guias. Além disso, neste tipo de dispositivos o modo propaga-se num guia em que a polarização espontânea muda periodicamente de sentido; dado que o sinal da variação do índice de refracção induzida por efeito electro-óptico depende da relação entre o sentido da polarização espontânea e o sentido do campo eléctrico aplicado, a variação de fase pode ser, em parte, cancelada, o que pode trazer problemas na realização de dispositivos electro-ópticos.

Estudos experimentais e teóricos sobre outros efeitos não-lineares em guias de onda fabricados em de $LiNbO_3$ com estruturas de inversão periódica de domínios ferroeléctrios podem ser encontrados em [46].

ii) Redes de Bragg

A inversão periódica de domínios pode ser aproveitada para fabricar guias de onda em canal ou redes de difracção na superfície das amostras; uma mistura de $HF:HNO_3$ (1:2) à temperatura ambiente, ou a 100 °C, remove as regiões invertidas (c^-) mas não reage com as regiões c^+. Todavia este processo é lento (alguns nanometros por minuto) e a remoção do material não é uniforme ao longo do substrato. Recentemente, foi relatado que a mistura referida remove regiões onde se procedeu previamente à permuta de protões com uma velocidade 1000 vezes maior, e que as interfaces são muito mais uniformes [47]. Tal técnica foi usada para fabricar os guias de onda de um modulador electro-óptico [48], podendo eventualmente ser utilizada futuramente para realizar redes de difracção

integradas em substratos planares.

Redes de difracção foram fabricadas na superfície de substratos de $LiNbO_3$ por ablação laser através de uma máscara de fase de sílica, utilizando um único impulso gerado por um laser de excímeros (KrF) a emitir a 248 nm, com energia de 100 mJ e duração de 30 ns [49]. O impulso incidiu na máscara de fase através de uma abertura de 5x5 mm^2, com uma densidade de energia incidente de 400 $mJcm^{-2}$; o período da rede impressa no substrato é idêntico ao da máscara de fase, 2 μm, e a profundidade obtida foi de 110 nm. A morfologia da rede foi observada com um microscópio de força atómica (AFM), revelando uma estrutura de remoção bem definida mas não uniforme. Não são referidas pelos autores medições da reflectividade da rede. A técnica é interessante pela relativa simplicidade de implementação e pelo facto de ser necessário apenas um impulso, o que torna o processo insensível a factores externos. Todavia, a utilização de vários impulsos com menor energia poderá melhorar a uniformidade.

Um processo alternativo para remover selectivamente partes da superfície de substratos é a técnica de erosão por reacção química com gases, cuja composição depende do material (SF_6, no caso do $LiNbO_3$): "Reactive Ion Etching" (também conhecido por "Dry Etching") [50]. Esta técnica permite a remoção relativamente rápida (dezenas de nanometros por minuto) e forma interfaces uniformes. Foi utilizada para formar os guias de onda de um modulador electro-óptico [51] e para fabricar redes de Bragg de cavidades laser [52, 53]. O processo de fabricação específico utilizado na realização destas redes encontra-se descrito em promenor em [54].

Referências

1 Stegeman G.I., Seaton C.T., "Nonlinear integrated optics", J. Appl. Phys., **58**, R57 (1985).

2 Pruneri V., Koch R., Kazansky P.G., Clarkson W., Russell P.S.J., Hanna D.C., "49 mW of CW blue light generated by first order quasi phase matched frequency doubling of a diode pumped 946 nm Nd:YAG laser", Opt. Lett., **20**, 2375 (1995).

3 Saulnier J., "Lithium niobate for optoelectronic applications", em "Materials for Optoelectronics", editor Quillec M., Kluwer Academic Pub., 1996.

4 Bloembergen N., Sievers A.J., "Nonlinear optical properties of periodic laminar structures", Appl. Phys. Lett., **17**, 483 (1970).

5 Somekh S., Yariv A., "Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties", Opt. Comm., **6**, 301 (1972).

6 Houé M., Townsend P.D., "An introduction to methods of periodic poling for second harmonic generation", J. Phys. D, **28**, 1747 (1995).

7 McCaughan L., " Critical materials issues in the performance and manufacturability of $LiNbO_3$ integrated optics", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

8 Miyazawa S., "Ferroelectric domain inversion in Ti diffused $LiNbO_3$ optical waveguide", J. Appl. Phys., **50**, 4599 (1979).

9 Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G., "Fabrication of periodically domain inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation", J. Ligh. Tech., **7**, 1597 (1989).

10 Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J., "Domain inversion effects in Ti:$LiNbO_3$ integrated optical devices", Appl. Phys. Lett., **46**, 933 (1985).

11 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., "Physics and chemistry of crystalline lithium niobate", Adam Hilger, 1990.

12 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., Khachaturyan O.A., "Ferroelectric Thin-Film Waveguides in Integrated Optics and Optoelectronics", Cambridge International Science Publishing, 1996.

13 Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G., "Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide", IEEE Photon. Tech. Lett., **1**, 316 (1989).

14 Hsu W., Gupta M., "Domain inversion in MgO diffused $LiNbO_3$", Appl. Opt., **32**, 2049 (1993).

15 Lim E.J., Hertz H.M., Bortz M.L., Fejer M.M., "Infrared radiation generated by quasi phase matched

difference frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide", Appl. Phys Lett., **59**, 2207 (1991).

16 Armani F., Delacourt D., Lallier E., Papuchon M., He Q., Micheli M., Ostrowsky D.B., "First order quasiphase matching in $LiNbO_3$", Electron. Lett., **28**, 139 (1992).

17 Xu C., Okayama H., Shinozaki K., Watanage K., Kawahara M., "Wavelength conversions ≈1.5 μm by difference frequancy generation in periodically dmain inverted $LiNbO_3$ channel waveguides", Appl. Phys. Lett., **63**, 1170 (1993).

18 Nakamura K., Shimizu H., "Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton exchanged $LiTaO_3$", Appl. Phys. Lett., **56**, 1535 (1990).

19 Makio S., Nitanda F., ito K., Sato M., "Fabrication of periodically inverted domain structures in $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ using proton exchange", Appl.Phys. Lett., **61**, 3077 (1992).

20 Mizzuchi K., Yamamoto K., "First order quasi phase matched second harmonic generation in a $LiTaO_3$ waveguide", Appl. Opt., **33**, 1812 (1994).

21 Yamamoto K., Mizuuchi K., Kitaoka Y., Kato M., "High power blue light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain inverted $LiTaO_3$ waveguide", Appl.Phys. Lett., **62**, 2599 (1993).

22 Mizzuchi K., Yamamoto K., "Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut $LiTaO_3$", Appl.Phys. Lett., **62**, 1860 (1993).

23 De La Rue. R.M., "Proton-exchanged waveguides, non-linear guided-wave optical devices and waveguide lasers in lithium niobate and lithium tantalate", Photon. Optoelec., **1**, 67 (1993).

24 Pun E.Y.B., " Proton exchange technology for integrated optics application", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

25 Keys R.W., Loni A., De La Rue R.M., Ironside C.N., Marsh J.H., "Fabrication of domain reversed gratings for SHG in $LiNbO_3$ by electron beam bombardment", Electron. Lett., **26**, 188 (1990).

26 Yamada M., Kishima K., "Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in $LiNbO_3$ by direct electron beam lithography at room temperature", Electron. Lett., **27**, 828 (1991).

27 Andrews C.C., Kirk W.P., "Modifying a JEOL 100B for electron beam lithography", J. Vac. Sci. Tech. B, **8**, 1858 (1990).

28 Ito H., Takyu C., Inaba H., "Fabrication of periodic domain grating in $LiNbO_3$ by electron beam writting for application of nonlinear optical processes", Electron. Lett., **27**, 1221 (1991).

29 Hsu W., Gupta M., "Domain inversion in $LiTaO_3$ by electron beam", Appl. Phys Lett., **60**, 1 (1992).

30 Delacourt D., Armani F., Papuchon M., "Second harmonic genaration efficiency in periodically poled $LiNbO_3$ waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **30**, 1090 (1994).

31 Fujimura M., Kintaka K., Suhara T., Nishihara H., "Blue light generation in $LiNbO_3$ waveguide SHG device with first order domain inverted grating formed by EB scanning", Electron. Lett., **28**, 1868 (1992).

32 Suhar t., Nishihara H., "Theoretical analysis of waveguide second harmonic generation phase matched with uniform and chirped gratings", IEEE J. Quantum Electron. Lett., **26**, 1265 (1990).

33 Yamada M., Nada N., Saitoh M., Watanabe K., "First order quasi phase matched $LiNbO_3$ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second harmonic generation", Appl. Phys. Lett., **62**, 435 (1993).

34 Burns W.K., McElhanon W., Goldberg L., "Second harmonic generation in field poled quasi phase matched bulk $LiNbO_3$", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 252 (1994).

35 Myers L., Eckardt R., Fejer M., Byer R., Pierce J., "CW diode pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled $LiNbO_3$", Electron. Lett, **31**, 1869 (1995).

36 Myers L., Eckardt R., Fejer M., Byer R., Bosenberg W., "Quasi phase matched 1.064 μm pumped optical parametric oscillator using bulk periodically poled $LiNbO_3$", Opt. Lett., **20**, 52 (1995).

37 Myers L., Miller G., Eckardt R., Fejer M., Byer R.,Bosenberg W., Pierce J., " Quasi phase matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled $LiNbO_3$", J. Opt. Soc. Am. B, **12**, 2102 (1995).

38 Matsumoto S., Lim E., Hertz H., Fejer M.M., "Quasi phase matcheded second harmonic generation of blue light in electrically periodically poled lithium tantalate waveguides ", Electron. Lett., **27**, 2040 (1991).

39 Webjorn J., Pruneri V., Russel P.S.J., Barr J., Hanna D.C., "Quasi phase matched blue light generation in bulk lithium niobate, electrically poled via periodic liquid electrodes", Electron. Lett., **30**, 894 (1994).

40 Webjorn J., Amin J., Hempstead M., Russel P.S.J., Wilkinson J.S., "Electric field induced periodic domain inversion in Nd^{3+} diffused $LiNbO_3$", Electron. Lett., **30**, 2135 (1994).

41 Amin J., Pruneri V., Webjorn J., Russel P.S.J., Hanna D.C., Wilkinson J.S., "Blue light generation in a periodically poled Ti:$LiNbO_3$ channel waveguide", Opt. Comm., **135**, 41 (1997).

42 Harada A., Yasukazu N., "Bulk periodically poled MgO $LiNbO_3$ by corona discharge method", Appl. Phys. Lett., **69**, 2629 (1996).

43 Feng D., Ming N., Hong J., Yang Y., Zhu J., Yang Z., Wang Y., "Enhancement of second harmonic generation in $LiNbO_3$ crystals with periodic laminar ferroelectric domains", Appl. Phys. Lett., **37**, 607

(1980).

44 Lu Y., Lu Y., Xue C., Zheng J., Chen X., Luo G., Ming N., Feng B., Zhang X., "Fentosecond violet light generation by quasi phase matched frequency doubling in optical superlattice $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 3155 (1996).

45 Lu Y., Lu Y., Xue C., Zheng J., Chen X., Luo G., Ming N., "Efficient continuous wave blue light generation in optical superlattice $LiNbO_3$ by direct frequency doubling a 978 nm InGaAs diode laser", Appl. Phys. Lett., **69**, 1660 (1996).

46 Baldi P., Aschieri P., Nouh S., Micheli M., Ostrowsky D.B., Delacourt D., Papuchon M., "Modeling and experimental observation of parametric fluorescence in periodically poled lithium nionate waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **301** 97 (1995).

47 Laurell F., Webjorn J., Arvidsson G., Holmberg J., "Wet etching of proton exchanged lithium niobate - anovel processing technique", J. Ligth. Tech., **10**, 1606 (1992).

48 Lee H.J., Shin S.Y., "Lithium niobate ridge waveguides fabricated by wet etching", Electron. Lett., **31**, 268 (1995).

49 Luo G., Lu Y., Lu Q., Guo X., Xiong S., Ge C., Zhu Y., Liu Z., Ming N., Wu J., Ding D., Lu Z., "$LiNbO_3$ phase gratings prepared by a single excimer pulse through a silica phase mask", Appl. Phys. Lett., **69**, 1352 (1996).

50 Pearton S.J., "Dry etching techniques and chemistries for III-V semiconductors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **216**, 277 (1991).

51 Noguchi K., Mitomi O., Kawano K., Yanagibashi M., "Highly efficient 40 GHz bandwidth Ti:$LiNbO_3$ optical modulator employing ridge structure", IEEE Photon. Tech. Lett., **5**, 52 (1993).

52 Sochtig J., Schutz H., Widmer R., Lehmann H., Gross R., "Grating reflectors for erbium doped lithium niobate waveguide lasers", SPIE, **2213**, 98 (1994).

53 Sochtig J., Grob R., Baumann I., Sohler W., Schutz H., Widmer R., "DBR waveguide laser in erbium diffusion doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **31**, 551 (1995).

54 Grob R., Sochtig J., Baumann I., Sohler W., Schutz H., Widmer R., "Integrated DBR laser in erbium diffusion doped $LiNbO_3$", European Conference on Integrated Optics (ECIO '95), Delft, Holanda, 1995.

B

Técnicas de fabricação de guias de onda em $LiNbO_3$

O fenómeno de difusão de Li_2O em cristais de $LiNbO_3$ que são submetidos a altas temperaturas (>900 °C) [1] foi utilizado para fabricar guias de onda em $LiNbO_3$, permitindo realizar apenas guias de onda planares; de facto, é um processo que deve ser evitado em tratamentos térmicos a elevada temperatura. As técnicas de difusão de metais [2], em particular de titânio [3], e de permuta de protões [4, 5, 6], são utilizadas correntemente para realizar guias de onda em dispositivos ópticos integrados em $LiNbO_3$ [7, 8]. Outras técnicas demonstradas são a implantação de iões, a deposição de eléctrodos, a técnica "TIPE" e a permuta de iónica.

i) Permuta de protões

O processo consiste basicamente na interdifusão de protões e iões de lítio ($H^+ \leftrightarrow Li^+$), podendo ser representado pela seguinte equação [9, 10]:

$$Li(Nb \text{ ou } Ta)O_3 + xH^+ \rightarrow Li_{1-x}H_x(Nb \text{ ou } Ta)O_3 + xLi^+ \qquad (B.1)$$

não sendo necessário que a permuta seja completa para que um guia de onda se forme. Como fonte de protões podem ser usados diversos compostos [4], dos quais o ácido benzoico (C_6H_5COOH) é o mais utilizado. A técnica consiste em colocar os substratos num recipiente (hermeticamente fechado ou não) no qual existe uma fonte de protões a uma certa temperatura, durante períodos de tempo que podem variar de alguns minutos a algumas horas. O efeito de uma quantidade finita de protões foi estudado [11, 12], tendo-se concluido que, para que o processo seja reprodutível, se deve utilizar uma quantidade mínima de ácido benzoico e, ainda, que esta quantidade depende do tempo de permuta.

O perfil de índice de refracção foi medido em guias fabricados nas três orientações, segundo um conjunto variado de condições experimentais, tendo-se concluido que, de entre várias funções, o perfil que melhor se adapta ao conjunto de pares de valores formado pelos índices efectivos (medidos por acoplamento por prisma) e pelos pontos de retorno (calculados pelo método IWKB) é uma função em degrau [9, 13, 14]. Em [15] encontram-se valores dos coeficientes de interdifusão em substratos "x-, y- e z- cut", para várias temperaturas. Medidas dos perfis de concentração de H^+ e Li^+ em cristais "z-cut", obtidas por SIMS, foram apresentadas em [16], onde se verificou que o perfil de concentração de H^+ é do tipo degrau, com uma profundidade proporcional à temperatura e ao tempo de fabricação, e concentração máxima da ordem de 10^{22} cm^{-3}.

Um possível mecanismo responsável pelo aumento do índice extraordinário (Δn_e) foi indicado em [17]: a substituição de iões Li^+ por iões H^+ diminui a polarização eléctrica espontânea do material (ΔP_e), resultando num aumento do índice de refracção através do efeito electro-óptico:

$$\Delta n_e = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} \frac{\Delta P_e}{\varepsilon_0(\varepsilon_{33} - 1)} \qquad (B.2)$$

onde ε_0 é a permitividade do vácuo e ε_{33} é o coeficiente relevante do tensor permitividade. Baseados nesta hipótese e nas medidas de concentração de protões apresentadas em [16], os autores calcularam que o aumento de índice extraordinário deveria ser 0.11 a 633 nm, valor comparável ao determinado por acoplamento por prisma, 0.12; no entanto, os autores não utilizam este modelo para explicar a diminuição do índice ordinário. A permuta de protões em $LiTaO_3$ introduz tensões na rede cristalina muito maiores do que em $LiNbO_3$: o aumento de volume é dez vezes maior. Por este motivo, foi proposto que o aumento do índice extraordinário em $LiTaO_3$ deve ser devido não só ao efeito indicado acima, mas também ao efeito fotoelástico [18]. Os cálculos efectuados pelos autores prevêm um aumento de índice de 0.053, devido à diminuição da polarização eléctrica espontânea e uma diminuição devida ao efeito fotoelástico de 0.0353, resultando num aumento global de 0.018, valor que está compreendido no intervalo [0.015, 0.019], indicado na literatura para o aumento de índice medido por acoplamento por prisma a 633 nm [5].

O efeito fotorefractivo em cristais de $LiNbO_3$ dopados com MgO é menor do que em cristais não dopados [19, 20, 21, 22]. Os guias de onda fabricados por permuta de protões em cristais dopados com MgO [23] possuem essencialmente as mesmas características dos guias fabricados em cristais não dopados, tendo-se verificado, todavia, que os coeficientes de difusão são menores em cristais dopados [24].

Os guias fabricados em ácido benzoico puro apresentam, contudo, os seguintes problemas: para fabricar guias em canal a permuta deve durar apenas alguns minutos (tornando o processo pouco reprodutível) e efectuar-se em dimensões laterais reduzidas (com consequentes problemas no processo de microlitografia); os índices efectivos são instáveis [25], decaindo para valores inferiores aos iniciais algumas centenas de horas após a fabricação [9]; as perdas de propagação são elevadas, da ordem de 5 $dBcm^{-1}$ [26]; em substratos "y-cut" a tensão introduzida na rede cristalina torna a superfície rugosa, com consequente aumento da atenuação [27]. Por outro lado, certas propriedades do material degradam-se: os coeficientes electro-ópticos [26, 28, 29] e acusto-ópticos [30] decrescem, os coeficientes termo-ópticos diminuem para ≈20 % do valor original [31] e a susceptibilidade não-linear diminui [32, 33].

Tratamento térmico e fabricação em ácido diluido

O tratamento térmico posterior dos substratos submetidos a permuta em ácido puro [34], ou a permuta em ácido misturado com pequenas quantidades de benzoato de lítio (C_6H_5COOLi) [9, 14, 35], ou ainda uma combinação dos dois processos, resolve os problemas apontados acima.

A permuta em ácido diluido permite fabricar guias com melhor qualidade, torna o processo mais reprodutível e é aplicável a guias em "y-cut" mantendo a qualidade da superfície [36]. O índices efectivos dos guias são praticamente estáveis, sendo essa estabilidade tanto maior quanto maior for a concentração de benzoato de lítio. O perfil de índice de refracção é ainda em degrau [9], verificando-se, no entanto, uma diminuição dos coeficientes de difusão com o aumento da concentração do composto referido [35]. A alteração do índice extraordinário à superfície, a 633 nm, diminui linearmente a partir de 0.12 com o aumento da concentração de benzoato de lítio a uma taxa de 0.007 $mol\%^{-1}$, até ≈3 mol%, após o que diminui rapidamente para ≈0.01 para uma concentração de 3.5 mol%, valor a partir do qual o índice diminui mais lentamente com o aumento dessa concentração [37].

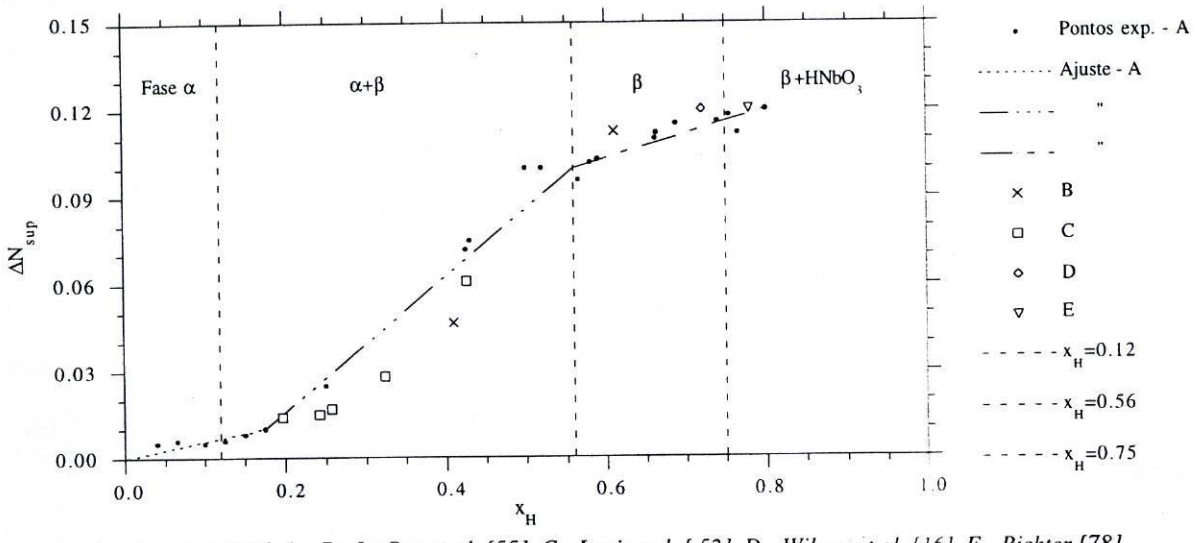
Durante o tratamento térmico, os protões migram para o interior do substrato, do que resulta um perfil de concentração gradual, diminuindo a concentração à superfície [34, 38].

Se a concentração de protões no guia for suficientemente pequena, a atenuação pode ser reduzida a valores da ordem de 0.1 $dBcm^{-1}$ [37] e os coeficientes electro-ópticos [26, 28, 37] e não-lineares [39, 40, 41, 42] medidos em

guias são idênticos aos medidos em cristais não dopados. No entanto, a sensibilidade ao efeito fotorefractivo (indicada pela razão entre a variação de índice e a densidade de potência óptica a 633 nm) em guias sujeitos a tratamentos térmicos aumenta 30 % em comparação com guias fabricados em ácido puro, mas é ainda três ordens de grandeza menor do que em guias obtidos por difusão de Ti [22, 43, 44].

Propriedades físicas do processo de permuta

A permuta completa de iões Li^+ por protões pode ser observada em $LiNbO_3$ em pó, da qual resulta a formação do composto $HNbO_3$ com transformação estrutural na rede cristalina [9]: a célula unitária hexagonal do $LiNbO_3$ transforma-se em cúbica, característica do $HNbO_3$. O diagrama de fases do sistema $LiNbO_3$-$HNbO_3$ foi estudado [9, 45] utilizando difracção de raios-X, tendo sido também investigado por espectroscopia Raman [46, 47] e os resultados comprovados. As fases existentes foram denominadas α ($x \leq 0.12$), $\alpha+\beta$ ($0.12 \leq x \leq 0.56$), β ($0.56 \leq x \leq 0.75$) e $\beta+HNO_3$ ($x \geq 0.75$), onde x é a concentração normalizada de protões, conforme esquematizado na figura B.1.



A - Cao et al. [49], B - De La Rue et al. [55], C - Loni et al. [52], D - Wilson et al. [16], E - Richter [78].

Figura B.1: Variação do índice de refracção à superfície a 633 nm em função da concentração normalizada de protões, nas diversas fases.

A permuta em substratos planos não é completa; da análise de amostras por RBS, SIMS e raios-X, De La Rue et al. [15] concluiram que, aproximadamente, 70 a 75 % dos iões Li^+ permutam com protões, facto que foi confirmado por medições por RBS [48]. Este resultado está em acordo com os gráficos do índice de refracção à superfície a 633 nm em função da concentração normalizada de protões [49, 50], utilizados para construir a figura B.1, onde se pode observar que a concentração máxima é cerca de 0.75-0.8, correspondendo tais pontos a amostras fabricadas em diferentes condições experimentais e nas quais foi medido um aumento de índice de refracção de $\approx$0.12 a 633 nm. Guias fabricados em ácido puro existem na zona intermédia entre as fases β e $\beta+HNbO_3$. A região do guia composta por $Li_{1-x}H_xNbO_3$ com $x \approx 0.8$ possuirá, assim, uma estrutura quase-cúbica. Esta transformação na estrutura cristalina explica, por si só, a degradação de certas propriedades do $LiNbO_3$ como, por exemplo, o efeito electro-óptico linear (Pockels) pois em cristais centro-simétricos este efeito não existe.

Durante o tratamento térmico os protões migram para o interior do substrato, diminuindo a concentração à

superfície, atingindo-se eventualmente a fase α, característica de guias com pequenas perdas de propagação e com efeito electro-óptico idêntico ao dos cristais puros. Este processo traduz-se na mudança da estrutura cristalina quase-cúbica para a estrutura trigonal inicial.

Durante o crescimento de $LiNbO_3$ congruente pela técnica de Czochralski, pequenas quantidades de protões (provenientes de H_2O atmosférico) são incorporadas no cristal de modo a assegurar parcialmente a neutralidade de carga eléctrica, dado que estes cristais são deficientes em lítio [9]. Os protões ligam-se a iões O^{2-} da rede cristalina, formando grupos hidroxílicos OH^- que podem ser observados por espectroscopia de infravermelhos. O grupo hidroxílico em $LiNbO_3$ possui uma banda de absorção característica centrada em 3484 cm^{-1}, observável apenas para polarização perpendicular ao eixo óptico do cristal. No processo de permuta os protões são também incorporados no cristal na forma de grupos hidroxílicos. Tendo em conta a banda de absorção de $LiNbO_3$ puro, verifica-se que o espectro de absorção de guias fabricados em ácido puro é constituido por duas bandas (uma estreita centrada a 3505 cm^{-1} e outra larga centrada a 3250 cm^{-1}), revelando a existência de duas diferentes posições destes grupos na rede cristalina [51].

A primeira destas bandas só é observável, tal como em $LiNbO_3$ puro, quando a radiação incidente é polarizada perpendicularmente ao eixo óptico, o que indica que estes grupos OH^- correspondem a protões ligados a iões O^{2-} da rede e, portanto, confinados a oscilar no plano xy dos cristais [35]. O espectro de absorção da segunda banda não depende da polarização, de onde se conclui que os grupos hidroxílicos relacionados com esta banda podem oscilar livremente [35], correspondendo a protões ligados a um ião O^{2-} formando um radical OH^- localizado em posições intersticiais da rede. Radicais OH^- deste tipo posuem bandas de absorção largas idênticas à segunda banda referida acima [9]. No decurso da formação de guias por permuta, a soma das áreas das bandas de absorção referidas aumenta linearmente com a raiz quadrada do tempo de permuta, indicando que a formação de grupos OH^- é um processo de difusão.

A banda de absorção centrada a 3250 cm^{-1}, correspondente a grupos OH^- intersticiais, diminui gradualmente com o tempo de tratamento térmico, enquanto que a banda correspondente a grupos OH^- ligados à rede permanece constante [9], podendo-se concluir que o primeiro tipo de radicais OH^- é gradualmente removido do substrato. Em guias fabricados em ácido diluido a área da banda centrada a 3250 cm^{-1} diminui com o aumento da concentração de benzoato de lítio [9], de onde se conclui que a formação de radicais OH^- intersticiais é reduzida. Este tipo de radical está associado, assim, aos problemas encontrados em guias fabricados em ácido puro, uma vez que estes problemas são parcialmente resolvidos com o tratamento térmico de guias fabricados em ácido puro ou fabricando os guias em ácido diluido, conforme referido. A remoção deste radicais, em conjunto com a difusão de radicais ligados à rede, explica a diminuição de índice de refracção provocada pelo tratamento térmico e o correspondente aumento de profundidade do guia.

A partir de medições do perfil de concentração de H^+ efectuadas por Zavada et al. em amostras tratadas termicamente [52], conclui-se que os resultados experimentais se ajustam melhor à soma de duas gaussianas (com diferentes profundidades e concentrações superficiais) do que a uma só função gaussiana. Baseando-se em medições de absorção nas bandas características de radicais OH^-, os autores concluem que uma das gaussianas, caracterizada por um menor coeficiente de difusão, está relacionada com o perfil de concentração de iões H^+ que substituem iões Li^+ (iões H^+ ligados a iões O^{2-} da rede cristalina), enquanto que a outra gaussiana, com maior coeficiente de difusão, é identificada com o perfil de concentração de iões H^+ de radicais OH^- livres (intersticiais). Esta hipótese foi posteriormente comprovada em [53], a partir de medições de ressonância magnética nuclear, onde se demonstra que protões existem na rede em duas situações distintas, possuindo mobilidades diferentes. Sugere-se ainda que os

protões estáticos (ligados à rede) correspondem à substituição de lítio por hidrogénio e que os protões com maior mobilidade se deslocam para posições intersticiais quando um vazio de lítio é criado, conservando a neutralidade de carga de uma maneira não localizada. Os dados deste trabalho permitem observar que, para pequenos tempos de difusão e para ácidos com uma constante de dissociação pequena, os protões ocupam preferencialmente sítios estáticos (substitucionais).

Em [52] verificou-se, ainda, que os coeficientes de difusão dos protões substitucionais são idênticos aos coeficientes de difusão determinados opticamente, concluindo-se, assim, que o aumento de índice varia linearmente com a concentração de iões H^+ substitucionais:

$$n_e(x,t) - n_e^o = \alpha C_s(x,t) \tag{B.3}$$

onde $n_e(x,t)$ e $C_s(x,t)$ são os perfis de índice de refracção e de concentração de H^+ substitucional, respectivamente, n_e^o é o índice do substrato e $\alpha \approx 1.5\text{x}10^{-23}\ \text{cm}^3$. Este valor está em concordância com o valor de $(1.6\pm0.8)\text{x}10^{-23}\ \text{cm}^3$ apresentado em [54] (calculado com base em medições, numa mesma amostra, da temperatura que permite ajuste de fase na geração de segundo harmónico e da banda de absorção dos radicais OH^- na região dos infravermelhos). Analisando as medições de perfis de concentração total de H^+ e de índice de refracção que se encontram em [55], calculou-se um coeficiente de proporcionalidade de, aproximadamente, $1.8\text{x}10^{-23}\ \text{cm}^3$. Dado que, neste trabalho, a concentração de H^+ é a concentração total, seria de esperar um coeficiente menor do que o calculado em [52]. Esta incoerência deve ser, em princípio, devida à calibração das medidas de concentração por SIMS, facto que levanta dúvidas sobre a qualidade das medidas absolutas de concentração de H^+.

Em [49] propõe-se que o índice de refracção varia linearmente com a concentração de protões, sendo o coeficiente de proporcionalidade diferente para cada uma das fases, conforme se pode ver na figura B.1. Este resultado não é incompatível com [52], uma vez que as amostras medidas em [49] possuem índices à superfície compreendidos entre os limites da fase $\alpha+\beta$. Destes dois trabalhos pode-se retirar a conclusão que o índice varia linearmente com a concentração de H^+, mas que apenas a concentração de protões substitucionais deve ser tida em consideração. Na fase α, segundo os dados obtidos por espectroscopia de infravermelhos, a concentração de H^+ intersticial é reduzida e, então, a concentração total (utilizada em [49]) deve coincidir com a concentração de protões substitucionais.

Quanto à fase β, seria interessante separar a contribuição para o índice de refracção dos dois tipos de protões, mas dada a qualidade do ajuste linear da variação de índice à concentração total de protões deve-se, na ausência de mais dados experimentais, assumir esse ajuste como representativo do processo. Recorde-se que, durante a formação de guias em ácido puro, quer a soma das área das duas bandas de absorção, quer a profundidade dos guias, variam linearmente com a raiz quadrada do tempo de permuta, o que quer dizer que ambos os tipos de protões contribuem para a formação do guia. A diminuição da área da banda de absorção característica de H^+ intersticial [9] é acompanhada por uma diminuição da área do perfil de índice de refracção no início do tratamento térmico (figura 6 de [50]), o que permite pôr a hipótese de que, pelo menos nestas duas fases, o índice de refracção deve ser devido aos dois tipos de protões. Uma revisão detalhada das propriedades dos grupos OH^- em $LiNbO_3$ e do seu papel na realização de guias de onda é apresentada em [56].

Dispersão cromática

O aumento do índice de refracção extraordinário (ΔN_{PP}) de guias de onda planares fabricados em ácido benzoico puro foi medido [49] para vários comprimentos de onda, tendo os resultados obtidos sido utilizados para

calcular os parâmetros A, B, C e D da equação de Sellmeier com a seguinte forma:

$$\Delta N_e(\lambda) = \Delta N_e(\lambda = 633nm)\left(A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + D\lambda^2\right) \qquad \text{(B.4)}$$

onde ΔN_e (λ=633 nm) = 0.126 é a variação do índice de refracção do guia para aquele comprimento de onda, assumindo um perfil em degrau. Os valores dos parâmetros calculados nesse trabalho para a fase β (guias sem tratamento térmico) encontram-se na tabela B.1. Na determinação dos aumentos de índice os autores tiveram em consideração a dispersão cromática do substrato, para a qual a equação de Sellmeier pode ser encontrada em [57], por exemplo. Na figura B.2 representa-se o gráfico da equação (B.4).

	A	B (nm^2)	C (nm^2)	D (nm^{-2})
Fase β	0.74745	0.09443	0.07134	-0.08625
Fase α	0.78912	0.06293	0.07852	0.048

Tabela B.1: Parâmetros de Sellmeier para guias nas fases α e β [49].

Em [49] foi também medida a variação do índice de refracção à superfície (ΔN_{sup}) com o comprimento de onda (para um guia fabricado em ácido benzoico puro a 200 °C durante 1 h e tratado termicamente a 350 °C durante 16 h) obtendo-se um guia na fase α para o qual a variação do índice à superfície tem o valor de ≈0.01 a 633 nm. Do ajuste dos valores experimentais à equação de Sellmeier resultaram os parâmetros da tabela B.1. O gráfico dessa variação pode ser visto também na figura B.2. Como se pode concluir da figura, a dispersão de guias na fase β é maior do que para guias na fase α.

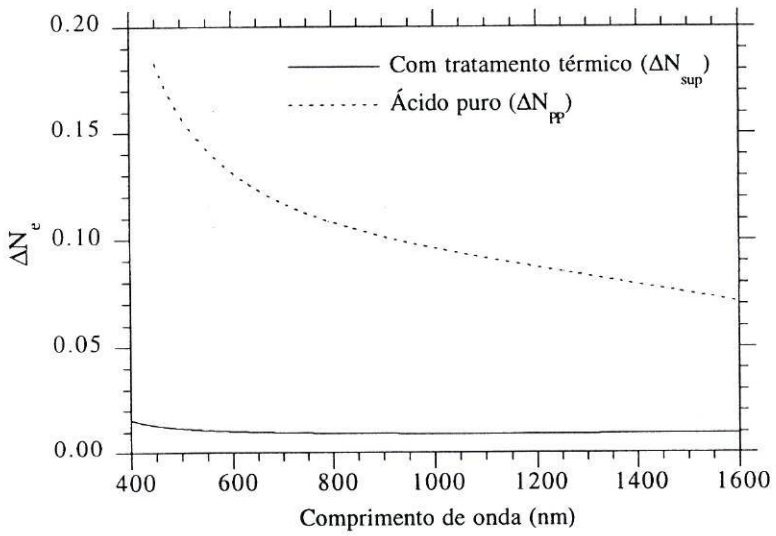


Figura B.2: Variação do índice extraordinário em função do comprimento de onda, para as fases α e β.

Modelização da permuta de protões

A permuta de protões é um processo de permuta de iões ($H^+ \leftrightarrow Li^+$), para o qual o coeficiente de interdifusão depende dos coeficientes de difusão e das concentrações de cada uma das espécies envolvidas. Assim, as concentrações normalizadas dos iões, c_i (com i = H^+ ou Li^+), são governadas pela equação não-linear [58]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D(c_i)\frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \qquad \text{(B.5)}$$

onde o coeficiente de interdifusão, $D(c_i)$, e a concentração normalizada são dados por, respectivamente:

$$D(c_i) = \frac{D_i}{1 - \alpha c_i} \qquad \text{com} \qquad \alpha = 1 - \frac{D_i}{D_j} \tag{B.6}$$

$$c_i = \frac{C_i}{C_{H^+} + C_{Li^+}} \tag{B.7}$$

sendo C_i a concentração da espécie i. Para que o perfil de concentração de H^+, calculado a partir da equação (B.5), seja aproximadamente em degrau, o coeficiente de difusão de Li^+ deve ser muito maior do que o de H^+, ou seja $\alpha \approx 1$. Todavia, mesmo para $\alpha = 0.999$ (coeficiente de difusão de Li^+ 1000 vezes maior do que o de H^+) o perfil de concentração de H^+ é, ainda, gradual, exibindo importantes diferenças em relação aos perfis medidos por SIMS, que são, aproximadamente, em degrau [59]. Segundo este trabalho, se os coeficientes de difusão das espécies forem assumidos como constantes, o perfil de concentração de H^+, obtido a partir de (B.5), será gradual. Perfis de concentração de H^+ quase em degrau podem ser calculados assumindo que os coeficientes de difusão de cada uma das espécies dependem da concentração da outra espécie, de acordo com o modelo desenvolvido em [59].

Outras fontes de protões

A permuta iónica $H^+ \leftrightarrow Li^+$ pode ser realizada usando ácidos orgânicos, tais como:

A - benzoico

B - octanoico, octoico ou caprílico ($CH_3(CH_2)_6CO_2H$) [60]

C - esteárico ou octadecanoico ($CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$) [61]

D - *meta*-toluico (3-metil-benzoico) ($CH_3C_6H_4CO_2H$) [62]

E - adípico ($CHO_2(CH_2)_4CO_2H$) [63]

oleico ($CH_3(CH_2)CH{=}CH(CH_2)CO_2H$) [64].

Pelo apresentado nestes trabalhos, as propriedades ópticas dos guias são idênticas às dos guias fabricados em ácido benzoico. Na figura B.3, extraída de [5], encontram-se os gráficos da variação do coeficiente de difusão com a temperatura para alguns destes ácidos. Para outros ácidos orgânicos, tais como:

F - *trans*-cinâmico (*trans*-3-fenilacrílico) $C_6H_5CH{=}CHCO_2H$) [65, 66] e

palmítico ($CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$) [5],

o perfil de índice não pode ser aproximado por uma função em degrau. Os autores referem um perfil de índice gradual que pode ser aproximado por uma função parabólica, e um aumento de índice à superfície de 0.141.

Verificou-se que alguns ácidos inorgânicos podem ser também usados:

G - *piro*-fosfórico ($H_4P_2O_7$) [67, 68, 69, 70, 71]

H - *orto*-fosfórico (H_3PO_4) [72, 73]

I - sulfúrico (H_2SO_4) [74, 75].

Uma comparação das propriedades ópticas entre guias fabricados em ácido benzoico e em ácidos fosfóricos pode ser encontrada em [76]. Recentemente, foram descritos guias fabricados numa mistura de hidrogeno sulfato de potássio ($KHSO_4$), benzoato de lítio e glicerol [77], tendo sido apresentado um estudo da susceptibilidade de segunda ordem nesses guias [42].

Para o ácido sulfúrico os resultados apresentados são similares aos obtidos com ácido benzoico. Usando ácido *orto*-fosfórico foi determinado [73] que o melhor perfil é uma função polinomial e que a variação de índice à superfície é 0.145 a 633 nm. Para guias fabricados em ácido *piro*-fosfórico foi proposta uma função gaussiana

generalizada [68] ou uma função do tipo Fermi [67]. Pelos dados apresentados na literatura conclui-se que, para guias fabricados em ácidos fosfóricos, o perfil de índice é gradual e o aumento de índice é elevado. Refira-se que, também para o ácido benzoico, foi proposto um perfil de índice gradual [78]. A tabela B.2 resume as características da permuta de protões em vários ácidos.

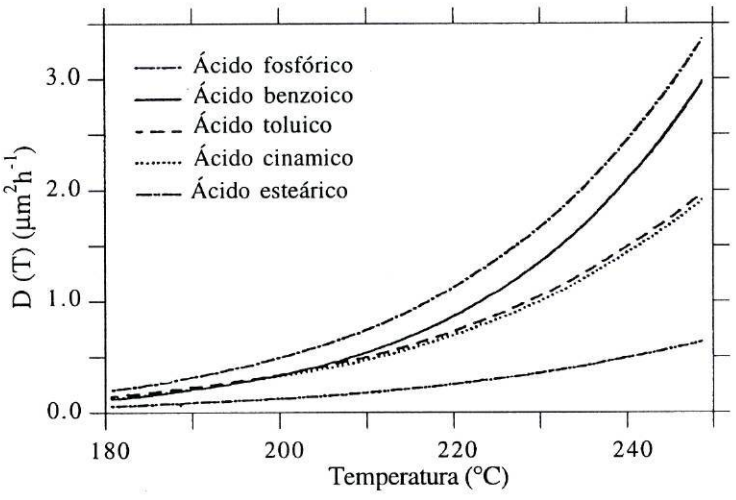


Figura B.3: Variação do coeficiente de difusão com a temperatura para alguns ácidos referidos no texto [5].

Ácido	Orientação	Perfil	ΔN_{Sup} (633 nm)	D_0 ($x10^8$ μm^2 h^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	Referência
A	"x-cut"	Degrau	0.126	1.50	79.3	[9]
A	"z-cut"	Degrau	0.126	7.80	87.7	[9]
B	"z-cut"	Degrau	0.118	0.16	71.1	[60]
C	"z-cut"	Degrau	0.118	0.05	69.0	[61]
D	"z-cut"	Degrau	0.124	0.70	75.6	[62]
E (MgO)	"z-cut"	Degrau	0.149	540	103.3	[63]
F	"z-cut"	Gradual	0.141	0.98	77.2	[65,66]
G	"z-cut"	Gradual	0.132	-----	69.0	[67]
F	"z-cut"	Degrau	0.145	25.0	95.0	[70]
G	"z-cut"	Gradual	0.145	6.43	82.9	[73]
I	"z-cut"	Degrau	0.12	51.0	90.6	[74]
H (MgO)	"z-cut"	Gradual	0.145	10.6	85.6	[79]

ΔN_{sup} - Variação máxima do índice extraordinário, D_0 - constante de difusão, ΔH - energia de activação
As letras maiúsculas referem-se ao tipo de ácido apresentado no texto.

Tabela B.2: Características da permuta de protões em vários ácidos.

O ácido *orto*-fosfórico foi também usado para fabricar guias planares em $LiNbO_3$ dopado com MgO [79]; o perfil de índice é gradual, o índice à superfície é idêntico ao de guias em substratos não dopados (0.145), e os coeficientes de difusão são menores em cristais dopados, tal como acontece com o ácido benzoico. Em MgO:$LiNbO_3$, usando uma máscara de Ta_2O_5 e ácido *orto*-fosfórico, é possível diminuir a atenuação de guias em canal causada pela rugosidade das fonteiras [80].

Um aumento de índice foi obtido mergulhando os cristais em água num tubo fechado a 180 °C durante 18 h [81]. Após um tratamento térmico a 400 °C durante 30 minutos, os guias planares suportavam dois modos a 633 nm. Através da medição do espectro de absorção no infra-vermelho foram detectadas as duas bandas relacionadas com a fomação de radicais OH^-, características da presença de protões.

Aplicando um campo eléctrico (10^5 Vm^{-1}) perpendicular à superfície das amostras, foram fabricados guias em ácido benzoico puro apresentando a mesma variação de índice de refracção à superfície, mas com um perfil gradual [82]. Com um campo eléctrico paralelo à superfície, os autores fabricaram guias em canal assimétricos que podem ser interessantes na diminuição de perdas em guias curvados. Está descrita na literatura a fabricação de guias numa atmosfera de H_2O com um campo eléctrico aplicado (10^4 Vm^{-1}) mantidos à temperatura de 650 °C durante 0.5 h [54], tendo sido determinado um valor para a energia de activação do processo idêntico ao do valor para a permuta em ácido benzoico.

Permuta de protões em $LiTaO_3$

O perfil de índice de refracção de guias de onda planares em $LiTaO_3$ é do tipo degrau, quando fabricados em ácido benzoico, mas o aumento de índice extraordinário é menor do que em $LiNbO_3$: 0.017 a 633 nm [83]. As perdas de propagação apresentadas na literatura são da ordem de 1 a 2 dB/cm. O perfil de concentração de H^+ foi medido por SIMS para várias condições de fabricação [84] e as constantes de difusão e energias de activação extraídas dos resultados experimentais, para "x-cut" e "z-cut". A variação dos coeficientes de difusão com a composição dos substratos foi estudada em [85].

Os efeitos de tratamentos térmicos posteriores à permuta foram estudados [86], tendo-se verificado um aumento gradual da profundidade do guia e, inicialmente, um aumento de índice de refracção à superfície [87], para temperaturas inferiores a 300 °C [88], bem como uma recuperação dos coeficientes electro-ópticos. Estudos utilizando espectroscopia Raman permitiram concluir que a temperatura de Curie é mais baixa em substratos dopados com protões [88].

ii) Difusão de metais

A dopagem de $LiNbO_3$ com diversos metais, tais como Mg, Ni, Zn, Fe, Co, V e Ti, provoca variações dos índices de refracção do material [1, 2]. O processo de dopagem consiste na deposição de um filme fino do metal em causa por evaporação térmica ou "sputtering", a que segue um tratamento térmico a alta temperatura (900-1150 °C) em atmosferas inertes (Ar) ou reactivas (O_2). Os perfis de concentração dos iões destes metais têm a mesma forma que o perfil de concentração de Ti que é dado por uma função "erf" quando a espessura do filme é muito maior do que a profundidade de difusão, e tem a forma de uma função gaussiana na situação inversa. A solubilidade e o coeficiente de difusão variam com a espécie em causa.

A difusão de Mg, caracterizada por SIMS em [89], causa uma redução de ambos os índices de refracção do material. Este fenómeno foi utilizado para compensar o aumento de índice extraordinário (proveniente da perda, por difusão, de Li_2O) durante o processo de fabricação de guias de Ti [90] e, também, na optimização de moduladores de fase, na diminuição de perdas nas curvaturas de guias de Ti e na redução de perdas de acoplamento entre fibras e guias de Ti [91, 92]; além disso, em cristais dopados homogeneamente, a presença de MgO diminui a sensibilidade ao efeito fotorefractivo. Filmes de MgO depositados à superfície das amostras aumentam o coeficiente de difusão de Li_2O na região situada abaixo desse filme, o que permite fabricar guias de onda em canal [93].

Ambos os índices de refracção aumentam com a dopagem de Zn [94], que pode ser realizada depositando filmes, na forma metálica ou na forma de óxido (ZnO), e efectuando o tratamento térmico a temperaturas da ordem de 1000 °C. Alternativamente, a difusão pode ser realizada a partir de vapor de Zn, proveniente de Zn metálico colocado perto da amostra, sendo neste caso a difusão efectuada a mais baixa temperatura (600-700 °C), evitando-se, assim, a difusão de Li_2O [95]. A dopagem por difusão na forma de vapor foi também conseguida em

$LiTaO_3$ [96]. Em guias fabricados por difusão de Zn as perdas são da ordem de 0.3 $dBcm^{-1}$ e, tal como em cristais dopados durante o crescimento [97], a sensibilidade ao efeito fotorefractivo é diminuida. A difusão de Zn em Mg:$LiNbO_3$ conduz a guias de onda com uma diminuição apreciável do referido efeito, o que faz desta técnica uma alternativa interessante para a realização de guias de onda de dispositivos não-lineares.

A difusão de Ti permite fabricar guias de onda com baixas perdas de propagação (< 0.1 $dBcm^{-1}$). É a técnica mais utilizada para fabricar guias de onda em $LiNbO_3$, tendo sido extensivamente estudada por vários autores. Uma revisão detalhada pode ser encontrada em [1], por exemplo. Ambos os índices de refracção aumentam ($\Delta N_e < 0.04$ e $\Delta N_o < 0.02$) [98, 99, 100, 101], pelo que podem ser propagados modos TE e TM em cristais com diferentes orientações. Um resumo dos coeficientes de difusão é apresentado na secção 4.5. Os perfis de concentração foram medidos por SIMS para várias condições de fabricação, e as constantes de difusão e energias de activação extraídas das medições [102].

Estudos detalhados dos estágios intermediários do processo de difusão foram efectuados por Armenise et al. [103]. O resultado da reacção entre o Ti e o $LiNbO_3$ é a formação do composto $Ti_xNb_{1-x}O_2$ que, de acordo com os autores e para temperaturas da ordem de 1000 °C, é o único composto presente à superfície, sendo, portanto, a fonte de Ti para a difusão. Para temperaturas superiores a 600 °C a formação da fase $LiNb_3O_8$ pode ser observada em amostras, dopadas ou não. Esta fase decompõe-se e desaparece totalmente para temperaturas superiores a 900 °C. A formação desta fase é habitualmente evitada (pois está associada a um aumento drástico das perdas de propagação) efectuando os tratamentos térmicos fora desta zona de temperaturas e procedendo a um rápido arrefecimento das amostras (≥30 °C min^{-1}).

Em amostras "z-cut" os guias são, geralmente, fabricados na face c^- [104] pois a difusão de Ti na face c^+ origina a inversão da polarização espontânea (inversão de domínios ferroeléctricos) [105]. Este efeito foi aproveitado para realizar redes de difracção à superfície das amostras; uma mistura de HF:HNO_3 (1:2) corroi as regiões invertidas (c^-) mas não reage com as regiões c^+.

Um problema associado aos guias de Ti é o aumento da sensibilidade ao efeito fotorefractivo, especialmente importante para comprimentos de onda baixos. Saliente-se que a incorporação de iões metálicos com valência igual ou superior a +3 tem, em geral, este efeito [94]. A dependência do efeito fotorefractivo do comprimento de onda foi apresentada em [106]. A sensibilidade pode também ser reduzida submetendo os cristais a tratamentos térmicos a temperaturas da ordem de 300 a 500 °C durante várias horas em atmosfera de O_2 húmido [107], com a finalidade de oxidar os iões Fe^{2+} existentes nos cristais (reduzindo, assim, a razão entre a concentração de iões Fe^{2+} e Fe^{3+}). Tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 200 °C em atmosfera sem O_2 aumentam a sensibilidade ao efeito.

Os coeficientes de difusão de Ti em MgO:$LiNbO_3$ são três a quatro vezes menores do que em substratos não dopados [108, 109].

Comum à difusão de metais é, em geral, o tratamento térmico a alta temperatura, com a inerente perda de Li_2O por difusão. Este processo, apesar de não introduzir variação do índice ordinário, aumenta o índice de refracção extraordinário [110], produzindo guias de onda planares sobrepostos aos guias em canal, deteriorando as suas propriedades. O aumento de índice ΔN_e é proporcional à diminuição da concentração C de Li_2O (medida em relação à concentração deste composto em cristais estequiométricos), sendo dado por $\Delta N_e = 1.75\ C$. O perfil de concentração de Li_2O devido à difusão foi calculado [110], sendo proporcional a uma função "ierfc" (integral da função erro complementar). Assim, o perfil de índice esperado é dado por:

$$\Delta N_e = \Delta N_e^{sup} ierfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D(T)t}}\right) \quad (B.8)$$

onde D é o coeficiente de difusão, T a temperatura e ΔN_e^{sup} é a variação de índice à superfície, que tem a forma:

$$\Delta N_e^{sup} = 3.5 J_V (t/D)^{1/2} \quad (B.9)$$

em que J_v é o fluxo de Li_2O devido à vaporização, dado pela relação de Langmuir [111]:

$$J_V = 44.4 p_L \left(MM(Li_2O)T\right)^{-1/2} \quad (B.10)$$

em que $MM(Li_2O)$ é a massa molecular de Li_2O e p_L a pressão de vapor de Langmuir. Para uma temperatura de difusão de 1050 °C, por exemplo, e amostras orientadas perpendicularmente ao eixo óptico, os valores de J_v e D determinados experimentalmente [110] são $D = 1.7 \times 10^{-9}$ $cm^2 s^{-1}$ e $J_v = 1.24 \times 10^{-10}$ $gcm^{-2}s$. Para um tempo de difusão de 20 h, o aumento de índice à superfície dado pela equação (B.9) é 0.0034. Como comparação, note-se que o aumento de índice extraordinário, medido neste trabalho em amostras "x-cut" devido à difusão de 100 nm de Ti, é 0.0178, conforme se pode ver na secção 4.5. Na eventualidade da difusão de Li_2O ocorrer em paralelo com a fabricação de guias em canal por difusão de Ti, o modo propagado estará menos confinado do que o previsto. Em [110] encontram-se os valores da constante de difusão e da energia de activação do processo para difusão paralela e perpendicular ao eixo óptico, em $LiNbO_3$ e $LiTaO_3$, e o fluxo de vaporização de Li_2O para várias temperaturas.

O efeito da difusão de Li_2O pode ser minimizado se as amostras forem difundidas numa atmosfera com elevada pressão parcial de Li_2O, que pode ser conseguida colocando, junto à amostra, uma pequena quantidade de $LiNbO_3$ em pó [112] ou fechando a amostra numa caixa de Pt [113] sendo, neste caso, a própria amostra fonte de vapor de Li_2O. Um outro método consiste em efectuar o tratamento térmico numa atmosfera de O_2, seco ou misturado com vapor de água (O_2:H_2O). A difusão de Ti foi estudada nestas duas atmosferas [114], verificando-se que os coeficientes de difusão e as variações de índice (ordinário e extraordinário), para as três orientações cristalinas, são maiores para a difusão em O_2:H_2O e que, nesta atmosfera, não há supressão completa da difusão de Li_2O para longos tempos de difusão [115]. Ocorre uma redução do efeito fotorefractivo em guias fabricados em O_2:H_2O em resultado da difusão de protões nos substratos. Apesar de em [114] se concluir que a difusão de Ti deve ser realizada em O_2 seco para suprimir a difusão de Li_2O, recentemente [116, 117] verificou-se que a difusão em O_2:H_2O permite fabricar guias com menores perdas (<0.1 $dBcm^{-1}$) com supressão completa da difusão de Li_2O, se a quantidade de H_2O for controlada com precisão. Para vapor de água transportado por O_2 ou por Ar, observou-se que as características dos guias são praticamente idênticas, facto que parece indicar que a presença de O_2 é irrelevante [116]. Foram demonstrados lasers em guias de Ti fabricados em atmosfera de O_2 seco [118] com pequena potência de bombagem limiar, sugerindo que os guias devem ter boa qualidade. Desta análise da literatura conclui-se que não está definitivamente estabelecido qual a melhor atmosfera para a difusão de Ti em $LiNbO_3$.

iii) Outras técnicas

A implantação de iões He^+ com energias da ordem de 0.8 a 2.0 MeV [119] provoca a diminuição de ambos os índices de refracção numa região alguns micrometros abaixo da superfície do cristal, obtendo-se guias de onda planares na região compreendida entre a superfície e a zona implantada. A profundidade da região dopada depende da energia dos iões e a diminuição de índice é determinada pela dose. A implantação conduz a atenuação demasiado elevada para se poderem observar modos, pelo que é necessário efectuar um tratamento térmico para diminuir a

danificação causada pela implantação [120], reduzindo-se as perdas a valores da ordem de 1 $dBcm^{-1}$. A emissão laser a 1.084 μm em substratos de Nd:Mg:$LiNbO_3$, nos quais se formaram guias planares através desta técnica, está descrita em [121]. Foram estudadas as propriedades de guias de onda realizados por esta técnica em outros materias, tais como KTP ($KTiOPO_4$) [122] (constituindo uma alternativa à permuta iónica $K^+ \leftrightarrow Rb^+$ [123]), $KNbO_3$ [124] e vários materiais dopados com iões de Cr (alexandrite ($BeAl_2O_4$), YSAG ($Y_3Sc_2Al_3O_{12}$), GSGG ($Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$), GGG ($Gd_3Ga_5O_{12}$), $LiCaAlF_6$ e $LiNbO_3$) [125].

Fabricando estruturas lineares de tungsténio ou ouro na superfície das amostras [126], permite-se a implantação selectiva de iões, resultando num índice de refracção superior ao da região envolvente onde foi efectuada a implantação, conseguindo-se desta maneira guias em canal. Uma revisão dos processos físico-químicos e das características ópticas da implantação de iões em cristais encontra-se em [127].

A técnica da implantação de iões foi também utilizada para introduzir protões em substratos de $LiNbO_3$, posteriormente submetidos a tratamentos térmicos, em alternativa à permuta em ácido benzoico [128]. Utilizando máscaras de cobre de 4 μm de espessura, os autores realizaram guias em canal com perdas de ≈2 $dBcm^{-1}$, relativamente elevadas. Iões de Ti podem também ser introduzidos nos substratos por implantação, sendo necessário um tratamento térmico subsequente para difundir os iões [129]. Este método permitiu fabricar guias planares e em canal com perdas de 1 $dBcm^{-1}$, maiores do que as que normalmente se obtêm por difusão a partir de um filme superficial, conseguindo-se maior aumento do índice de refracção.

Guias de onda em canal podem ser criados por aplicação de uma tensão com a polaridade apropriada a eléctrodos coplanares [130, 131] separados por uma distância de alguns micrometros, devido ao electro-óptico. Se na superfície do substrato for fabricado previamente um guia planar, a tensão eléctrica a aplicar é de ≈40 V. Se o guia planar possuir dois modos (TE e TM) quase em corte, esta estrutura pode funcionar como controlador de polarização. Estes dispositivos podem, ainda, actuar como moduladores de fase para baixas frequências (≈100kHz).

O crescimento epitaxial de filmes de $LiNbO_3$ em substratos de SiO_2 [132, 133], SiO_2/Si_3N_4 ou Al_2O_3 [134] por ablação laser [135], por MOCVD [136] ou por "sputtering" [137] é interessante para a fabricação de guias planares e de transdutores acusto-ópticos ou piezo-eléctricos. Guias em canal podem se fabricados através da remoção selectiva de material por erosão química [138]. O crescimento de filmes de $LiNbO_3$ dopados com terras-raras, com o objectivo de fabricar lasers e amplificadores integrados não foi até ao momento realizado.

A fabricação de guias de onda por difusão de Ti seguida da permuta de protões num mesmo substrato (guias TIPE) permite liberdade adicional no projecto de guias, possibilitando, por exemplo, o controlo da birrefringência [139] e o aumento da banda espectral de ajuste de fase para a geração de segundo harmónico [140]. Foram demonstrados conversores de modos TE-TM, utilizando o efeito acusto-óptico [141] para aplicação em sensores integrados [142], acopladores direccionais a operar a dois comprimentos de onda [143] e polarizadores integrados [144, 145], entre outros.

Foram fabricados guias de onda planares em $LiNbO_3$ por permuta iónica Me ↔ Li entre iões de Li e os iões metálicos Ag^+, Tl^+, Mn^{2+}, Cu^{2+} e Cr^{3+} ($Me^+ \leftrightarrow Li^+$, $Me^{2+} \leftrightarrow 2\ Li^+$ ou $Me^{3+} \leftrightarrow 3\ Li^+$), imergindo os substratos em misturas de sais inorgânicos (KNO_3, $AgNO_3$, $TlNO_3$, CuCl, KCl, KSO_4, $NaSO_4$, $LiSO_4$ e $Cr_2(SO_4)_3$) a temperaturas entre 300 e 600 °C durante períodos de 1 a 20 h [146]. Os perfis de concentração, com profundidades da ordem de 1 μm, são em degrau para iões de Ag, gradual e enterrado para os iões de Tl, gradual e em degrau para os iões de Mn e gaussiano para os iões de Cu e de Cr. As amostras suportavam 1 ou 2 modos a 633 nm para ambas as polarizações, excepto no caso das obtidas por permuta com iões de Cr nas quais não foi observado qualquer guia, devido, segundo os autores, à absorção da radiação a 633 nm. A técnica foi ainda utilizada

para realizar guias de onda planares em $LiTaO_3$ por permuta iónica $Me^{2+} \leftrightarrow 2\ Li^+$, entre iões de Li e os iões metálicos Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} e Mn^{2+} [147] e Cu^{2+} [146], usando-se, neste caso, os sais K_2SO_4, Na_2SO_4, Li_2SO_4 e $MeSO_4$ (Me: Zn, Ni, Mn, Fe, Co, Ca, Mg ou Cu) a temperaturas da ordem de 500 °C durante períodos de 20 a 200 h. A técnica é uma alternativa interessante à difusão de metais em $LiTaO_3$ pois, dado a temperatura de fabricação ser inferior à temperatura de Curie, não é necessário re-polarizar as amostras.

Referências

1 Prokhorov A.M., Kuz'minov Y.S., Khachaturyan O.A., "Ferroelectric Thin-Film Waveguides in Integrated Optics and Optoelectronics", Cambridge International Science Publishing, 1996.

2 Schmidt R.V., Kaminow I.P., "Metal diffused optical waveguides in $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **25**, 458 (1974).

3 Armenise M.N., "Fabrication techniques of lithium niobate waveguides", IEE Proc. J, **135**, 85 (1988).

4 De La Rue. R.M., "Proton-exchanged waveguides, non-linear guided-wave optical devices and waveguide lasers in lithium niobate and lithium tantalate", Photon. Optoelec., **1**, 67 (1993).

5 Pun E.Y.B., " Proton exchange technology for integrated optics application", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

6 De La Rue. R.M., Zhou F., Jiang P., Ironside C.N., Han T.P.J., Ferguson A.I., Henderson B., "Active guided wave optical devices in lithium niobate and lithium tantalate", SPIE Integrated Optical Circuits II, **1794**, 318 (1992).

7 Lawrence M., "Lithium niobate integrated optics", Rep. Prog. Phys., **56**, 363 (1993).

8 McCaughan L., " Critical materials issues in the performance and manufacturability of $LiNbO_3$ integrated optics", em "Integrated Optics and Optoelectronics", editores Wong K.K., Razeghi M., Critical Reviews of Optical Science and Technology, **CR45**, SPIE, 1993.

9 Loni A., "An experimental study of proton exchanged lithium niobate optical waveguides", Tese de Doutoramento, Universidade de Glasgow, 1987.

10 Rice C.E., "The structure and properties of $Li_{1-x}H_xNbO_3$", J. Sol. Stat. Chem., **64**, 188 (1986).

11 Vohra S.T., Mickelson A.R., "Diffusion of protons in H^+:$LiNbO_3$ waveguides from a melt of limited volume", Integrated and Guided-Wave Optics, MD2-1, Santa Fe, New Mexico, 1988.

12 Vohra S.T., Mickelson A.R., "The effects of finite melt volume on proton exchanged lithium niobate", J. Ligh. Tech., **6**, 1848 (1988).

13 Clark D.F., Nutt A.C.G., Wong K.K., Laybourn P.J.R., De La Rue R.M., "Characterization of proton-exchanged slab optical waveguides in z-cut $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **54**, 6218 (1983).

14 Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., "Independent control of index and profiles in proton exchanged lithium niobate guides", Opt. Lett., **8**, 114 (1982).

15 Canali C., Carnera A., Mea G.D., Mazzoldi P., Shukri S.M.A., Nutt A.C.G., De La Rue R.M., "Structural characterization of proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides", J. Appl. Phys., **59**, 2643 (1986).

16 Wilson R.G., Novak S.W., Zavada J.M., Loni A., De La Rue. R.M., "Secondary ion mass spectrometry depth profiling of proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", J. Appl. Phys., **66**, 6055 (1989).

17 Hou W., Hua W., Zhang Y., Tan H., "Possible mechanism for the increase of extraordinary refractive index in proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett., **27**, 755 (1991).

18 Pun E.Y.B., Hou W.X., Chow Y.T., Chung P.S., "Calculation of extraordinary refractive index change in proton exchanged $LiTaO_3$ waveguides ", Electron. Lett., **29**, 1453 (1993).

19 Grabmaier B. "Properties of undoped and MgO doped $LiNbO_3$; correlation to the defect structure", J. Crys. Growth, **110**, 339 (1991).

20 Bryan D.A., Gerson R., Tomaschke H.E., "Increased optical damage resistance in lithium niobate", Appl. Phys. Lett., **44**, 847 (1984).

21 Goring R., Steinberg S., Hennig T., "Investigation of optical phase instabilities of electrooptic devices on

the base of APE:$LiNbO_3$ waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

22 Kondo Y., Miyaguchi S., Onoe A., Fujii Y., "Quantitatively measured photorefractive sensitivity of proton exchanged lithium niobate, proton exchanged magnesium oxide doped lithium niobate, and ion exchanged potassium titanyl phosphate wavwguides", Appl. Opt., **33**, 3348 (1994).

23 Jackel J.L., "Proton exchange in MgO doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **21**, 509 (1985).

24 Digonnet M., Fejer M., Byer R., "Characterization of proton exchanged waveguides in MgO:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **10**, 235 (1985).

25 Yan A.Y., "Index instabilities in proton exchanged $LiNbo_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **42**, 633 (1983).

26 Loni A., De La Rue. R.M., "Very low loss proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides with a substantially restored electro-optic effect", Integrated Guided Wave Optics (IGWO'88), Santa Fe, New Mexico, EUA, 1988.

27 Campari A., Ferrari C., Mazzi G., Summonte C., Al-Shukri S.M., Dawar A., De La Rue R.M., Nutt A.C.G., "Strain and surface damage induced by proton exchange in Y-cut $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **58**, 4521 (1985).

28 Savatinova I., Tonchev S., Todorov R., Armenise M.N., Passaro V.M.N., Ziling C.C., "Electro optic effect in proton exchanged $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ waveguides", J. Ligh. Tech., **14**, 403 (1996).

29 Minaka M., Kumagai K., Kawakami S., "Lattice constant changes and electro optic effects in proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides", Appl. Phys. Lett., **49**, 992 (1986).

30 Davies R.L., "Acousto optic Bragg diffraction in proton exchanged waveguides", Proc. SPIE, **517**, 74 (1984).

31 Rottschalk M., Rasch A., Karthe W., "Determination of thermo-optic coefficients in PE: and APE:$LiNbO_3$ channel waveguides for phase compensated sensor applications", Pure Appl. Opt., **4**, 241 (1995).

32 Suhara T., Tazaki H., Nishihara H., "Measurement of reduction in SHG coefficient of $LiNbO_3$ by proton exchanging", Electron. Lett., **25**, 1326 (1989).

33 Laurell F., Roelofs M.G., Hsiung H., "Loss of optical nonlinearity in proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **60**, 301 (1992).

34 Bortz M.L., Fejer M.M., "Annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Opt. Lett., **16**, 1844 (1991).

35 Loni A., Hay G., De La Rue R.M., Winfield J.M., "Proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides: the effects of post exchange annealing and buffered melts as determined by infrared spectroscopy, optical waveguide measurements, and hydrogen isotopic exchange reactions", J. Ligh. Tech., **7**, 911 (1989).

36 Dewar A.L., Joshi J.C., "Fabrication of optical waveguides in y-lithium niobate from dilute melts proton exchange technique", Opt. Comm., **73**, 199 (1989).

37 Suchoski P.G., Findakly T.K., Leonberger F.J., "Stable low loss proton exchanged $LiNbO_3$ waveguide devices with no electro optic degradation", Opt. Lett., **13**, 1050 (1988).

38 Loni A., De La Rue R.M., "Proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides: relevance of atmospheric environment during annealing", Appl. Opt., **31**, 5096 (1992).

39 Keys R.W., Loni A., De La Rue R.M., "Measurement of the increase in the SHG coefficient of proton exchanged $LiNbO_3$ after annealing using a grating difraction technique", Electron. Lett., **26**, 624 (1990).

40 Bortz M.L., Fejer M.M., "Measurement of the second order nonlinear susceptibility of proton exchanged $LiNbO_3$", Opt. Lett., **17**, 704 (1992).

41 Bortz M.L., Eyres L.A., Fejer M.M., "Depth profiling of the d_{33} nonlinear coefficient in annealed $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **62**, 2012 (1993).

42 Veng T., Skettrup T., Pedersen K., "Second order optical nonlinearities in diluted melt proton exchange waveguides in z-cut $LiNbO_3$", Appl. Phys. Lett., **69**, 2333 (1996).

43 Fujiwara T., Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R.V., "Photorefractive effect in annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **61**, 743 (1992).

44 Fujiwara T., Srivastava R., Cao X., Ramaswamy R.V., "Comparison of photorefractive index change in proton exchange and Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguides", Opt. Lett. Lett., **18**, 346 (1993).

45 Korkishko Y.N., Fedorov V.A., "Stuctural phase diagram of $H_xLi_{1-x}NbO_3$ waveguides: the correlation between optical and structural properties", IEEE J. Selec. Topics Quantum Electron., **2**, 187 (1996).

46 Savatinova I., Tonchev S., Popov E., Liarokapis E., Raptis C., "Raman scattering of proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", J. Phys. D, **25**, 106 (1992).

47 Savatinova I., Tonchev S., Kuneva M., "Phase transition study of H:$LiNbO_3$ waveguides by Raman spectroscopy", Appl. Phys. A, **56**, 81 (1993).

48 Olivares J., Cabrera J.M., López F.A., Rebouta L., Silva M.F., Soares J.C., "Ion beam channeling characterization of proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

49 Cao X.F., Ramaswamy R.V., Srivastava R., "Characterization of annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides for nonlinear frequency conversion", J. Ligh. Tech., **10**, 1302 (1992).

50 Howerton M.M., Burns W.K., Skeath P.R., Greenblatt A.S., "Dependence of refractive index on hydrogen concentration in proton exchanged $LiNbO_3$", IEEE J.Quantum Electron., **27**, 593 (1991).

51 Loni A., De La Rue R.M., Winfield J.M., "Proton exchanged, lithium niobate planar optical waveguides: chemical and optical properties and room temperature hydrogen isotopic exchange reactions", J. Appl. Phys., **61** 64 (1987).

52 Zavada J.M., Casey H.C., Chen C.H., Loni A., "Correlation of refractive index profiles with substitutional hydrogen concentrations in annealed proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **62**, 2769 (1993).

53 Souza R.E., Enelsberg M., Pacobahyba L.H., Nascimento G.C., "Nuclear magnetic resonance study of proton exchanged $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **77**, 408 (1995).

54 Schmidt N., Betzler K., Grabs M., Kapphan S., Klose F., "Spatially resolved second harmonic generation investigations of proton induced refractive index changes in $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **65**, 1253 (1989).

55 Loni A., De La Rue R.M., Zavada J.M., Wilso R.G., Novak S.W., "Direct comparison of hydrogen depth distributions and refractive index profiles in annealed proton exchanged z-cut $LiNbO_3$ waveguides", Electron. Lett., **27**, 1245 (1991).

56 Cabrera J., Olivarest J., Carrascosa M., Rams J., Muller R., Diéguez E., "Hydrogen in lithium niobate", Adv. Phys., **45**, 349 (1996).

57 Smith D.S., Riccius H.D., Edwin R.P., "Refractive indices of lithium niobate", Opt. Comm., **17**, 332 (1976).

58 Crank J., " The Mathematics of Diffusion", 2ª edição, Oxford University Press, 1975.

59 Vohra S.T., Mickelson A.R., "Diffusion characteristics and waveguiding properties of proton exchanged and annealed $LiNbO_3$ channel waveguides", J. Appl. Phys., **66**, 5161 (1989).

60 Pun E.Y.B., Tse Y.O., Chung P.S., "Proton exchanged optical waveguides in $LiNbO_3$ using octanoic acid", IEEE Photon. Tech. Lett., **3**, 522 (1991).

61 Pun E.Y.B., Zhao S.A., Loi K.K., Chung P.S., "Proton exchanged $LiNbO_3$ optical waveguides using stearic acid", IEEE Photon. Tech. Lett., **3**, 1006 (1991).

62 Loi K.K., Pun E.Y.B., Chung P.S., "Proton exchanged optical waveguides in z-cut $LiNbO_3$ using toluic acid", Electron. Lett., **28**, 546 (1992).

63 Pun E.Y.B., Loi K.K., Mak C.F., Chung P.S., "High index proton exchanged MgO:$LiNbO_3$ optical waveguides using adipic acid", J. Appl. Phys., **73**, 3114 (1993).

64 Maciak T., "$LiNbO_3$ optical waveguides obtained by proton exchange in oleic acid", Int. J. Optoelectron., **5**, 227 (1987).

65 Pun E.Y.B., Loi K.K., Chung P.S.,"Index profile of proton exchanged waveguides in lithium niobate using cinnamic acid", Electron. Lett., **27**, 1282 (1991).

66 Pun E.Y.B., Loi K.K., Chung P.S.,"Experimental studies of proton exchanged lithium niobate waveguides using cinnamic acid ", Appl. Phys. Lett., **59**, 662 (1991).

67 Yip G.L., Nikolopoulos J., "Characterization of proton exchanged and annealed proton exchanged planar waveguides in z-cut $LiNbO_3$", IEE Proc. J., **138**, 389 (1991).

68 Nikolopoulos J., Yip G.L., "Theoretical modeling and characterization of annealed proton exchanged planar waveguides in z-cut $LiNbO_3$", J. Ligh. Tech., **9**, 864 (1991).

69 Goto N., Yip G.L., "Characterization of proton exchange and annealed $LiNbO_3$ waveguides with pyrophosphoric acid", Appl. Opt., **28**, 60 (1989).

70 Yamamoto K., Taniuchi T., "Characteristics of pyrophosphoric acid proton exchanged waveguides in $LiNbO_3$", J. Appl. Phys., **70**, 6663 (1991).

71 Ziling C., Pohrovskii L., Terpugov N., Savatinova I., Kuneva M., Tonchev S., Armenise M.N., Passaro V.M.N., "Optical and structural properties of annealed PE:$LiNbO_3$ waveguides formed with pyrophosphoric and benzoic acids", J. Appl. Phys., **73**, 3125 (1993).

72 Loni A., Keys R. W., De La Rue, R.M., Ford M.A., Winfield J.M., "Optical characterization of z-cut proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides fabricated using ortophosphoric and pyrophosphoric acid", IEE Proc. J, **136**, 297 (1989).

73 Pun E.Y.B., Loi K.K., Chung P.S., "Proton exchanged optical waveguides in z-cut $LiNbO_3$ using phosphoric acid", IEEE Trans. Ligh. Tech., **11**, 277 (1993).

74 Cargo J.T., "Characterization of sulfuric acid proton exchanged lithium niobate", J. Appl. Phys., **67**, 627 (1990).

75 Bogert G.A., Moser D.T., "Sulfuric acid proton exchanged channel waveguides in $LiNbO_3$", IEEE Photon. Tech. Lett., **2**, 632 (1990).

76 Ford M.A., Loni A., Keys R. W., Winfield J.M., De La Rue, R.M.,"Proton exchanged $LiNbO_3$ waveguides made from phosphoric acids: detailed studies and comparisons with guides made with benzoic acid", Proc. SPIE, **1177**, 31 (1989).

77 Veng T., Skettrup T., "Dilute melt, proton exchange slab waveguides in $LiNbO_3$: a new fabrication and characterization method", Appl. Opt., **36**, 5941 (1997).

78 Richter R., Bremer T., Hertel P., Kratzig E., "Refractive index and concentration profiles of proton exchange $LiNbO_3$waveguides", Phys. Stat, Sol. A, **114**, 765 (1989).

79 Pun E.Y.B., Loi K.K., Chung P.S., "Proton exchanged waveguides in MgO:$LiNbO_3$ using phosphoric acid", Electron. Lett., **27**, 168 (1991).

80 Ohmori S., Yamamoto K., Taniuchi T., "Low loss proton exchanged waveguide in MgO doped $LiNbO_3$ fabricated with pyrophosphoric acid using Ta_2O_5 protective mask", IEEE Trans. Photo. Tech. Lett., **3**, 1099 (1991).

81 Son Y.S., Lee H.J., Jhee Y.K., Shin S.Y., Kim B.G., "Fabrication of LiNbO3 channel waveguides using water", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 457 (1992).

82 Pitt C.W., Burbie G., Wan T., "Electric field asisted proton exchanged optical waveguides in lithium niobate", Electron. Lett., **23**, 987 (1987).

83 Maciak T., "Characterization of proton exchanged optical waveguides in z-cut $LiTaO_3$", Inter. J. Optoelectron., **7**, 557 (1992).

84 Matthews P.J., Mickelson A.R., Novak S.W., "Properties of proton exchange waveguides in lithium tantalate", J. Appl. Phys., **72**, 2562 (1992).

85 Baldi P., Nouh S., Micheli M.P., Ostrowsky D.B., "Influence of the substrate composition on the kinetics of high ∂n proton exchange in $LiTaO_3$ waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

86 Ziling C.C., Atuchin V.V., Savatinova I., Kuneva M., "Proton exchanged and post exchange annealed $LiTaO_3$ wavguides", Inter. J. Optoelectron., **7**, 519 (1992).

87 Yuhara T., Tada K., Li Y.S., "Anomalous refractive index change and recovery of electro optic coefficient r_{33} in proton exchanged $LiTaO_3$ optical waveguides after annealing", J. Appl. Phys., **71**, 3966 (1992).

88 Savatinova I., Tonchev S., Ziling C., Armenise M.N., "Raman study of proton exchanged $LiTaO_3$ waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

89 Caccavale F., Chakraborty, Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M., "A secondary ion mass spectrometry of magnesium diffusion in lithium niobate", J. Appl. Phys., **76**, 7552 (1994).

90 Noda J., Fukuma M., Saito S., "Effect of Mg diffusion on Ti diffused $LiNbO_3$ waveguides", J. Appl. Phys., **49**, 3150 (1978).

91 Gibson D.R., Sharp C., "Use of MgO indiffusion to improve the optical performance of Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguide modulators", Integrated Optics and Optoelectronics, SPIE, **1177**, 334 (1989).

92 Mansour I., Caccavale F., "Theoretical waveguide optimization in a Ti:$LiNbO_3$ Mach Zehnder modulator by Mg diffusion", Appl. Opt., **35**, 1492 (1996).

93 Lau C.S., Wei P.K., Su C.W., Wang W.S., "Fabrication of magnesium oxide induced lithium outdiffusion waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 872 (1992).

94 Young W.M., Fejer M.M., Digonnet M.J.F., Marshall A.F., Feigelson R.S., "Fabrication, characterization and index profile modeling of high damage resistance Zn diffused waveguides in congruent and MgO:Lithium Niobate ", J. Ligh. Tech., **10**, 1238 (1992).

95 Herreros B., Lifante G., "$LiNbO_3$ optical waveguides by Zn diffusion from vapor phase", Appl. Phys. Lett., **66**, 1449 (1995).

96 Yoon D.W., Eknoyan O., "Characterization of vapor diffused Zn:$LiTaO_3$ optical waveguides", J. Ligh. Tech., **6**, 877 (1988).

97 Volk T.R., Pryalkin V.I., Rubinina N.M., "Optical damage resistant $LiNbO_3$:Zn crystal", Opt. Lett., **15**, 996 (1990).

98 Noda J., "Ti diffused $LiNbO_3$ waveguides and modulators", J. Opt. Commun., **1**, 64 (1980).

99 Bulmer C.H., Burns W.K., "Polarization characteristics of $LiNbO_3$ channel waveguide directional couplers", J. Ligh. Tech., **1**, 227 (1983).

100 Burns W.K., Klein P.H., West J., "Ti diffusion en Ti:$LiNbO_3$ palnar and channel optical waveguides", J. Appl. Phys., **50**, 6175 (1979).

101 Valli M., Fioretti A., Armenise M.N., "Fabrication of good quality Ti:$LiNbO_3$ planar waveguides by diffusion in dry and wet O_2 atmospheres", J. Mod. Phys., **35**, 885 (1988).

102 Caccavale F., Chakraborty, Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G., "Secondary ion mass spectrometry and near field studies of Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides", J. Appl. Phys., **78**, 5345 (1995).

103 Armenise M.N., Canali C., Sario M., Carnera A., Mazzoldi P., Celotti G., "Characterization of $(Ti_{0.65}Nb_{0.35})O_2$ compound as a source for Ti diffusion during Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides fabrication", J. Appl. Phys., **54**, 62 (1984).

104 Miyazawa S., "Ferroelectric domain inversion in Ti diffused $LiNbO_3$ optical waveguide", J. Appl. Phys., **50**, 4599 (1979).

105 Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J., "Domain inversion effects in Ti:$LiNbO_3$ integrated optical devices", Appl. Phys. Lett., **46**, 933 (1985).

106 Fujiwara T., Sato S., Mori H., "Wavelength dependence of photorefractive effect in Ti indiffused $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Phys. Lett., **54**, 975 (1989).

107 Betts G.E., O'Donnell F.J., Ray K.G. "Effect of annealing on photorefractive damage in titanium indiffused $LiNbO_3$ modulatores", IEEE Photon. Tech. Lett., **6**, 211 (1994).

108 Sjoberg A., Arvidsson G., Lipovskii A.A., "Characterization of waveguides fabricated by titanium diffusion in magnesium doped lithium niobate", J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 285 (1988).

109 Bulmer C.H., "Characteristics of Ti indiffused waveguides in MgO doped $LiNbO_3$", Electron. Lett., **20**, 902 (1984).

110 Carruthers J.R., Kaminow I.P.,Stulz L.W., "Diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate", Appl. Opt., **13**, 2333 (1974).

111 Crank J., " The Mathematics of Diffusion", 2ª edição, Oxford University Press, 1975.

112 Burns W.K., Bulmer C.H., West E.J., "Application of Li_2O compensation techniques to Ti diffused $LiNbO_3$ planar and channel waveguides", Appl. Phys. Lett., **33**, 70 (1978).

113 Neyer A., Pohlmann, "Fabrication of low loss titanium diffused $LiNbO_3$ waveguides using a closed platinum crucible", Electron. Lett., **23**, 1184 (1987).

114 Eknoyan O., Greenblatt A.S., Burns W.K., Bulmer C.H.,"Characterization of Ti:$LiNbO_3$ deep waveguides diffused in dry and wet oxygen ambient", Appl. Opt., **25**, 737 (1986).

115 Forouhar S., Betts G.E., Chang W.S.C., "Effects of water vapor on modes in Ti indiffused $LiNbO_3$ planar waveguides", Appl. Phys. Lett., **45**, 207 (1984).

116 Nozawa T., Noguchi K., Miyazawa H., Kawano K., "Water vapor effects on optical characteristics in Ti:$LiNbO_3$ channel waveguides", Appl. Opt., **30**, 1085 (1991).

117 Ahmad M., Chelapathi K., Patro Y.G.K., "Effect of water vapor in a y-cut lithium niobate waveguide", Appl. Opt., **35**, 1489 (1996).

118 Amin J., Hempstead M., Román J.E., Wilkinson J.S., "Tunable coupled cavity waveguide laser at room temperature in Nd diffused Ti:$LiNbO_3$", Opt. Lett., **19**, 1541 (1994).

119 Naden J.M., Weiss B.L., "Optical properties of planar waveguides formed by He^+ implantation in $LiNbO_3$", J. Ligh. Tech., **3**, 855 (1985).

120 Naden J.M., Weiss B.L., "Thermal annealing of He^+ implanted optical waveguides in $LiNbO_3$", J. Ligh. Tech., **4**, 1402 (1986).

121 Field S.J., Hanna D.C., Shepherd D.P., Tropper A.C., Chandler P.J., Townsend P.D., Zhang L., "Ion implanted Nd:MgO:$LiNbO_3$ planar waveguide laser", Opt. Lett., **16**, 481 (1991).

122 Wang K.M., Meng M.Q., Lu F., Wang X., Wang W., Ding P.J., Liu Y.G., "Analysis of refractive index profile in $KTiOPO_4$ waveguide formed by 3.0 MeV implantation", Opt. Comm., **134**, 55 (1997).

123 Risk W.P., "Fabrication and characterization of planar ion exchanged $KTiOPO_4$ waveguides for frequency doubling", Appl. Phys., **58**, 19 (1991).

124 Fluck D., Jundt D.H., Gunter P., Fleuster M., Buchal C., "Modeling of refractive index profiles of He+ ion implantated $KNbO_3$ waveguides based on the irradiation parameters", J. Appl. Phys., **74**, 6023 (1993).

125 Rodman M., Chandler P., Zhang L., Sharp J., Townsend P., "Waveguide properties of He^+ implanted chromium doped laser materials", Vacuum, **44**, 281 (1993).

126 Reed G.T., Weiss B.L., "Low loss optical stripe waveguides in $LiNbO_3$ formed by He^+ implantation", Electron. Lett., **23**, 792 (1987).

127 Townsend P.D., "Optical effects of ion implantation", Rep. Prog. Phys., **50**, 501 (1987).

128 Steinberg S., Rottschalk M., Bachmann T., Ruske J.P., "Properties of annealed proton implanted channel waveguides in $LiNbO_3$ and their application", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

129 Ashley P.R., Chang W.S.C., Buchal C.J., Thomas D.K., "Guided wave modulators in Ti ion implanted $LiNbO_3$ waveguides", J. Ligh. Tech., **7**, 855 (1989).

130 Savatinova I.T., Tonchev S.C., "Electrically induced strip waveguide modulator", European Conference on Integrated Optics (ECIO'83), Firenze, Itália, 1983.

131 Savatinova I.T., Tonchev S.C., Pushkarov K., Scharf F., " Electrically induced Ti:$LiNbO_3$ strip waveguides: effect of electrooptic modulation", J. Opt. Comm., **5**, 10 (1984).

132 Wu X.L., Guo X.L., Liu Z.G., Jiang S.S., Feng D., Siu G.G., "Photoluminescence from optical waveguiding $LiNbO_3$ film formed on crystalline SiO_2 substrate by pulsed laser deposition", Appl. Phys. Lett., **69**, 3963 (1996).

133 Hu W.S., Liu Z.G., Lu Y.Q., Zhu S.N., Feng D., "Pulsed laser deposition and optical properties of completely (001) textured optical waveguiding $LiNbO_3$ films upon SiO_2/Si substrates", Opt. Lett., **21**, 946 (1996).

134 Marsh A.M., Harkness S.D., Qian F., Singh R.K., "Pulsed laser deposition of high quality $LiNbO_3$ films on sapphire substrates", Appl. Phys. Lett., **62**, 952 (1993).

135 Affatigato M., Tang K., Haglund R.F., Chen C.H., "Ultraviolet laser induced desorption of atoms, ions and molecules from lithium niobate", Appl. Phys. Lett., **65**, 1751 (1994).

136 Feigelson R.S., "Epitaxial growth of lithium niobate thin films by the solid source MOCVD method", J. Crystal Growth, **166**, 1 (1996).

137 Tan S., Schlesinger T.E., Migliuolo M., "The role of Si_3N_4 layers in determining the texture of sputter deposited $LiNbO_3$ thin films", Appl. Phys. Lett., **68**, 2651 (1996).

138 Lee H.J., Shin S.Y., "Lithium niobate ridge waveguides fabricated by wet etching", Electron. Lett., **31**, 268 (1995).

139 Hinkov V., Ise E., "Control of birefringence in Ti:$LiNbO_3$ optical waveguides by proton exchange of lithium ions", J. Ligh. Tech., **4**, 444 (1986).

140 Micheli M., Botineau J., Neveu S., Sibillot P., Ostrowsky D.B., Papuchon M., "Extension of second harmonic phse matching range in lithium niobate guides", Opt. Lett., **8**, 116 (1983).

141 Hinkov V. P., Opitz R., Sohler W., "Collinear acoustooptical TM-TE mode conversion in proton exchanged Ti:$LiNbO_3$ waveguide structures", ", J. Ligh. Tech., **6**, 903 (1988).

142 Hinkov I., Hinkov V., "Acoustooptic collinear TE-TM mode conversion in a two layer Ti indiffused and proton exchanged waveguide structure in $LiNbO_3$", Opt. Quantum Electron., **25**, 195 (1993).

143 Januar I., Mickelson A.R., "Dual wavelength (λ=1300-1650 nm) directional coupler multiplexer demultiplexer by the annealed proton exchange process in $LiNbO_3$", Opt. Lett., **18**, 417 (1993).

144 Jiang P., Zhou F., Laybourn P.J.R., De La Rue R.M., "Buried optical waveguide polarizer by titanium indiffusion and proton exchange in $LiNbO_3$", IEEE Photon. Tech. Lett., **4**, 881 (1992).

145 Hinkov I., Hinkov V., "Proton exchanged polarisers for Ti:$LiNbO_3$ waveguides with improved characteristics and simple fabrication technology", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

146 Ivanov V., Ganshin V.A., Korkishko Y.N., "Analysis of ion exchanged Me:$LiNbO_3$ and Cu:$LiTaO_3$ waveguides by AS, SAM, EPR and optical methods", Vacuum, **43**, 317 (1992).

147 Fedorov V.A., Ganshin V.A., Korkishko Y.N., Morozova T.V., "Optical waveguides Me^{2+}:$LiTaO_3$ prepared by nonisovalent ion exchange", Ferroelectrics, **138**, 23 (1993).

C

Métodos de extracção do perfil de índice de refracção

Das técnicas que permitem determinar o perfil de índice de refracção destaca-se as baseadas no método WKB, em reflectometria e interferometria, e na análise do perfil de intensidade modal.

i) Técnicas baseadas no método WKB

A equação de onda escalar tem solução analítica exacta em guias de onda planares que possuam perfis de índice de refracção do tipo degrau [1], exponencial [2], "Fermi" [3] e "Epstein" [4], e pode ser resolvida por métodos numéricos, tais como diferenças finitas [5], elementos finitos, métodos variacionais, entre outros [6, 7, 8, 9].

As técnicas de reconstrução do perfil de índice de guias de onda planares que se descreve baseiam-se na medição dos índices efectivos dos modos guiados e na inversão da equação característica, que resulta da aplicação do método WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) [10] à equação de Helmholtz. O método WKB é uma técnica analítica aproximada que permite calcular, para guias de onda planares graduais, as constantes de propagação e o perfil de campo electromagnético dos modos guiados. A aplicação deste método em diversas situações pode ser encontrada em [11, 12, 13, 14, 15].

Considerando um guia de onda planar, confinado na direcção $\underline{x}$ e de extensão infinita nas direcções $\underline{y}$ e $\underline{z}$ ($\underline{z}$ é a direcção de propagação), com um perfil de índice de refracção gradual arbitrário n(x), e admitindo que a dependência do campo electromagnético em $\underline{z}$ e $\underline{t}$ é harmónica, a equação de onda tem a forma seguinte, nas hipóteses fundamentais de que a variação de índice é pequena e de que o respectivo perfil varia pouco em distâncias da ordem do comprimento de onda:

$$\frac{d^2\psi_y(x)}{dx^2} + \left[k_0^2 n^2(x) - \beta^2\right]\psi_y(x) = 0 \qquad \text{(C.1)}$$

onde $\psi_y(x)$ representa o campo eléctrico no caso de modos TE ou o campo magnético no caso de modos TM, β é a constante de propagação e $k_0=2\pi/\lambda_0$, onde λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. No método WKB procuram-se soluções da equação de Helmholtz com a forma:

$$\psi_y(x) = \psi_{y0} e^{ik_0 S(x)} \qquad \text{(C.2)}$$

efectuando-se uma expansão de S(x) em potências de λ_0, podendo conservar-se apenas os dois primeiros termos [16] se as condições referidas se verificarem. Substituindo (C.2) em (C.1) e efectuando alguns cálculos [17], obtêm-se expressões aproximadas para os campos (eléctrico ou magnético) e as equações características (para modos TE ou TM):

$$k_o \int_0^{x_l} \sqrt{n^2(x) - n_e^2}\, dx = m\pi + \frac{\pi}{4} + arctg\left[\rho \sqrt{\frac{n_e^2 - n_c^2}{n_s^2 - n_e^2}}\right] \qquad (C.3)$$

onde m é a ordem do modo, n_e, n_s e n_c são os índices de refracção efectivo, na superfície do guia e do superstrato, respectivamente, $\rho=1$ para modos TE e $\rho=(n_s/n_c)^2$ para modos TM.

Através da medição dos ângulos para os quais há acoplamento de energia a um modo de propagação de um guia planar, é possível determinar o perfil de índice de refracção na direcção perpendicular à superfície do substrato, utilizando métodos numéricos como, por exemplo, o algoritmo apresentado por White e Heidrich. [18], conhecido como método IWKB (Inverse WKB). Este método consiste em descrever o perfil de índice de refracção n(x) por uma sequência de segmentos de recta:

$$n(x) = n_k + \frac{n_{k-1} - n_k}{x_k - x_{k-1}}(x_k - x) \quad ; \qquad x_{k-1} < x \le x_k \qquad (C.4)$$

onde x_k é o ponto de retorno (que se pretende determinar) do modo com índice efectivo n_k (medido) tal que $n(x_k)=n_k$. Substituindo (C.4) no factor $(n(x)-n_e)$ do integrando da equação característica (C.3), e o valor médio:

$$n(x) = \frac{n_{k-1} + n_k}{2} \quad ; \qquad x_{k-1} < x \le x_k \qquad (C.5)$$

no factor $(n(x)+n_e)$, obtem-se um conjunto de equações recorrentes que permitem determinar o ponto de retorno x_k a partir do ponto x_{k-1} [19]; para calcular x_1 é necessário conhecer o valor do índice à superfície n_0, que é calculado usando o facto deste parâmetro afectar a curvatura do perfil de índice. Calculando, para cada escolha de n_0, a soma das áreas dos triângulos definidos pelos pontos:

$$(x_k, n_k), (x_{k+1}, n_{k+1}), (x_{k+2}, n_{k+2}) \qquad 0 \le k \le M \qquad (C.6)$$

onde M é o número de modos de propagação, procura-se o valor de n_0 que minimiza a área referida, o que equivale a construir o perfil com a menor curvatura possível. Uma forma analítica do ajuste do perfil de índice pode ser obtida escolhendo uma função que minimize o desvio quadrático médio em relação ao conjunto de pontos (x_k, n_k).

O método foi aperfeiçoado em [20], substituindo-se o perfil de índice n(x) pela expressão (C.4) em ambos os factores $(n(x)-n_e)$ e $(n(x)+n_e)$) do primeiro membro da equação característica.

Um outro método foi apresentado por Chiang [21], consistindo na construção de uma função de índice efectivo $N(m) = n(x_k(m))$ através da interpolação dos índices efectivos medidos $n_1, n_2, \ldots, n_M$, usando a fórmula de Gregory-Newton, obtendo-se uma função polinomial de grau M-1. O índice à superfície n_0 é determinado fazendo $x_k=0$ na equação característica (C.3), de onde resulta que deve ser nesse ponto m=-0.75. O índice à superfície será dado, assim, por $n_0=N(m=-0.75)$.

Da amostragem da função N(m) resulta um conjunto de pares de pontos (N_i, x_i), em que x_i são pontos de retorno. Uma vez calculados os valores de x_i o perfil de índice está determinado em pontos discretos: $n(x_i)=N_i$. Para determinar os valores de x_i aproxima-se o perfil de índice por um conjunto de funções em degrau com uma largura dada por x_i-x_{i-1} e uma altura dada pelo valor médio $N_{i\,med}= (N_i+N_{i-1})/2$. O integral da equação característica pode, assim, ser substituido por uma soma finita. Obtem-se um conjunto de equações recursivas que permitem calcular os pontos de retorno x_i, idênticas às utilizadas no método IWKB de White e Heidrich. No entanto, os índices efectivos utilizados nessas equações não são os medidos, mas sim os calculados a partir da função de índice efectivo

N(m). O perfil de índice de refracção assim construido está definido num número de pontos tão grande quanto o número de amostragens feitas à função N(m), enquanto que no método IWKB está definido unicamente num número de pontos igual ao número de modos medidos.

Efectuando amostragens de funções que representam perfis de índice de refracção específicos de certos processos de fabricação, obtem-se conjuntos de pontos que podem ser usados para reconstruir os perfis originais através do método de Chiang. Verifica-se que este método reconstroi bem os perfis de índice do tipo gaussiano, mas origina um valor do índice à superfície menor do que o original, no caso de perfis do tipo "erfc" [22].

Para o caso de guias de onda em vidro fabricados por permuta iónica $K^+ \leftrightarrow Na^+$, Yip et al. [23] desenvolveram um processo de extracção do perfil, assumindo que este tem uma forma gaussiana dada por $n(x_N)=n_b+\Delta n_S \exp(-x_N^2)$, onde $\Delta n_S = n_s - n_b$, $x_N = x/d$, sendo n_b e n_s os índices do substrato e à superfície do guia e $\underline{d}$ a profundidade do perfil. Considerando que a diferença de fase introduzida na reflexão na superfície ar-guia é igual a $-\pi$, para modos TE e TM, a equação característica pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$d = \left(m + \frac{3}{4}\right)\pi \left(k_o \int_0^{x_{Nt}} \sqrt{n^2(x_N) - n_e^2}\, dx_N \right)^{-1} \qquad \text{(C.7)}$$

onde x_{Nt} é o ponto de retorno normalizado. A equação (C.7) contém duas grandezas desconhecidas: n_s e d. Dado um qualquer par de índices efectivos medidos, a diferença dos segundos membros das equações que resultam da substituição dos valores destes índices na equação (C.7) define uma função cujas raízes, em ordem a n_s, podem ser calculadas numericamente. O valor do índice à superfície assim determinado é usado para calcular $\underline{d}$ por substituição em (C.7). Aplicando este procedimento a todos os pares de índices efectivos possíveis de um guia de onda particular, obtem-se um conjunto de valores de n_s e $\underline{d}$ cuja média aritmética determina os valores óptimos para essa amostra. Os autores obtiveram erros absolutos da ordem de 1×10^{-4} entre os índices medidos e os índices previstos pelo perfil extraído. O método foi ainda aplicado, pelos mesmos autores, a um perfil de índice parabólico e, em [24], a perfis exponenciais e "erfc".

Uma técnica iterativa que utiliza conjuntamente os métodos IWKB e WKB foi apresentada em [25]. Tal técnica baseia-se em determinar o perfil de índice de refracção pelo método IWKB a partir dos índices efectivos medidos $n_{i,exp}$, e usar o método WKB para calcular os índices efectivos dos modos $n_{i,out}$ do perfil determinado; dada a natureza aproximada do método WKB, este novo conjunto será diferente do inicial. A diferença entre os índices experimentais e os calculados é usada para gerar um novo conjunto de índices, a ser tratado pelo método IWKB, calculado de acordo com:

$$n_{i+1,in} = n_{i,in} + (n_{i,exp} - n_{i,out}) \qquad \text{(C.8)}$$

O processo é repetido até que o factor de correcção $(n_{i,exp} - n_{i,out})$ se torne tão pequeno quanto o definido. Por outras palavras, o perfil de índice determinado é consistente com os índices medidos e com a equação de onda. Segundo os autores, esta técnica fornece bons resultados para perfis em degrau.

Os métodos de White e Heidrich e de Chiang aplicam-se a guias multimodo; para o caso de guias que suportem apenas um modo foi desenvolvida uma técnica iterativa [26], que permite determinar o perfil de índice através da medição dos índices de refracção a vários comprimentos de onda e da aplicação do método WKB. Nesta técnica assume-se uma forma analítica para o perfil de índice definida por parâmetros ρ_j (em número dependente da forma analítica escolhida). Esses parâmetros podem ser determinados se o número de modos de propagação medidos

for igual ou superior ao número de parâmetros do perfil. A função escolhida para representar o perfil depende da técnica utilizada para fabricar o guia. Sendo $F(\lambda_i,\rho_j)$ a função que se obtem subtraindo o primeiro ao segundo membro da equação característica (C.3), o problema de calcular os parâmetros ρ_j consiste em determinar, utilizando métodos numéricos correntes, os respectivos valores que minimizam simultâneamente as i funções $F_i(\lambda_i,\rho_j)$, em que i é o número de índices efectivos medidos. A técnica foi testada com perfis de índice de refracção exponenciais e gaussianos, utilizando o método WKB para calcular índice efectivo do modo de propagação a dois ou mais comprimentos de onda. Os índices assim calculados permitiram reconstruir os perfis de índice com erros da ordem de ±5% nos parâmetros característicos.

Um outro método de extracção do perfil de índice de guias monomodo fabricados por permuta iónica $K^+ \leftrightarrow Na^+$ foi apresentado em [27], baseado na reconstrução do perfil de uma série completa de guias de onda multimodo possuindo de três a oito modos. A evolução do perfil em função do número de modos suportado permite extrair informação adicional para a reconstrução do perfil de um guia com poucos modos.

A técnica utilizada no trabalho anterior é baseada no método de recuperação do perfil desenvolvido por Tsarev et al [28], método que foi aplicado pelos mesmos autores a guias de onda multimodo fabricados por permuta iónica $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ em [29]. Nesse trabalho os perfis de índice extraídos numericamente foram comparados com os perfis medidos experimentalmente, tendo sido obtidos erros da ordem de ±0.6% na profundidade do perfil e de cerca de 1.1% no índice na superfície. A técnica experimental usada consiste em erodir uma parte da superfície das amostras e, em seguida, medir a respectiva espessura com um microscópio interferométrico (com uma resolução de ±1 nm) e o índice de refracção da superfície por reflectometria, repetindo-se o processo sequencialmente.

O perfil de índice de refracção de guias monomodo pode ser determinado a partir do algoritmo IWKB de White e Heidrich [18] medindo o índice efectivo do modo guiado $n_{ef}(\lambda)$ a quatro ou mais comprimentos de onda e assumindo que a variação de índice na superfície $n_0(\lambda)$ obedece à equação de Sellmeier do material ou, simplesmente, que não depende do comprimento de onda [30]. Nesse trabalho é apresentado um conjunto de equações recorrentes, formalmente análogo ao do método de White e Heidrich, num guia com vários modos num único comprimento de onda, que permite determinar os pontos de retorno do modo nos vários comprimentos de onda a partir do valor dos índices efectivos medidos $n_{ef}(\lambda)$ e de $n_0(\lambda)$. Assume-se que a variação de índice na superfície não depende do comprimento de onda, podendo ser determinado por minimização da curvatura do perfil, tal como no método de White e Heidrich.

As técnicas de recuperação de perfil de índice baseadas no método WKB, em conjunto com a medição das constantes de propagação dos modos por acoplamento por prisma, permitem uma caracterização expedita de guias de onda planares. O método do acoplamento por prisma pode ser aplicado a uma variedade de tipos de guias de onda, sendo a sua implementação experimental bastante simples; as técnicas de recuperação referidas são representadas, em geral, por algoritmos simples e os programas de computador neles baseados podem ser implementados em computadores pessoais, sem problemas de tempo de cálculo. A desvantagem principal deste processo de caracterização reside no facto de ser conveniente que os guias analisados possuam vários modos de propagação sendo necessário, em alternativa, medir os índices efectivos a vários comprimentos de onda.

ii) Outros métodos

Os métodos indicados anteriormente aplicam-se a guias de onda planares que possuam, geralmente, um perfil de índice monotonamente decrescente a partir da superfície. Os métodos baseados na análise do perfil de intensidade do modo guiado não possuem estas limitações. Desenvolvidos inicialmente para a determinação do

perfil de índice de refracção de fibras ópticas monomodo [31, 32], foram também aplicados a guias de onda em canal [33].

Considere-se um guia de onda em canal confinado nas direcções x e y e de dimensão infinita na direcção de propagação z, caracterizado por um perfil de índice de refracção n(x,y) constante ao longo de z. Assumindo, como anteriormente, que n(x,y) não varia muito em distâncias da ordem do comprimento de onda, a equação de onda pode ser aproximada para campos harmónicos $\psi(x,y,z,t) = A(x,y)\, e^{i(\beta z - \omega t)}$, pela equação escalar:

$$\nabla_T^2 A(x,y) + \left[k_o^2 n^2(x,y) - \beta^2\right] A(x,y) = 0 \qquad \text{(C.9)}$$

onde A(x,y) representa a variação da amplitude do campo nas coordenadas transversais, $k_o = 2\pi/\lambda_0$, β é a constante de propagação do modo e λ_0 é o comprimento de onda no vácuo. Sendo pequena a variação de índice do guia, $\Delta n(x,y)$, a seguinte aproximação é válida:

$$n^2(x,y) \approx n_s^2 + 2n_s \Delta n(x,y) \qquad \text{(C.10)}$$

onde n_s é o índice do substrato. Substituindo a equação anterior na equação de onda, obtem-se a seguinte expressão, que permite calcular $\Delta n(x,y)$ [34, 35]:

$$\Delta n(x,y) = \frac{\beta^2}{2k_o^2 n_s} - \frac{n_s}{2} - \frac{1}{2n_s k_o^2} \frac{\nabla_T^2 A(x,y)}{A(x,y)} \qquad \text{(C.11)}$$

onde a constante de propagação β deve ser medida por um outro processo, por exemplo por acoplamento por prisma [36] ou utilizando um interferómetro de Mach-Zehnder [37]. Considerando que o índice efectivo $n_e = \beta/k_0$ é aproximadamente igual ao índice do substrato, a equação anterior pode ser simplificada [38]:

$$\Delta n(x,y) = -\frac{1}{2n_s k_o^2} \frac{\nabla_T^2 A(x,y)}{A(x,y)} \qquad \text{(C.12)}$$

O factor $\dfrac{\nabla_T^2 A(x,y)}{A(x,y)}$ é calculado por aproximação em diferenças finitas ao perfil de intensidade do modo fundamental, I(x,y), medido com um sistema de aquisição de imagem calibrado:

$$\frac{\nabla_T^2 A(x,y)}{A(x,y)} = \frac{A_{i+1,j} - 2A_{i,j} + A_{i-1,j}}{(\delta x)^2 A_{i,j}} + \frac{A_{i,j+1} - 2A_{i,j} + A_{i,j-1}}{(\delta y)^2 A_{i,j}} \qquad \text{(C.13)}$$

onde $A(x,y) = A_{i,j} = \sqrt{I(x,y)}$ e δx e δy são as distâncias horizontal e vertical entre os pontos medidos.

Sendo o perfil de índice calculado a partir da segunda derivada do perfil do campo, uma operação que amplifica o ruído inerente à medição, o perfil de índice determinado por este processo depende da qualidade dos dados experimentais [39]. Note-se que nas regiões onde a intensidade medida I(x,y) é pequena, a relação sinal/ruído de $\Delta n(x,y)$ é baixa, sendo necessário minimizar todas as fontes de ruído no processo de medição e tratar previamente os dados experimentais, com auxílio de técnicas numéricas de filtragem de ruído [40]. Note-se ainda que a intensidade medida deve ser estritamente proveniente do modo guiado, e que a equação de onda escalar não é válida em regiões com grande contraste de índice como na superfície de separação ar-guia. Para eliminar efeitos de uniformidade espacial da sensibilidade do fotodetector, é usual efectuar medições em diferentes posições da respectiva área sensível e calcular a média [41]. O ruído de uma medida pode ser diminuido através da aplicação de

filtros passa-baixo (como, por exemplo, um filtro gaussiano) à transformada de Fourier do campo [35]. Em [38] foi usado um filtro digital baseado num esquema de Butterworth de terceira ordem.

O método, apesar de ser utilizado em guias em canal, foi aplicado a guias planares em $LiNbO_3$ fabricados por difusão de titânio [42], aproximando o perfil de índice por uma função gaussiana. Substituindo este perfil na equação de onda (C.1) obtem-se uma equação diferencial formalmente idêntica à equação de um oscilador harmónico quântico. A solução geral dessa equação pode ser expressa como uma soma de produtos de uma função gaussiana por polinómios de Hermite, obtendo-se, assim, uma expressão para o campo eléctrico em função dos parâmetros que definem o perfil de índice. Estes parâmetros são finalmente calculados a partir do ajuste à raiz quadrada do perfil de intensidade medido e da medida do índice efectivo do guia. Usando este método, os autores determinaram coeficientes de difusão de Ti em $LiNbO_3$ comparáveis aos determinados por outros métodos, não referindo o recurso a técnicas de filtragem de ruído.

Um outro método de medição do perfil de índice de refracção de fibras ópticas, baseado na análise de radiação refractada [43], foi adaptado a guias de onda planares e em canal. O método consiste em focar um feixe laser na face do guia perpendicular à direcção de propagação e em medir a intensidade da radiação refractada com um detector (anular, no caso de fibras ópticas) em função da posição transversal do foco [44], obtendo-se, assim, o perfil de índice. A resolução espacial da medição está limitada pelo sistema óptico usado e pelo sistema mecânico responsável pelo posicionamento do foco, citando-se na literatura valores da ordem de décimo de micrometro [45]. Considera-se que a relação entre a intensidade detectada e o índice de refracção é linear [44], determinando-se a recta de ajuste a partir da medição da intensidade quando a radiação é refractada por dois materiais com índices conhecidos, tipicamente o substrato e o líquido de adaptação de índices usado na experiência. No caso de guias em $LiNbO_3$ o índice do líquido de adaptação deve ser elevado; líquidos com corrosividade e toxicidade aceitáveis possuem índice da ordem de 1.8, pelo que seria necessário recorrer a objectivas de microscópio com uma abertura numérica de 1.35, que não existem. Por esse motivo, foi desenvolvida uma nova configuração deste método [46, 47], que consiste na medição da radiação não guiada que sai pela extremidade do guia oposta aquela em que é focado o feixe.

O processo de determinação do perfil de índice de refracção baseado na medição da diferença de reflectividades entre o substrato e o guia pode ser aplicado a guias planares e em canal, enterrados ou não [48], com perfil de índice gradual ou em degrau. O método consiste em focar um feixe laser nas regiões do guia e do substrato e medir a intensidade da radiação reflectida em função da posição do foco. Calcula-se, assim, a diferença de índices de refracção entre vários pontos do guia e o substrato a partir da medição da variação espacial correspondente da reflectividade. Para aumentar a resolução espacial as amostras podem ser previamente polidas em rampa, de modo a que o ângulo desta com a superfície do substrato seja pequeno (tipicamente 1°) [49], ampliando a profundidade do guia duas ordens de grandeza. Consegue-se, assim, resolução espacial inferior a um décimo de micrometro e resolução em índice de refracção da ordem de 10^{-4} [50].

Foram, ainda, descritos métodos interferométricos que utilizam microscópios de interferência [43, 51] ou interferómetros na configuração de Lloyd [52, 53].

Outras técnicas de recuperação do perfil de índice podem ser encontradas em [54, 55, 56, 57]; nesta última referência apresenta-se uma curta revisão do assunto, bem como uma lista de alguns dos mais importantes trabalhos publicados.

Alguns destes métodos permitem determinar o perfil de índice de refracção de guias em canal monomodo, requerendo, no entanto, a pré-preparação das amostras, a implementação e alinhamento de bancadas ópticas relativamente complexas e equipamento de aquisição e processamento de sinal mais sofisticado que o exigido pelo

método IWKB, usado em guias planares.

Referências

1 Yariv A., Yeh P., "Optical Waves in Crystals", John Wiley, 1984.

2 Conwell E.M., "Modes in optical waveguides formed by diffusion", Appl. Phys. Lett., **23**, 328 (1973)

3 Chen T.R., Yang Z.L., "Modes of planar waveguides with Fermi index profile", Appl. Opt., **24**, 2809 (1985).

4 Nikolov Z., Pantchev B., "Application of wave theory for two types of planar diffused optical waveguide profiles", IEEE J. Quantum Electron., **28**, 658 (1992).

5 Schweig E., Bridges W.B., "Computer analysis of dielectric waveguides: a finite difference method", IEEE Trans. Micro. Theo. Tech., **32**, 531 (1984).

6 Saad S.M., "Review of numerical methods for the analysis of arbitrarily shaped microwave and optical dielectric waveguides", IEEE Trans. Micro. Theo. Tech., **33**, 894 (1985).

7 Henry C.H., Verbeek B.H., "Solution of the scalar wave equation for arbitrarily shaped dielectric waveguides by two dimensional Fourier analysis", J. Ligh. Tech., **7**, 308 (1989).

8 Nakayama T., Takano M., Yakubo K., "Numerical method for the analysis of optical waveguides", Opt. Lett., **17**, 326 (1992).

9 Ramaswamy V., Lagu R.K., "Numerical field solution for an arbitrary asymmetrical graded index planar waveguide", J. Ligh. Tech., **1**, 408 (1983).

10 Nishihara H., Haruna M., Suhara T., "Optical Integrated Circuits", McGraw-Hill, 1989.

11 Marcuse D., "TE modes of graded index slab waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **9**, 1000 (1973).

12 Conwell E., "Optical waveguiding in graded index layers", Appl. Phys. Lett., **25**, 40 (1974).

13 Hocker G.H., Burns W.K., "Modes in diffused optical waveguides of arbitrary index profile", IEEE J. Quantum Electron., **11**, 270 (1975).

14 Srivastava R., Kao C.K., Ramaswamy R.V., "WKB analysis of planar surface waveguides with truncated index profiles", J. Ligh. Tech., **5**, 1605 (1987).

15 Kim C.M., Ramaswamy R.V., "WKB analysis of asymmetric directional couplers and its application to optical switches", J. Ligh. Tech., **6**, 1109 (1988).

16 Hartog A.H., Adams M.J., "On the accuracy of the WKB approximation in optical dielectric waveguides", Opt. Quantum Electron, **9**, 223 (1977).

17 Andrade M.A.P.M., "Modelização Computacional de Dispositivos Ópticos Integrados", Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 1995.

18 White J.M., Heidrich P.F., "Optical waveguide refractive index profiles determined from measurements of mode indices: a simple analysis", Appl. Opt., **15**, 151 (1976).

19 Finak J., Jerominek H., Opilski Z., Wojtala K., "Planar diffusion glass waveguides obtained by immersing in molten KNO_3", Optica Applicata, **12**, 11 (1982).

20 Mathey P., Jullien P., "Numerical analysis of a WKB inverse method in view of index profile reconstruction in diffused waveguides", Opt. Comm., **122**, 127 (1996).

21 Chiang K.S., "Construction of refractive index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes", J. Ligh. Tech., **3**, 385 (1985).

22 Gonnela F., Quaranta A., "On de recovery of refractive index profiles of ion exchanged glass waveguides", Pure Appl. Opt., **2**, 405 (1993).

23 Yip G.L., Albert J., "Characterization of planar optical waveguides by K^+ ion exchange in BK7 glass", Opt. Lett., **10**, 151 (1985).

24 Gortych J.E., Hall D.G., "Fabrication of planar optical waveguides by K^+ ion exchange in glass ", Opt. Lett., **11**, 100 (1986).

25 Oven R., Batchelor S., Ashworth D.G., Gelder D., Bradshaw J.M., "Iterative refinement technique for reconstructing refractive index profiles from mode indices", Electron. Lett., **31**, 229 (1995).

26 Kaul A.N., Thyagarajan K., "Inverse WKB method for refractive index profile estimation of monomode graded index planar optical waveguides" Opt. Comm., **48**, 313 (1984).

27 Pantchev B., Nikolov Z., "Method of refractive index profile reconstruction from effective index of planar

optical monomode waveguides: application to potassium ion exchanged waveguides", IEEE J. Quantum Electron., **29**, 154 (1993).

28 Kolosovskii E.A., Petrov D.V., Tsarev A.V., "Numerical method for the reconstruction of the refractive index profile of diffused waveguides", Sov. J. Quantum Electron., **11**, 1560 (1981).

29 Pantchev B., Nikolov Z., "Characterization of refractive index profiles in silver sodium ion exchanged glass waveguides for homogeneous refracting waveguides structures", IEEE J. Quantum Electron., **29**, 2459 (1993).

30 Shi L.P., Pum E.Y.B., Chung P.S., "Extended IWKB method for determination of the refractive index profile in optical waveguides", Opt. Lett., **20**, 1622 (1995).

31 Coppa G., Vita P., Rossi U., "A simple technique for the measurement of the refractive index profile in monomode fibres", International Conference on Integrated Optics and Optical Fiber Communication, 38, Tokyo, Japão, 1983.

32 Coppa G., Vita P., Potenza M., "Two dimensional index distribution determination from near field measurements in single mode fibres", Electron. Lett., **22**, 1038 (1986).

33 Puscas N.N., Grobnic D.M., Popescu I.M., Guidi M., Scarano D., Perrone G., Montrosset I., "Characterization of Er^{3+} doped Ti:$LiNbO_3$ waveguides: losses, absorption spectra and near field measurements", Opt. Eng., **35**, 1311 (1996).

34 McCaughan L., Bergmann E.E., "Index distribution of optical waveguides from their mode profiles", J. Ligh. Tech., **1**, 241 (1983).

35 Brooks D., Ruschin S., "Improved near field methods for refractive index measurements of optical waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **8**, 254 (1996).

36 Sjoberg A., Arvidsson G., Lipovskii A.A., "Characterization of waveguides fabricated by titanium diffusion in magnesium doped lithium niobate", J. Opt. Soc. Am. B, **5**, 285 (1988).

37 Hussel C.P., Srivastava R., Ramaswamy R.V., "A novel technique for measurement of the mode indexes of channel waveguides", IEEE Photon. Tech. Lett., **2**, 493 (1990).

38 Mansour I., Caccavale F., "An improved procedure to calculate the refractive index profile from the measured near field intensity", J. Ligh. Tech., **14**, 423 (1996).

39 Helms J., Schmidtchen J., Schuppert B., Petermann K., "Error analysis for refractive index profile determination from near field measurements", J. Ligh. Tech., **8**, 625 (1990).

40 Soldano L.B., Pozzi F., Bernardi C., "Near field distribution in integrated waveguides: some critical aspects in its measurement and interpretation", Reunião COST 240, Holanda, 1995.

41 Morishita K., "Index profiling of three dimensional optical waveguides by the propagation mode near field method", J. Ligh. Tech., **4**, 1120 (1986).

42 Alippi A., Petri A., Rafaelli G., Verona E., "Refractive index profile determination in a planar optical waveguide", Pure Appl. Opt., **3**, 615 (1994).

43 Raine K.W., Baines J.G.N., Putland D.E., "Refractive index profiling - state of the art", J. Ligh. Tech., **7**, 1162 (1989).

44 Goring R., Possner T., "Optimization of integrated optic components by refractive index profile measurements", EFOC 92, 396, Paris, França, 1992.

45 Gisin N., Pellaux J.P., Stamp P., Hori N., Masuyama M., "Alternative configuration for refracted near field measurements of refractive index on glass integrated optics waveguides", Appl. Opt., **31**, 7108 (1992).

46 Gisin N., Groebli B., Passy R., "The refracted near field technique for refractive index profiling of $LiNbO_3$ waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '93), Neuchatel, Suiça, 1993.

47 Gisin N., Passy R., Stamp P.,Nagano S., "New configuration for nondestructive measurements of refractive index profiles of $LiNbO_3$ waveguides", Appl. Opt., **33**, 1726 (1994).

48 Lilienhof H.J., Heidemann K.F., Ritter D., Voges E., "Index profiles of multimode optical strip waveguides by field enhanced ion exchange in glasses", Opt. Comm., **35**, 49 (1980).

49 Neyer A., "Direct measurement of refractive index profiles of Ti:$LiNbO_3$ slab waveguides", European Conference on Integrated Optics (ECIO '85), Berlin, RFA, 1985.

50 Steffen J., Neyer A., Voges E., Hecking N., "Refractive index profile measurement techniques by reflectivity profiling: vidicon imaging, beam scanning and sample scanning.", Appl. Opt., **29**, 4468 (1990).

51 Betts R.A., Lui F., Whitbread T.W., "Nondestructive two dimensional refractive index profiling of integrated optical waveguides by an interferometric method", Appl. Opt., **30**, 1384 (1991).

52 Fazio E., Ramadan W.A., Bertolotti M., Righini G.C., "Direct measurement of birefringence in ion exchanged planar waveguides", Opt. Lett., **21**, 1238 (1996).

53 Allman B.E., Klein A.G., Nugent K.A. Opat G.I., "Refractive index profile determinations by using Lloyd's mirage", Appl. Opt., **33**, 1806 (1994).

54 Chandler P.J., Lama F.L., "A new approach to the determination of planar waveguide profiles by means of a non stationary mode index calculation", Optica Acta, **33**, 127 (1986).

55 Hertel P., Menzler H.P., "Improved inverse WKB procedure to reconstruct refractive index profiles of dielectric planar waveguides", Appl. Phys. B, **44**, 75 (1987).

56 Shiozawa T., Miyamoto H., Ohta H., Yamaguchi M., Oki T., "Determination of two dimensional optical waveguide optical index distribution function parameters from effective indexes", J. Ligh. Tech., **8**, 385 (1990).

57 Chen B.X., Hamanaka H., Iwamura K., "Recovery of refractive index profiles of planar graded index waveguides from measured mode indices: an iteration method", J. Opt. Soc. Am. A, **9**, 1301 (1992).

D

Resultados experimentais da caracterização de guias de onda planares em $LiNbO_3$

Símbolos utilizados

DQM	Desvio Quadrático Médio
MWH	Método de White e Heidrich
ΔN_{Sup}	Aumento de índice de refracção à superfície
d	Profundidade do perfil de índice de refracção
n_{sub}	Índice de refracção do substrato
a	Número inteiro

$$n(x) = n_{sub} + \Delta N_{Sup} \exp\left(-\left(\frac{x}{d}\right)^{a}\right) \tag{D.1}$$

$$n(x) = n_{sub} + \Delta N_{Sup} \exp\left(-\frac{x^2}{d^2}\right) \tag{D.2}$$

$$n(x) = n_{sub} + \Delta N_{Sup} erfc\left(-\frac{x}{d}\right) \tag{D.3}$$

Ácido benzoico puro

		"x-cut"						"z-cut"					
a →		5	10	15	**20**	25	30	5	10	15	**20**	25	30
T (°C)	t (h)	DQM (x10^{-3})						DQM (x10^{-3})					
	5	10.9	10.3	9.8	**9.7**	9.8	10.1	-----	-----	-----	-----	-----	-----
200	6	9.4	8.7	8.2	**6.9**	8.0	8.3	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	9	-----	-----	-----	-----	-----	-----	8.6	7.1	5.6	**4.9**	5.2	6.1
	4	6.6	4.9	4.3	**4.4**	5.6	6.4	-----	-----	-----	-----	-----	-----
210	5	10.0	8.5	7.2	**6.6**	6.5	6.9	10.1	9.7	8.5	**7.0**	8.2	9.3
	6	-----	-----	-----	-----	-----	-----	8.9	7.5	6.9	**5.1**	5.2	6.7
	2.5	9.4	7.2	5.6	**4.2**	4.2	6.2	-----	-----	-----	-----	-----	-----
220	4	8.1	5.3	3.3	**1.4**	1.7	2.2	9.3	7.3	5.7	**5.1**	5.2	5.8
	5	7.8	5.5	3.7	**2.9**	3.1	3.3	7.9	6.9	7.3	**6.8**	7.7	8.1

Tabela D.1: DQM do ajuste de funções gaussianas generalizadas com a forma de (D.1) (para vários valores de a.), ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente), de guias de onda planares fabricados por permuta de protões em ácido benzoico puro.

Ácido benzoico puro

		"x-cut"			"z-cut"		
T (°C)	t (h)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-3}$)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-3}$)
	4	0.117	1.49	16.4	-----	-----	-----
	5	0.128	1.65	9.7	0.140	1.19	22.8
200	6	0.128	1.79	6.9	0.137	1.29	16.1
	7	-----	-----	-----	0.140	1.37	12.7
	9	-----	-----	-----	0.136	1.61	4.9
	2.5	0.124	1.49	15.1	-----	-----	-----
210	4	0.126	1.84	4.4	0.131	1.29	13.5
	5	0.128	2.05	6.6	0.132	1.53	7.0
	6	-----	-----	-----	0.131	1.65	5.1
	2.5	0.123	1.69	4.2	0.123	1.36	20.5
220	4	0.125	2.17	1.7	0.130	1.66	5.1
	5	0.128	2.52	2.9	0.129	1.82	6.8

Tabela D.2: Parâmetros de ajuste de funções gaussianas generalizadas com a forma de (D.1) e a = 20 ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente), de guias de onda planares fabricados por permuta de protões em ácido benzoico puro.

Permuta de protões seguida de tratamento térmico

		"x-cut"			"z-cut"		
T (°C)	t (h)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-3}$)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-3}$)
	4	-----	-----	-----	0.0970	2.10	3.0
	6	-----	-----	-----	0.0729	2.64	2.8
	9	-----	-----	-----	0.0779	3.35	2.0
	16	-----	-----	-----	0.0501	4.33	1.6
350	24	0.0887	3.34	6.5	0.0325	5.69	0.7
	28	0.0831	3.47	5.9	-----	-----	-----
	36	0.0765	3.72	6.4	-----	-----	-----
	48	0.0572	4.76	5.2	-----	-----	-----
	0.5	-----	-----	-----	0.1007	2.58	4.2
	1	-----	-----	-----	0.0788	3.19	2.6
	2	0.0881	3.46	4.5	0.0462	4.61	1.2
400	3	-----	-----	-----	0.0319	5.88	1.3
	4	0.0616	4.36	3.5	-----	-----	-----
	6	0.0467	5.87	1.8	-----	-----	-----
	0.33	-----	-----	-----	0.0474	4.34	1.0
	0.5	0.0695	4.36	1.7	-----	-----	-----
450	0.66	-----	-----	-----	0.0292	6.36	0.8
	1	0.0463	6.19	1.0	0.0181	8.01	0.3
	1.5	0.0352	8.21	0.9	-----	-----	-----

Tabela D.3: Parâmetros de ajuste de funções gaussianas com a forma de (D.2) ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente), de guias de onda planares fabricados por permuta de protões em ácido benzoico puro seguida de tratamento térmico.

Projecto de guias em canal fabricados por permuta de protões

	w (μm)	N_{ef} (MIE)	N_{ef} (DF)	Observado
G1C	1	2.2025	2.2038	Em corte
	2	2.2039	2.2053	1 modo
	3	2.2048	2.2071	1 modo
	4	2.2039; 2.2059	2.2080	1 modo
	5	2.2047; 2.2064	2.2041; 2.2084	1 modo
	6	2.2023; 2.2051; 2.2068	2.2052; 2.2088	2 modos
G2C	7	2.2039	2.2064	Em corte
	8	2.2045	2.2067	1 modo
	9	2.2049	2.2068	1 modo
	10	2.2025; 2.2051	2.2068	1 modo
G3C	1	2.2038	2.2043	Em corte
	2	2.2047	2.2068	1 modo
	3	2.2068	2.2091	1 modo
	4	2.2090	2.2109	2 modos

w - largura da máscara para operação monomodo; N_{ef} - índice efectivo calculado;
DF - diferenças finitas; MIE - método dos índices efectivos

Tabela D.4: Características previstas e medidas a 633 nm, para três guias em canal fabricados em substrato "z-cut" por permuta em ácido puro seguida de tratamento térmico.

Difusão de Ti (100 nm, modos TE)

			"Erfc"			Gaussiana		
	T (C°)	t (h)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-4}$)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM ($x10^{-4}$)
"x-cut"	1050	20	0.0188	7.02	3.3	0.0178	4.45	2.0
		28	0.0172	7.44	3.1	0.0162	4.99	1.7
		34	0.0172	8.54	3.2	0.0145	5.72	1.8
		40	0.0134	8.82	2.0	0.0126	5.99	1.4
	1100	12	0.0158	7.20	3.9	0.0149	4.71	2.2
		14	0.0154	7.47	1.8	0.0144	5.03	1.9
		16	0.0139	7.99	2.5	0.0135	5.38	1.5
		18	0.0137	8.34	2.3	0.0128	5.60	1.3
		20	0.0139	8.50	2.8	0.0120	5.93	1.4
		22	0.0117	10.03	1.9	0.0109	6.39	1.4
	1150	10	0.0123	7.99	2.7	0.0116	5.54	1.7
		12	0.0118	9.14	1.6	0.0109	6.22	1.5
		14	0.0112	10.25	2.4	0.0105	6.85	1.2
		16	0.0094	10.55	1.9	0.0095	6.98	1.2
		18	0.0096	11.84	2.5	0.0090	7.48	1.6
		20	0.0087	11.10	2.4	0.0082	7.82	1.3
"z-cut"	1050	20	0.0088	9.88	1.9	0.0083	6.68	1.1
		28	0.0082	12.56	2.0	0.0077	8.28	1.0
		34	0.0076	13.59	2.5	0.0071	9.06	2.1
		40	0.0074	13.72	1.7	0.0068	9.48	1.5
	1100	12	0.0078	11.36	1.6	0.0073	7.68	1.0
		14	0.0073	13.75	2.2	0.0069	8.40	1.2
		16	0.0066	12.72	2.2	0.0068	8.73	1.5
		18	0.0068	14.09	1.8	0.0063	9.45	1.0
		20	0.0064	14.01	2.0	0.0060	9.62	1.4
		22	0.0060	14.73	1.5	0.0056	10.12	1.1
	1150	10	0.0064	14.72	2.0	0.0060	9.90	1.2
		12	0.0061	16.79	1.8	0.0057	11.24	1.0
		14	0.064	17.86	1.6	0.0054	12.16	0.9
		16	0.0045	21.36	2.2	0.0054	12.91	1.6
		18	0.0059	20.45	1.4	0.0052	13.74	0.9
		20	0.0053	18.72	1.6	0.0049	14.23	1.5

Tabela D.5: Parâmetros de ajuste de funções "erfc" com a forma de (D.3) e de funções gaussianas com a forma de (D.2) ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente para a polarização **TE**), de guias de onda planares fabricados por difusão de um filme de Ti com a espessura inicial de 100 nm.

Difusão de Ti (100 nm, modos TM)

			"Erfc"			Gaussiana		
	T (C°)	t (h)	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM (x10^{-4})	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM (x10^{-4})
		20	0.0098	8.34	2.0	0.0092	5.64	1.5
	1050	28	0.0092	10.06	1.9	0.0086	6.80	1.1
		34	0.0093	10.66	1.8	0.0082	7.22	1.4
		40	0.0081	11.75	1.9	0.0075	7.90	1.4
		12	0.0086	9.70	2.1	0.0081	6.47	1.2
		14	0.0085	10.65	1.7	0.0079	7.15	1.1
"x-cut"	1100	16	0.0085	11.07	1.8	0.0079	7.47	1.4
		18	0.0081	11.05	1.9	0.0076	7.71	1.0
		20	0.0080	12.45	2.0	0.0074	8.41	1.5
		22	0.0070	13.0	2.3	0.0071	8.66	1.3
		10	0.0072	11.96	2.0	0.0068	8.06	1.0
		12	0.0072	13.20	2.0	0.0067	8.99	1.0
	1150	14	0.0073	13.54	1.7	0.0065	9.44	0.9
		16	0.0065	15.32	1.5	0.0063	10.22	0.8
		18	0.0067	16.74	2.2	0.0061	11.51	1.1
		20	0.0061	21.29	2.8	0.0059	12.10	1.9
		20	0.0141	7.92	1.5	0.0155	5.28	2.2
	1050	28	0.0170	8.96	1.2	0.0140	6.12	4.0
		34	0.0140	10.36	1.8	0.0130	6.92	1.7
		40	0.0125	11.80	1.7	0.0116	7.75	1.5
		12	0.0136	8.90	2.0	0.0126	6.10	2.0
		14	0.0131	10.28	2.1	0.0122	6.80	1.5
"z-cut"	1100	16	0.0111	10.77	1.5	0.0117	7.11	1.4
		18	0.0110	11.25	1.2	0.0115	7.45	1.6
		20	0.0120	12.56	2.1	0.0101	8.11	1.3
		22	0.0100	12.34	1.1	0.0092	8.39	1.3
		10	0.0098	10.89	1.6	0.0091	7.53	1.1
		12	0.0074	12.70	1.2	0.0085	8.47	1.6
	1150	14	0.0096	14.40	2.0	0.0079	9.26	1.3
		16	0.0071	15.03	1.6	0.0074	9.78	2.1
		18	0.0081	14.77	1.0	0.0071	10.21	1.3
		20	0.0070	16.90	0.7	0.0064	11.12	1.4

Tabela D.6: Parâmetros de ajuste de funções "erfc" com a forma de (D.3) e de funções gaussianas com a forma de (D.2) ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente para a polarização **TM**), de guias de onda planares fabricados por difusão de um filme de Ti com a espessura inicial de 100 nm.

Difusão de Ti (50 e 75 nm)

			"Erfc"			Gaussiana		
			ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM (x10^{-4})	ΔN_{Sup}	d (μm)	DQM (x10^{-4})
	TE	"x-cut"	0.0061	7.55	1.1	0.0062	5.02	0.7
50 nm		"z-cut"	0.0050	12.14	1.3	0.0047	8.11	0.8
	TM	"x-cut"	0.0059	10.58	1.1	0.0055	7.14	1.0
		"z-cut"	0.0054	12.72	0.3	0.0047	8.50	1.3
	TE	"x-cut"	0.0110	7.77	2.0	0.0101	5.23	1.3
75 nm		"z-cut"	0.0062	14.18	1.4	0.0050	9.45	0.8
	TM	"x-cut"	0.0074	11.31	1.6	0.0070	7.60	1.0
		"z-cut"	0.0095	11.17	0.9	0.0085	7.35	1.4

Tabela D.7: Parâmetros de ajuste de funções "erfc" com a forma de (D.3) e de funções gaussianas com a forma de (D.2) ao perfil de índice de refracção (reconstruido pelo MWH a partir dos índices efectivos modais determinados experimentalmente para as polarizações **TE e TM**), de guias de onda planares fabricados por difusão de um filme de Ti com a espessura inicial de 50 ou 75 nm, durante 20 h a 1100 °C.