



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SANDRA JOHANA MENDOZA CARREÑO

LASER ALEATÓRIO, CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA E AUTO-
CONVERSÃO DE FREQUÊNCIA EM NANOCRISTAIS DE $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.0-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$

RECIFE

2016

SANDRA JOHANA MENDOZA CARREÑO

**LASER ALEATÓRIO, CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA E
AUTO-CONVERSÃO DE FREQUÊNCIA EM NANOCRISTAIS DE $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.0-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Universidade Federal de Pernambuco

**Recife
2016**

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

- M539I Mendoza Carreño, Sandra Johana.
Laser aleatório, conversão ascendente de frequência e auto-conversão de frequência em nanocristais de $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.0-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ / Sandra Johana Mendoza Carreño. – 2016.
123f.: fig., tab.
- Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2016.
Inclui referências
1. Laser aleatório . 2. Auto-conversão de frequência . 3. Nanocristais Araújo, Cid Bartolomeu (Orientador). II. Título.
- 535.5 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-57

SANDRA JOHANA MENDOZA CARREÑO

**LASER ALEATÓRIO, CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA E
AUTO-CONVERSÃO DE FREQUÊNCIA EM NANOCRISTAIS DE $\text{Nd}_x\text{Y}_{1.0-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Física.

Aprovada em: 18/08/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Anderson Stevens Leônidas Gomes
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Lauro June Queiroz Maia
Examinador Externo
Universidade Federal de Goiás

DEDICATORIA

A Deus pela vida e a oportunidade de lograr mais uma meta.

Aos meus pais Alberto e Dominga, e aos meus irmãos Alberto, Wilson, Juan Carlos, Mary e Diana Carolina que dignamente me apresentaram à importância da família e ao caminho da honestidade, persistência e tolerância às adversidades.

A meu Esposo Márcio pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, muito comuns para quem tenta trilhar novos caminhos.

Sem você nenhuma conquista valeria a pena.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Cid B. de Araujo pelos seus ensinamentos, paciência e por ter acreditado na minha capacidade como pesquisadora.

Ao André Moura pela sua dedicação, ensinamentos, orientação, apoio e por acreditar em mim, por me mostrar o caminho da ciência e ser um exemplo para mim, muito grata.

Aos companheiros de laboratório de OPNL ao Felipe, Andrea, Oscar, Anderson, Manoel, Albert, Gemima, Rudson, pelos diálogos informais que contribuíam de alguma forma para este trabalho.

Aos amigos Hugo, Pedro, Vladimir, Diana, Gustavo e Lesli, pela dedicação, carinho, incentivo e oportunidade de convívio.

A realização de um projeto de pesquisa como este só foi possível com o apoio de vários colaboradores. A CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida e aos brasileiros que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento de este trabalho.

RESUMO

Este trabalho foi dedicado ao estudo dos lasers aleatórios, conversão ascendente de frequência, e a resposta não linear de segunda ordem em nanocristais de borato de alumínio contendo ítrio e neodímio. Serão discutidos temas como espalhamento da luz por nanopartículas, intensidade de retroespalhamento, ganho em meios desordenados, as transições energéticas entre os íons de neodímio, o segundo harmônico do feixe de excitação e do feixe de emissão, a soma de frequências, tempo de vida dos níveis de energia do neodímio, correlacionando as emissões características obtidas nos experimentos com a teoria de conversão ascendente de frequência assistida por um fóton para três transições permitidas no íon de neodímio. Quanto aos resultados serão apresentados (1) a primeira observação de laser aleatório em nanocristais de borato de alumínio com ítrio e neodímio, $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$, na temperatura ambiente, através da análise do comportamento da emissão espectral e temporal oriunda da transição $4F_{3/2} \rightarrow 4F_{11/2}$ em torno de $1.06 \mu m$ (2) observação da resposta não linear de segunda ordem, para diferentes concentrações de neodímio; (3) a conversão ascendente de frequência para NdAB ($NdAl_3(BO_3)_4$) associada a quatro diferentes transições ópticas. Os resultados apresentaram outra forma de analisar a cinética temporal da emissão do laser aleatório, permitindo uma separação da fração de emissão estimulada e espontânea e a comparação desse resultado com o estreitamento da largura de linha, típico de lasers aleatórios. Além disso, é apresentada uma análise da resposta da não linearidade de segunda ordem das amostras e a conversão ascendente de frequências assistida por um fóton com relação à dependência da temperatura e os tempos de vida dos níveis do Nd^{3+} nas várias amostras estudadas.

Palavras chaves

Laser aleatório. Inversão de população. Segundo harmônico. Soma de frequências. Tempo de emissão. Conversão ascendente de frequência.

ABSTRACT

This work was dedicated to the study of random lasers, frequency up conversion, and nonlinear response of second order in nanocrystals of aluminum borate containing yttrium and neodymium. We discuss topics such as light scattering by nanoparticles, backscattering intensity gain in disordered media, energy transitions between energy levels of the neodymium ions, the second harmonic of the excitation beam and the beam emission, sum frequency, lifetime between two energy levels of neodymium, correlating features emissions obtained in experiments with up conversion theory often assisted by a photon to three transitions allowed in the neodymium ion. The main results presented are: (1) the first observation of random laser in nanocrystals of yttrium aluminum borate and neodymium, $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$, at room temperature, by analyzing the behavior of the spectral and temporal signals associated to the transition $4F_{3/2} \rightarrow 4F_{11/2}$ around 1064nm, (2) observation of the nonlinear response of second order, to different concentrations of neodymium; (3) and up conversion frequency NdAB ($NdAl_3(BO_3)_4$) nanocrystals associated with four different optical transitions. The results showed another way to analyze the temporal kinetics of emission of the random laser, allowing a separation of the stimulated and spontaneous emissions and comparing the results with the linewidth narrowing, typical of random laser. Also the second-order response of the samples and up conversion frequency assisted by one photon with respect to the temperature dependence and lifetime of the Nd^{3+} levels for the several samples studied.

Keywords

Random laser. Population inversion. Second harmonic. Sum frequency. Emission time. Frequency up conversion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Faixa espectral e comprimentos de onda aproximados dos principais lasers de Terras Raras [6].....21
- Figura 1.2.** Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio, sendo o estado fundamental $4I_{9/2}$, a figura indica a absorção de energia do estado $|0\rangle$ até $|3\rangle$ com a transição energética $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}$, tendo um decaimento rápido do estado $|3\rangle$ até $|2\rangle$, seguido do estado $|2\rangle$ até $|1\rangle$ pela transição energética $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$. Finalmente do estado $|1\rangle$ até $|0\rangle$ novamente em decaimento rápido ocorre.....22
- Figura 2.1:** Imagens dos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL (HRTEM) para as concentrações (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$33
- Figura 2.2.** Imagens obtidas com TEM de algumas partículas nas concentrações (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$ de neodímio contido nos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$34
- Figura 2.3.** Imagens de SAED de algumas partículas; (a), (b), (c) e (d) as imagens que mostram a difração de elétrons dos planos estruturais para $x = 0.05$, 0.20 , 0.60 e 1.00 , respectivamente.....35
- Figura 2.4.** Histograma da distribuição do tamanho das partículas observada por imagens de TEM para (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$ de neodímio contido nos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$36
- Figura 2.5.** (a) Estrutura cristalina dos boratos de alumínio com ítrio e neodímio e (b) Orientação dos eixos ao longo de ítrio contido nos nanocristais.....36
- Figura 2.6.** (a) Difração de raios-X, para os pós de nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ com $0.05 \leq x \leq 1.00$; (b) Deslocamentos dos picos principais entre $31.0 \leq 2\theta \leq 35.0$; (c) Deslocamentos entre $33.0 \leq 2\theta \leq 33.4$ em função da concentração x37
- Figura 2.7.** (a) Reflectância difusa de 10% e 100% de neodímio no comprimento de onda de 250 nm a 1200 nm, (b) Reflectância difusa no comprimento de onda de

540nm a 900 nm e (c) Refletância difusa na região de comprimentos de onda de 780nm a 840 nm para os diferentes valores das concentrações de x em $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$	40
Figura 2.8. Feixes emergentes possíveis quando uma amostra sólida é incidida com um feixe de intensidade I_o . Os círculos representam os átomos ou defeitos do sólido que estão interagindo com a luz incidente [10].....	41
Figura 2.9 Representação esquemática do processo de Absorção de fótons nas transições de órbitas fóton [1,11].....	44
Figura 2.10 Representação esquemática do processo de emissão espontânea do Fóton. [1,11].....	47
Figura 2.11 Representação esquemática do processo de emissão estimulada do fóton. [1, 11].....	48
Figura 3.1. (a) Cavidades com paredes internas irregulares e uma pequena abertura, (b), laser com retroalimentação não ressonante devido substituição de um dos espelhos na cavidade por um meio altamente espalhador, (c) Ressonador quase concêntrico formado por dois espelhos côncavos e (d) conjunto de partículas espalhadoras.....	54
Figura 3.2. Fotoluminescência Stokes.....	55
Figura 3.3: (a) Esquema representativo e (b) Aparato experimental.....	56
Figura 3.4. Espectro de luminescência para três energias de excitação da amostra com 40% de neodímio e 60% de ítrio.....	57
Figura 3.5. Espectro de emissão espontânea ou fotoluminescência Stokes para 5% de neodímio para uma energia de 1,92 mJ.....	58
Figura 3.6. Espectro de fotoluminescência Stokes para as diferentes concentrações de neodímio para baixa energia de excitação em 0.20 mJ.....	58
Figura 3.7. Esquema simplificado de um laser convencional.....	61
Figura 3.8. Meio ativo de partículas espalhadoras [17].....	60
Figura 3.9. Diagrama do sistema de quatro níveis de energia para o neodímio inserido no nanocristal.....	61

Figura 3.10. (a) Espectro de emissão espontânea e laser aleatório para baixa e alta energia de excitação desde 1050 nm até 1068 nm, e (b) intensidade normalizada para o espectro de fotoluminescência e o espectro de laser aleatório, na amostra com 5% de neodímio e 95% de ítrio.....	65
Figura 3.11. Dependência da Intensidade emitida em função da energia de excitação.....	66
Figura 3.12. (a) Espectro do laser aleatório correspondente à máxima energia de excitação de 3.0 mJ, na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e (b) Espectros do laser aleatório onde se observa o deslocamento do pico de máxima intensidade de emissão para as diferentes amostras contendo neodímio.....	67
Figura 3.13. Eficiência do laser aleatório em função da concentração do neodímio.....	68
Figura 3.14. Decaimento temporal da luminescência na amostra 0.20 de neodímio em $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$	71
Figura 3.15. Montagem experimental do tempo de decaimento.....	72
Figura 3.16. Tempo de vida $\tau_{4F_{3/2}}$ (a) abaixo do limiar, (b) acima do limiar do laser de excitação em 808 nm e (c) Tempo de vida entre níveis de energia em função das diferentes concentrações de neodímio.....	74
Figura 3.17. Representação da largura a meia altura (FWHM) para a intensidade emitida na ação laser em função do comprimento de onda na amostra com 20% de neodímio e 80% de ítrio.....	75
Figura 3.18. Largura à meia altura da intensidade normalizada de banda de amplitude máxima, centrada em 1062 nm, como uma função da energia de excitação para (a) 10% de neodímio e (b) para as diferentes concentrações de neodímio.....	77
Figura 3.19. Largura à meia altura da banda espectral máxima de maior intensidade, centrada em 1062 nm, como uma função das concentrações de neodímio nas amostras.....	77
Figura 3.20. Arranjo experimental.....	78

Figura 3.21. (a) Imagem da área do feixe de incidência, (b) Cortes transversal e longitudinal da imagem do feixe de incidência, e (c) aproximação do corte (1) da imagem (b).....	79
Figura 4.1. a) Onda de frequência ω propaga em um meio não linear gerando campos na frequência 2ω devido à não linearidade de segunda ordem do meio. (b) representação da geração de segundo harmônico.....	85
Figura 4.2 Ilustração do processo de geração do segundo harmônico do laser de excitação incidindo sobre os nanocristais.....	85
Figura 4.3. Intensidade do segundo harmônico do laser de excitação em função da energia dos pulsos de excitação.....	86
Figura 4.4. Espectros do segundo harmônico do feixe de excitação em 402.5 nm para (a) 5% da concentração de neodímio e (b) para todas as concentrações contidas nos nanocristais.....	87
Figura 4.5. Ilustração do processo de geração do segundo harmônico do laser aleatório.....	88
Figura 4.6. Intensidade emitida pelo segundo harmônico do laser aleatório em função da energia dos pulsos de excitação.....	89
Figura 4.7. (a) Espectro do segundo harmônico do laser aleatório para 20% de neodímio e (b) Espectro do segundo harmônico do laser aleatório para todos os nanocristais.....	90
Figura 4.8. a) Ondas de frequências ω_1 e ω_2 propagando em um meio não linear gerando campos na frequência ω_3 devido a não linearidade de segunda ordem do meio. (b) Ilustração da geração da soma de frequência.....	91
Figura 4.9. Representação do processo de geração da soma de frequências.....	92
Figura 4.10. Intensidade emitida pela soma de frequências em função da energia de excitação.....	93
Figura 4.11. (a) Espectro da soma de frequências para 10% de neodímio e (b) Espectro da soma de frequências para todos os nanocristais.....	94

Figura 5.1. a), b) e c) representa a absorção de um fóton no proceso de Fotoluminescência anti-Stokes.....	99
Figura 5.2. Processo de conversão ascendente de frequência: (a) absorção sequencial de um fóton, (b) absorção simultânea de dois fótons e (c) geração de segundo harmônico.....	100
Figura 5.3. Diagrama de níveis de energia para íons, mostrando alguns possíveis mecanismos do processo de Conversão Ascendente de Frequência (CAF).....	101
Figura 5.4. (a) Esquema representativo e (b) Aparato experimental.....	102
Figura 5.5. a) Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes e b) dependência logarítmica, com intensidade do laser de excitação em 857 nm, para 692 nm, 751nm e 821 nm.....	104
Figura 5.6. Diagrama parcial dos níveis de energia do NdAB.....	105
Figura 5.7. Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio, sendo o estado fundamental $4I_{9/2}$, ocorreu à absorção de energia do estado $ 0\rangle$ até $ 1\rangle$ com a transição energética $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$ e uma emissão do estado $ 2\rangle$ até $ 0\rangle$ pela transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{9/2}$	106
Figura 5.8. Espectro de emissão para a transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{9/2}$, correspondente a 692 nm, para excitação em 857 nm.....	108
Figura 5.9. Espectro de emissão para a transição $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{9/2}$, correspondente a 704 nm, para excitação em 857 nm.....	108
Figura 5.10. Espectro de emissão para a transição $4F_{7/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ correspondente a 751 nm, para excitação em 857nm.....	109
Figura 5.11. Espectro de emissão para a transição $4F_{5/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ correspondente a 821 nm, para excitação em 857nm.....	109
Figura 5.12. (a) diagrama parcial dos níveis de energia para cada transição anti-Stokes e (b) intensidade emitida normalizada para cada transição do nanocristal.....	111
Figura 5.13. Aparato experimental do aquecimento da amostra.....	112

Figura 5.14. Dependência da emissão anti-Stokes em 692nm com temperatura...	114
Figura 5.15. Dependência da emissão anti-Stokes em 704 nm com temperatura..	114
Figura 5.16. Dependência da emissão anti-Stokes para 751 nm.....	115
Figura 5.17. Dependência da emissão anti-Stokes para 821 nm.....	115
Figura 5.18. Curva da intensidade emitida (normalizada) em função do tempo para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (azul), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (vermelho), ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (verde), ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (laranja), para NdAB.	116
Figura 5.19. Dependência da intensidade emitida em função do tempo da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692nm), com a variação da temperatura.....	118
Figura 5.20. Dependência do tempo de decaimento da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692nm), em função da temperatura.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Níveis de energia para o borato de alumínio contendo neodímio.....	31
Tabela 2.2: Descrição das concentrações de neodímio contidos no borato de alumínio ítrio ($Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$).....	32
Tabela 3.1: Energia dos estados do Nd^{3+} nos nanocristais estudados.....	63
Tabela 3.2: Transição laser característica para as diferentes concentrações de neodímio, obtidos dos espectros de transição laser para a figura 3.13 (a) e (b).....	68
Tabela 3.3: Subníveis de energia para o estado $^4I_{11/2}$ dentro do nanocristal de borato de alumínio ítrio.....	68
Tabela 3.4: Tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ para as concentrações de Nd^{3+} nos nanopós de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ na energia de excitação em 808nm.....	74
Tabela 3.5: Largura à meia altura para as concentrações de neodímio e ítrio nos nanocristais de borato de alumínio.....	75
Tabela 5.1: Comprimentos de onda do laser de excitação e comprimentos de onda da emissão CAF assistida por um fóton.....	105
Tabela 5.2: Valores experimentais dos níveis de energia do $NdAl_3(BO_3)_4$ utilizando a energia do estado $^4F_{3/2}$ (11364 cm^{-1}) [4].....	105
Tabela 5.3: Níveis de energia experimentais para as transições do nanocristal $NdAl_3(BO_3)_4$	110
Tabela 5.4: Tempo de decaimento para a transição $^4F_{j/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ com $j = 9,7,5$	116
Tabela 5.5: Tempo de decaimento para a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ incrementando a temperatura.....	116

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais.....	18
1.2 Objetivos do trabalho.....	19
1.2.1 Laser aleatório.....	20
1.2.2 Resposta não linear.....	20
1.2.3 Conversão ascendente de frequência.....	20
1.3 Íons de terras raras.....	20
1.3.1 Neodímio.....	21
1.4 O íon livre.....	22
1.4.1 Interação de Coulomb.....	24
1.4.2 Interação Spin-Órbita.....	25
1.4.3 Interação do Campo Cristalino.....	27
1.5 Referências bibliográficas.....	29

2. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM ÍONS DE TERRAS RARAS

2.1 Introdução.....	30
2.2 Borato de alumínio dopado com ítrio e neodímio.....	31
2.2.1 Caracterização do material.....	33
2.2.2 Estrutura cristalina.....	36
2.2.3 Difração dos raios-X.....	37
2.2.4 Refletância difusa do material.....	38
2.3 Interação da radiação electromagnética com a matéria.....	40
2.3.1 Hamiltoniano de interação.....	42
2.4 Transições ópticas.....	44
2.4.1 Absorção.....	46
2.4.2 Emissão espontânea.....	47
2.4.3 Emissão estimulada.....	47
2.5 Referências bibliográficas	49

3. LUMINESCÊNCIA E SEU USO COMO LASER ALEATÓRIO COM BASE NOS NANOCRISTAIS $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$

3.1 Introdução.....	50
3.2 Espalhamento de luz por uma partícula.....	52
3.3 Realimentação coerente e incoerente.....	52
3.4 Fotoluminescência Stokes.....	54
3.4.1 Experimento I: excitação em 808nm.....	55
3.4.2 Montagem experimental.....	55
3.4.3 Resultados Experimentais.....	56
3.5 Laser aleatório.....	59
3.5.1 Experimento II: excitação em 808nm.....	63
3.5.2 Resultados Experimentais.....	64
3.6 Tempo de decaimento radiativo dos níveis de energia.....	70
3.6.1 Experimento III: excitação em 808nm (pulsos de baixa energia).....	71
3.6.2 Montagem experimental.....	72
3.6.3 Resultados Experimentais.....	72
3.7 Largura a meia altura.....	75
3.7.1 Experimento IV: excitação em 808nm	75
3.7.2 Resultados Experimentais.....	76
3.8 Área do feixe de excitação.....	78
3.8.1 Experimento V: excitação em 808nm.....	78
3.8.2 Resultados Experimentais.....	78
3.9 Referências bibliográficas.....	80

4. RESPOSTA DA SEGUNDA ORDEM DOS NANOCRISTAIS $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$

4.1 Introdução.....	83
4.2 Geração de segundo harmônico do laser de excitação.....	85
4.2.1 Experimento VII: excitação em 808 nm observando a emissão em 402 nm... 85	
4.2.3 Resultados experimentais.....	86
4.3 Geração do segundo harmônico do laser aleatório.....	88

4.3.1 Experimento VIII: excitação em 808 nm observando a emissão em 531 nm.....	89
4.3.2 Resultados experimentais.....	89
4.4 Geração da soma de frequências.....	91
4.4.1 Experimento IX: excitação em 806 nm observando a emissão em 458 nm.....	92
4.4.2 Resultados experimentais.....	93
4.5 Referências bibliográficas.....	95

5. EFEITOS TÉRMICOS NA CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA EM NdAB

5.1 Introdução.....	98
5.2 Conversão ascendente de frequências.....	99
5.2.1 Fotoluminescências anti-Stokes.....	99
5.2.1.1 Fotoluminescência anti-Stokes envolvendo um único íon.....	100
5.2.1.2 Fotoluminescência anti-Stokes envolvendo mais de um íon.....	101
5.3 Dependência da fotoluminescência anti-Stokes em função da excitação.....	102
5.3.1 Experimento VI: excitação em 859nm observando em 692 nm, 751 nm, 821 nm.....	102
5.3.2 Montagem experimental.....	102
5.3.3 Resultados experimentais.....	103
5.4 Dependência da luminescência anti-Stokes em função da temperatura.....	111
5.4.1 Experimento VI: excitação em 859nm observando em 692 nm, 704 nm, 751 nm e 821nm.....	111
5.4.2 Montagem experimental.....	112
5.4.3 Resultados experimentais.....	114
5.5 Tempo de vida dos níveis de energia.....	116
5.6 Dependência do tempo de vida com a temperatura.....	116
5.7 Considerações e perspectivas.....	118
5.8 Referências bibliográficas.....	121

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

Os íons terras-raras trivalentes têm despertado o interesse de pesquisadores no mundo inteiro devido ao fato de apresentarem grande quantidade de aplicações, sendo as mais comuns, nos usos de: ímãs permanentes, circuitos eletrônicos, catalisadores de gases de escapamento em veículos automotores, equipamentos de laser, telefones celulares, vidro e cerâmicas, lentes de alta refração e ligas metálicas. [7]

Os elementos de terras raras ou metais de terras raras (abreviadas como TR) formam um conjunto de 17 elementos químicos que inclui o escândio, o ítrio e os 14 elementos da série dos lantanídeos (do lantânio ao lutécio). O Cério (Ce) é o mais abundante dos elementos de TR e um dos 25 elementos mais abundantes na crosta terrestre. O neodímio é o elemento mais usado na ação laser de estado sólido, sensores magnéticos, entre outros. [1]

Atualmente, os lasers no infravermelho passam por uma crescente evolução e, os esforços têm se concentrado na obtenção de lasers de Nd^{3+} excitados com laser de diodo em 800 nm, já que este íon possui uma absorção em 800 nm para a transição eletrônica $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$.

As aplicações do laser de Nd^{3+} em 1064 nm são inúmeras, incluindo áreas tais como: no uso em laboratórios de pesquisa (espectroscopia óptica, óptica não linear, interação laser plasma, etc.), nas diversas aplicações da holografia, na pesquisa da geração de energia por fusão nuclear por confinamento inercial, no processamento de materiais (corte, soldadura, furação, etc.), na área de comunicações (óptica integrada, transmissão de dados em altas taxas, etc.), indústria civil, medicina e equipamentos militares. O maior uso do laser de Nd^{3+} está no processamento de materiais. Os lasers são usados para furar metais e fazer marcas ou inscrições em diversos materiais. Na medicina, o laser de Nd^{3+} é usado na cirurgia de catarata, em odontologia como laser dental, entre outras aplicações.

Os íons trivalentes de neodímio dentro da granada de ítrio de alumínio Nd:YAG (Yttrium Aluminum Garnet) foi o primeiro meio laser ativo estudado e demonstrado por Geusic, et al. nos Laboratórios Bell em 1964 [2]. Desde a sua

descoberta tem alcançado uma posição de dominância entre os materiais laser de estado sólido, sendo o mais utilizado meio laser, com aplicações que abrangem mercado científico, médico, industrial e militar mundiais. O Nd: YAG normalmente emite luz infravermelha em 1064 nm, além de outras transições perto de 940, 1120, 1320 nm, e é usado em cirúrgias na medicina. O primeiro uso médico do laser Nd: YAG foi relatado para o tratamento de lesões vasculares cutâneas em 1968.

Os primeiros lasers baseados no neodímio (Nd^{3+}) utilizados na odontologia começaram de fato em 1990 usando o laser na cavidade oral, com autorização de Food and Drug Administration (FDA) designado especialmente para os dentistas clínicos gerais: o laser dental da American Dental Laser (ADL) possui como meio ativo a granada de Neodímio-Ítrio-Alumínio (Nd:YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$), com uma potência máxima do laser em 3 Watts a uma taxa de repetição de 30 Hz para manipulação de tecido mole [3]. Na sequência, foram lançados no mercado outros tipos de lasers como Nd:YAP e CO_2 , somente para cirurgia em tecidos moles intraorais.

Devido à alta eficiência da transição eletrônica dos íons de neodímio na região perto de 1064 nm, pode-se obter a geração de segundo, terceiro e quarto harmônicos (532, 335 e 266 nm) desta emissão com cristais não lineares postos dentro ou fora da cavidade laser. Estas emissões podem, por exemplo, ser usadas em aplicações de armazenamento de dados, displays ou como fonte de excitação para outros sistemas laser. Na área militar, o laser de Nd^{3+} é usado para medir distâncias e marcar alvos.

Neste trabalho serão estudados os íons de neodímio dentro de um material hospedeiro, neste caso nanocristais de borato de alumínio e ítrio, do ponto de vista da espectroscopia óptica linear e não linear. Serão utilizadas técnicas de absorção, excitação, transmissão e luminescência para caracterizar as transições lasers destes íons.

1.2 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem como objetivos principais:

1.2.1 Laser aleatório

Caracterizar os comportamentos espectral e temporal da transição dos íons de neodímio ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ em torno de 1064nm nos nanocristais de borato de alumínio ítrio, contendo neodímio.

1.2.2 Resposta não linear

Obter a segunda ordem da resposta não linear de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.

1.2.3 Conversão ascendente de frequência

Obter a conversão ascendente de frequência assistida por um fóton ${}^4F_{j/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ com $j = 9, 7, 5$, analisando a dependência da intensidade de emissão e o tempo de decaimento em função da temperatura para as partículas $NdAl_3(BO_3)_4$.

1.3 Íons de Terras Raras

Os íons de Terras Raras situam-se, na tabela periódica, entre os elementos Bário e Háfnio, além de Ítrio e Escândio, sendo também chamados lantanídeos. Estes elementos de Terras Raras podem ser encontrados na forma de íons nas configurações bivalentes, trivalentes e tetravalentes, sendo a segunda a mais comum. Os íons de Terras Raras trivalentes de ítrio, escândio, lantânio e lutécio possuem seu primeiro estado excitado no ultravioleta distante, o gadolínio no azul, enquanto os demais como neodímio têm seu primeiro estado excitado no infravermelho e, portanto, tem maior importância na óptica [5].

Na óptica o estudo dos cristais dopados com terras raras mais usados, são os meios ativos em lasers de estado sólido. Suas propriedades ópticas e físicas permitem a construção de lasers de alta potência e com linhas de emissão estreitas. O comprimento de onda de emissão varia conforme o dopante e de maneira mais sutil conforme ao material hospedeiro em que ele estiver dopando como mostrado na figura 1.1.

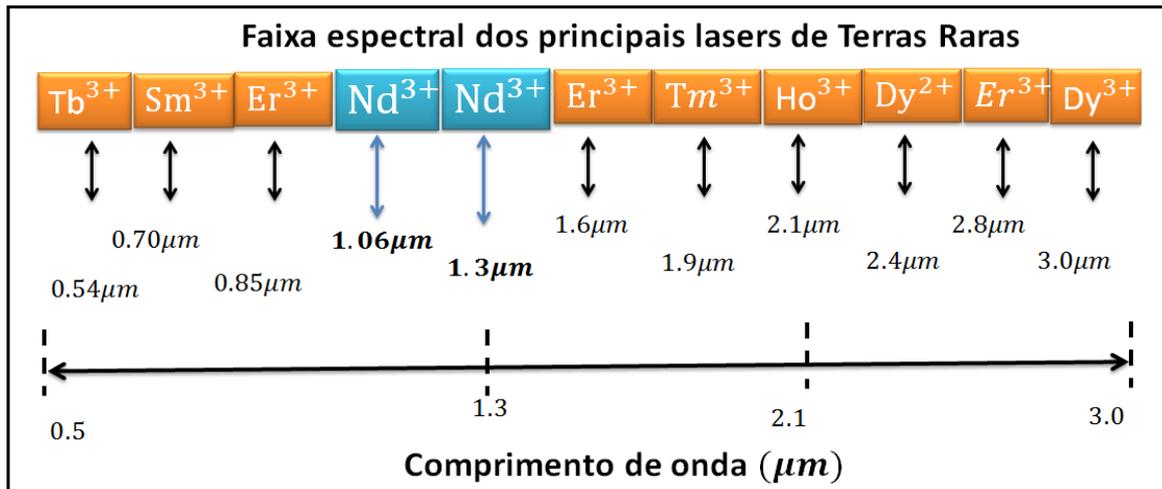


Figura 1.1. Faixa espectral e comprimentos de onda aproximados dos principais lasers de Terras Raras [6].

1.3.1 Neodímio

O neodímio foi descoberto em 1885 em Viena por Carl Auer Von Welsbach, um químico austríaco. Ele separou o neodímio de um material conhecido como dídimo por meio de análises espectroscópicas. Porém, este metal não foi isolado na forma relativamente pura antes de 1925. O nome de neodímio é derivado do grego “neos”, que significa novo, e “didymos” que significa gêmeo. Atualmente o neodímio, é obtido por um processo de troca iônica da areia monazita, um mineral rico em elementos de terras raras. O íon trivalente de neodímio Nd^{3+} , atualmente é o mais utilizado íon ativo para lasers de estado sólido, bem como o íon na obtenção da ação laser em vários tipos de materiais hospedeiros.

O íon de neodímio apresenta uma transição laser tão eficiente que permite a ação laser na temperatura ambiente. O interesse no íon de Nd^{3+} vem do fato dele apresentar um sistema de quatro níveis de energia quando é inserido num cristal ou em uma matriz vítrea.

As emissões características de sistemas que contem neodímio são em torno de 800 e 880nm para absorção, e para as transições de emissão são perto de 1060nm e 1340nm.

O íon trivalente neodímio (Nd^{3+}), tema estrutura eletrônica:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^3. \quad (1.1)$$

O fato de três elétrons na camada 4f, serem blindados pelos elétrons mais externos dá origem a uma fraca interação entre estes e o campo elétrico no qual o íon está inserido. O resultado disto são níveis de energia bem definidos, que resultam em linhas estreitas de emissão e absorção de luz.

A figura 1.2 apresenta um diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} . Estão indicadas as transições correspondentes a absorção perto de 800 nanômetros na transição eletrônica ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ e as emissões a partir do estado excitado ${}^4F_{3/2}$ para um estado acima do estado fundamental ${}^4I_{9/2}$.

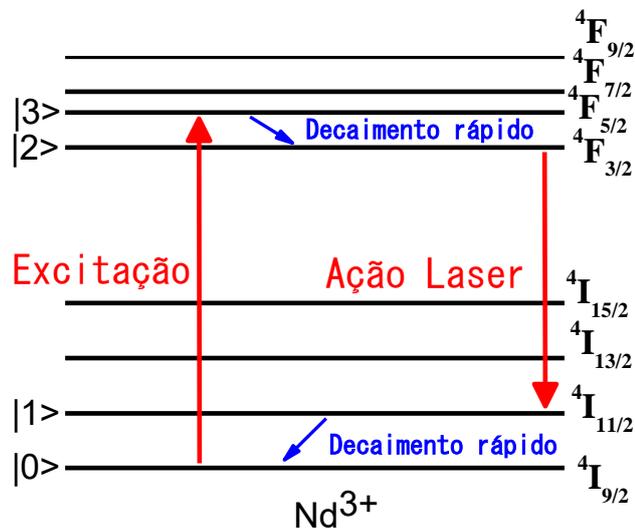


Figura 1.2. Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio, sendo o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$, a figura indica a absorção de energia do estado $|0\rangle$ até $|3\rangle$ com a transição energética ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, tendo um decaimento rápido do estado $|3\rangle$ até $|2\rangle$, seguido do estado $|2\rangle$ até $|1\rangle$ pela transição energética ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Finalmente do estado $|1\rangle$ até $|0\rangle$ novamente em decaimento rápido ocorre.

1.4 O íon livre

O íon livre pode ser descrito em ordem zero pelo Hamiltoniano:

$$H_o = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right], \quad (1.2)$$

onde p_i é o momentum do i –ésimo íon e $U(r_i)$ é a aproximação esférica do potencial médio do restante dos elétrons no íon. A solução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano da equação (1.2) tem a forma:

$$\Psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r}) \quad (1.3)$$

onde $Y_{lm}(\hat{r})$ são Harmônicos Esféricos com $l = 3$, lembrando que $l = 0$ é para o orbital s , $l = 1$ para o orbital p , $l = 2$ para o orbital d e $l = 3$ para o orbital f . A função radial da equação (1.3) pode ser a mesma para todos os l^N íons, enquanto que a função angular varia para cada spin eletrônico, tendo em conta o princípio de exclusão de Pauli. As funções radiais podem ser encontradas por um método auto-consistente. As funções (Freeman e Watson, 1962, Fraga et al, 1976; Cowan e Griffin, 1976) já foram determinadas para os estados fundamentais de todos os íons de metais de transição e terras raras a partir do cério (Ce^{3+}) até o de itérbio (Yb^{3+}) [5].

O estado fundamental dos íons de TR com $N \leq 7$, considera que todos os spins N são paralelos e que cada projeção do momento angular assume o valor máximo permitido pelo princípio de exclusão. O estado fundamental para o caso de dois elétrons é determinado pela função de onda normalizada:

$$\alpha(1)Y_{l,l}(1)\beta(2)Y_{l,l-1}(2) - \beta(1)Y_{l,l-1}(1)\alpha(2)Y_{l,l}(2) \quad (1.4)$$

onde α é o spin para cima e β ao spin para baixo da função de onda, tendo a notação

$$\{l^+, l - 1^+\}, \quad (1.5)$$

onde a função de onda correspondente ao projeção spin ($=$ acima e $-$ = abaixo) e $(l$ e $l - 1)$ são as projeções em z para o momento angular (m , na função de onda (1.3)). Então o estado fundamental correspondente a (1.5) para $4f^3$, neodímio (Nd^{3+}), tem o spin total S , e o momento angular L , dados por

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2},$$

$$L = l + l - 1 = 2l - 1 = 5 \text{ para } l = 3. \quad (1.6)$$

Então, $L = 5$, com multiplicidade de $2S+1=4$. Na notação de Russell-Saunders, esses estados fazem referência a:

Momento angular total, L , para íon: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...

Estados de Russell-Saunders: S, P, D, F, G, I, K...

1.4.1 Interação de Coulomb

Uma grande contribuição para o Hamiltoniano do íon livre é a interação eletrostática dos nl^N elétrons, a qual pode ser escrita como:

$$H_1 = \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}, \quad (1.7)$$

onde

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j. \quad (1.8)$$

A interação entre cada par de elétrons pode ser expandida em termos de polinômios de Legendre do cosseno de ângulo θ_{ij} entre os vetores posição em relação a dois elétrons como

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos\theta_{ij}), \quad (1.9)$$

onde $r_{<}$ e $r_{>}$ indicam as distâncias dos núcleos aos elétrons mais próximos e mais distantes, respectivamente. Usando o teorema da adição de Harmônicos Esféricos, é possível obter a parte angular da interação coulombiana na forma tensorial.

$$P_k(\cos\theta_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_q^{*(k)}(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_{-q}^{(k)}(\theta_j, \varphi_j), \quad (1.10)$$

ou

$$P_k(\cos\theta_{ij}) = \sum_q (-1)^q (\mathbf{C}_{-q}^{(k)})_i (\mathbf{C}_q^{(k)})_j = \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)}, \quad (1.11)$$

tal que a equação (1.11) está relacionada com os Harmônicos Esféricos por:

$$\mathbf{C}_i^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_i^{(k)}. \quad (1.12)$$

Os elementos de matriz reduzida de $\mathbf{C}_i^{(k)}$ podem ser expressos como

$$\langle l | \mathbf{C}_i^{(k)} | l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.13)$$

Onde $\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ são os símbolos de 3j[8,9]

Assim, para N elétrons equivalentes no orbital nl , o elemento de matriz do Hamiltoniano efetivo para interação coulombiana é expresso como.

$$\left\langle l^N \tau LS \left| \sum_{i>j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right| l^N \tau LS \right\rangle = \sum_k f_k(l, l) F^k(nl, nl), \quad (1.14)$$

onde $k=0, 2, 4$ e 6 são as integrais de Slater para a parte radial da interação eletrostática, que é definida por

$$F^k(nl, nl) = e^2 \iint_0^\infty \frac{r_i^k}{r_{ij}^{k+1}} (R_{nl}(r_i))^2 (R_{nl}(r_j))^2 dr_i dr_j. \quad (1.15)$$

Os valores de $F^k(nl, nl)$, podem ser obtidos, usando-se o método de Hartree e Fock [9].

A parte angular da matriz (1.14) é expresso como

$$f_k(l, l) = \left\langle l^N \tau LS \left| \sum_{i>j} \mathbf{C}_i^{(k)} \cdot \mathbf{C}_j^{(k)} \right| l^N \tau LS \right\rangle. \quad (1.16)$$

Os elementos de matriz (1.14) são manuseados mais facilmente introduzindo-se o operador tensorial unitário, $U^{(k)}$, em combinação com propriedades de simetria angular:

$$f_k(l, l) = \frac{1}{2} (2l+1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \left\{ \frac{1}{2L+1} \sum_{\tau'L'} \|\langle l^N \tau LS | U^k | l^N \tau' L' S' \rangle\|^2 - \frac{N}{2L+1} \right\}. \quad (1.17)$$

Por causa das propriedades de simetria do símbolo 3-j, a matriz na equação (1.15) tem elementos não nulos somente se $l+l \geq k \geq |l-l|$, e k deve ser par. Para elétrons $4f, l=3$, por tanto a matriz f_k , se anula exceto ara $k=0,2,4,6$.

1.4.2 Interação Spin-Órbita

A interação spin-órbita é uma correção perturbativa do Hamiltoniano (1.2) e pode ser escrita como [9]

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i, \quad (1.18)$$

onde

$$\zeta(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}. \quad (1.19)$$

Os elementos de matriz da interação spin-órbita de N elétrons são expressos em termos de um operador tensorial, como

$$\langle nl^N \tau LSJM | \zeta(r_i) l_i s_i | nl^N \tau' L' S' J' M' \rangle = \xi_{nl} A_{SO}(nl), \quad (1.20)$$

onde ξ_{nl} é o parâmetro de interação Spin-Órbita, sendo definido como:

$$\xi_{nl} = \int_0^\infty (R_{nl}(r))^2 \zeta(r) dr. \quad (1.21)$$

A interação spin-órbita comuta com J^2 e J_z , sendo diagonal em J e independente de M_J . Ela não comuta com L^2 ou S^2 , podendo acoplar estados com diferentes números quânticos LS, levando à quebra do acoplamento LS. O ξ_{nl} pode ser calculado numericamente usando o potencial central de Hartree e Fock [8]. Ainda são usualmente ajustadas as energias observadas experimentalmente. As funções de onda podem ser escritas como Ψ_{JMLS} ou $|JMLS\rangle$, onde temos que.

$$L^2 |JMLS\rangle = L(L+1) |JMLS\rangle,$$

$$S^2 |JMLS\rangle = S(S+1) |JMLS\rangle,$$

$$J^2 |JMLS\rangle = J(J+1) |JMLS\rangle,$$

$$J_z |JMLS\rangle = M |JMLS\rangle,$$

e

$$\langle JMLS | H_1 + H_2 | JMLS \rangle \propto \delta_{JJ'} \delta_{MM'}. \quad (1.22)$$

Os elementos de matriz na eq. (1.20) tornam-se

$$A_{SO}(nl) = (-1)^{L+S+J} \sqrt{(2l+1)(l+1)} \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \\ \times \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S' & l' & 1 \end{matrix} \right\} \langle \tau LS | V^{(11)} | \tau' L' S' \rangle, \quad (1.23)$$

onde $\left\{ \dots \right\}$ é um símbolo 6-j e os valores para os elementos de matriz reduzida do operador tensorial $V^{(11)}$ são tabelados.

1.4.3 Interação do campo cristalino

Os elétrons opticamente ativos dos íons de TR estão na camada 4f, blindados pelos 5s e 5p, em consequência a introduzir estes íons nas matrizes cristalinas as posições de seus níveis de energia não serão muito afetadas, apenas os centros de gravidade tem pequenas alterações. Então quando se introduz os íons no cristal eles passam a sofrer a influencia do campo elétrico não homogêneo, o campo cristalino devido à distribuição de cargas do cristal. Esta interação íon matrizé representada por:

$$H_3 = -e \sum_i V(X_i, Y_i, Z_i), \quad (1.24)$$

onde a soma é feita sobre os elétrons do íon.

O campo cristalino H_3 pode receber denominações como fraco, médias e fortes, de acordo com sua amplitude quando comparado com H_1 e H_2 , que são os Hamiltonianos de interação eletrostática ou de Coulomb e de spin-órbita, respectivamente.

Pode-se definir o campo cristalino como forte quando $H_3 > H_1 > H_2$, sendo maior que a interação spin-órbita e da interação eletrostática. Esta é a característica dos íons do grupo de Paládio ($4d^N$) e da Platina ($5d^N$). Em sequência, a repulsão inter-eletrônica é levada em conta: o estado orbital resultante é caracterizado por um número quântico orbital, Λ , que é análogo do L para o íon livre.

Quando os estados de spin são levados em conta, os estados são caracterizados pelos parâmetros Λ, S . O acoplamento spin-órbita é então introduzido como uma perturbação e o valor da energia corresponde ao desdobramento gerado por esse campo se apresenta acima de 20.000 cm^{-1} .

Pode-se definir o campo cristalino médio quando apresenta valor menor que a interação eletrostática e maiores que a interação spin-órbita $H_1 > H_3 > H_2$. Este caso é característico dos materiais de transição do grupo do ferro ($3d^N$). As funções do íon livre são usadas como funções base para calcular os elementos da matriz de H_3 , dos quais os novos estados orbitais do campo cristalino são formados. Estes são multiplicados pelas funções de spin S, levando-se em conta o princípio de exclusão de Pauli, e o efeito de H_2 é então considerado. Os desdobramentos são da ordem de 10.000 até 20.000 cm^{-1} .

Finalmente, o campo cristalino é considerado fraco quando apresenta valor menor que as outras interações $H_1 > H_2 > H_3$. Esta situação caracteriza os lantanídeos, objeto de estudo deste trabalho. Os estados do íon livre são calculados, sendo H_3 levado em conta pela teoria de perturbação. Os desdobramentos são da ordem de 50 até 400 cm^{-1} . [10,11]

Por causa dessa fraca interação do íon com o campo cristalino, os espectros dos íons de TR contêm linhas espectrais bastante estreitas, como no caso de íons livres. A degenerescência da ordem de $2J + 1$ dos estados de íon livre é removida dependendo da simetria do íon. O principal mecanismo de atuação do campo cristalino é no compartilhamento de elétrons através das ligações covalentes feitas com o íon, que resguarda os elétrons $4f$ e reduz a carga nuclear efetiva, resultando num pequeno deslocamento dos níveis de energia do íon livre para energia mais baixas.

1.5 Referências bibliográficas

- [1] B. Wybourne. *Spectroscopic properties of rare earths*. John Wiley & Sons, (1965)
- [2] J. E. Geusic, H. M. Marcos. *Laser Oscillations in Nd-Doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium*. Appl. Phys Lett, v.4, p.182 (1964)
- [3] A. Cassoni. *Aplicações dos lasers de alta potencia em odontologia*, Revista Saude-Ung-Vo.I.v.4.(2010)
- [4] T. C. Martins, P. C. Isoçani. *Terras raras: Aplicações industriais e tecnológicas*. QuimicaNova, São Paulo, v.28, p. 111, (2005)
- [5] W. T. Carnall, H. C. Crosswhite, H. M. Crosswhite. *Energy level structure and transition probabilities of the trivalente lanthanides in LaF₃*, Argonne National Laboratory. Argonne. IL.(1988).
- [6] E. Maldonado. *Fundamentos de Física de lasers: Laser de Neodímio* p. 2 (1993)
- [7] R. Reisfeld, C. K. Jorgensen. *Excited state phenomena in vitreous materials*. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths J. Chem. Phys. V.87, p. 2875 (1987)
- [8] A. Morrison. *Angular Momentum Theory applied to interactions in solids*. Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg(1988)
- [9] B. Henderson, G. F. Imbusch. *Optical spectroscopic of inorganic solids*. Oxford University Press, (1989).
- [10] D. Jaque, O. Enguita, U. Caldiño G., M.O. Ramirez, J. Garcia Solé, C. Zaldo, J. E. Muñoz- Santiuste, A. D. Jiang and Z. D. Luo "Optical characterization and laser gain modeling of a NdAl₃(BO₃)₄ (NAB) microchip laser crystal" (2001)
- [11] M. Marques. *Conversão ascendente de frequência e efeito térmico em transições assistidas por fônons em vidros teluretos dopados com neodímio* (2011) Dissertação (Mestrado em Física)- Universidade Federal de Pernambuco.
- [12] R. Covissar. *Princípios e práticas do laser em odontologia*. Elsevier Inc. New York. (2011).
- [13] A. Yariv, *Quantum Electronics*, California Institute of Technology, (1989).
- [14] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Book, (1986).
- [15] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia. Sole. *Red, Green and blue laser light from a single Nd:YAl₃(BO₃)₄ crystal based on laser oscillation at 1,3 μm*. Appl. Phys. Lett.v.75. p.325 (1999).

2. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS EM ÍONS DE TERRAS RARAS

2.1 Introdução

Atualmente, existe grande interesse no estudo de pós cujos grãos contêm íons de Terras Raras (TR), para uso como meio ativo em lasers aleatórios. Esses grãos têm dimensões nanométricas e podem ser sólidos cristalinos ou vítreos, os quais devem ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, para suportar as condições extremas de sistemas laser práticos [1-2]. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de stress interno e de variação do índice de refração, resistência à formação de cor induzida por radiação e facilidade de fabricação.

Muitas interações entre a matriz hospedeira e o íon-impureza restringem ainda o número de combinações possíveis úteis de materiais. Em geral os candidatos a centros lasers-ativos, após serem inseridos em um material hospedeiro, devem possuir uma transição radiativa útil para ação laser, com tempo de vida alto e seção de choque tal que, leve a um ganho significativo. Preferencialmente, os materiais devem permitir altas concentrações de dopantes e dimensões úteis finais adequadas para uso como meio de ganho.

Quando o interesse é em lasers convencionais, os cristais constituem uma classe importante de materiais hospedeiros para íons de Terras Raras, particularmente Nd^{3+} [3], por sua capacidade de atingir tamanhos grandes, o que é fundamental para aplicações de alta energia, enquanto mantendo qualidade óptica excelente. Os hospedeiros cristalinos, geralmente oferecem como vantagens sobre os vidros os valores maiores de condutividade térmica, larguras de linha de fluorescência mais estreita (limiares laser mais baixos), e, em alguns casos, maior dureza, e as linhas de absorção são geralmente igualmente mais estreitas.

Neste capítulo e no seguinte, pretendemos descrever a interação da luz com a matéria em meios ativos, onde se utilizará pós de nanocristais de Borato de alumínio e ítrio como matriz hospedeira, contendo íons de neodímio. O Nd^{3+} apresenta alto ganho óptico, podendo gerar amplificação do sinal luminoso levando a ação laser.

2.2 Borato de alumínio contendo ítrio e neodímio

O borato de alumínio e neodímio, $NdAl_3(BO_3)_4$, foi produzido principalmente na década de 1970, tem sido amplamente estudado por possuir diversas características interessantes, tais como baixo limiar laser, elevado ganho, saída polarizada linearmente, alta concentração de Nd^{3+} , largura de linha de fluorescência mais estreita, entre outras. Em 2001 D. Jaque, J. Garcia e O. Enguita fizeram uma caracterização óptica e modelagem do ganho do laser, baseado em borato de alumínio e ítrio dopado com neodímio (NAB)[4-6], obtendo 118 níveis de energia para este cristal. A seguinte tabela é indicada as energias dos seis níveis sendo os mais relevantes para este trabalho de pesquisa.

Tabela 2.1: Níveis de energia para o borato de alumínio e ítrio contendo neodímio.

Nível de energia	Energia(cm^{-1})
${}^4I_{9/2}$	0
	49
	147
	271
	323
	1934
${}^4I_{11/2}$	1948
	1964
	2083
	2104
	2142
	11364
${}^4F_{3/2}$	11436
	12363
${}^4F_{5/2}$	12432
	12455
	12530
	12576
	12627
	12694
${}^4F_{7/2}$	13316
${}^4F_{9/2}$	14451

Nesta dissertação os nanocristais de borato de alumínio contendo ítrio e neodímio foram preparados pelo professor Lauro Maia da Universidade Federal de

Goiás. Nas experiências realizadas dispúnhamos da formula estequiométrica dada por $Nd_xY_{1,0-x}Al_3(BO_3)_4$ onde x , é concentração dos ions de neodímio, com $0,05 \leq x \leq 1,00$. Estes nanocristais foram sintetizados pelo método do precursor polimérico utilizando nonahidrato nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de ítrio, nitrato hexa-hidratado de neodímio ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), ácido bórico (H_3BO_3), ácido cítrico ($C_5O_7H_8$) como um agente de complexação, e d-sorbitol ($C_6O_6H_{14}$) como agente de polimerização. A síntese do material foi conseguida através da dissolução de nitratos de alumínio de ítrio e de neodímio em solução aquosa de ácido cítrico à temperatura ambiente. Esta solução foi adicionada a outra solução de d-sorbitol e ácido bórico previamente dissolvidos em água. A solução obtida foi aquecida a 150 °C em um forno para produzir o processo de polimerização e para formar uma resina seca. A proporção molar de ácido cítrico para elementos (metais mais boro) foi de 3:1. A proporção de ácido cítrico / d-sorbitol de massa foi ajustado para 3:2. A resina seca foi calcinada a 400 ° C no decurso de 24 h, a 700 ° C durante 24 h e, finalmente, são tratadas termicamente a 1100 ° C durante 5 min a pressão atmosfera ambiente, rica em oxigênio.

Na tabela 2.2 se encontram registradas as concentrações de ítrio e neodímio dentro do nanocristal de borato de alumínio.

Tabela 2.2: Descrição das concentrações de neodímio contidos no borato de alumínio ítrio ($Nd_xY_{1,0-x}Al_3(BO_3)_4$)

Amostra	$x = \text{concentração Nd}$	$1.0 - x = \text{concentração Y}$	$Nd_xY_{1,0-x}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf01	0.00	1.0	$YAl_3(BO_3)_4$
Pdzf02	0.05	0.95	$Nd_{0,05}Y_{0,95}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf03	0.10	0.90	$Nd_{0,10}Y_{0,90}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf04	0.20	0.80	$Nd_{0,20}Y_{0,80}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf05	0.40	0.60	$Nd_{0,40}Y_{0,60}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf06	0.60	0.40	$Nd_{0,60}Y_{0,40}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf07	0.80	0.20	$Nd_{0,80}Y_{0,20}Al_3(BO_3)_4$
Pdzf08	1.0	0.00	$NdAl_3(BO_3)_4$

2.2.1 Caracterização do material

As amostras do borato de alumínio ítrio contendo as diferentes concentrações de neodímio foram caracterizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL JEM 2010 (HRTEM), operando a 200 keV. As imagens obtidas nesta caracterização são apresentadas na figura 2.1, para as concentrações de neodímio de 5%, 20%, 60% e 100%.

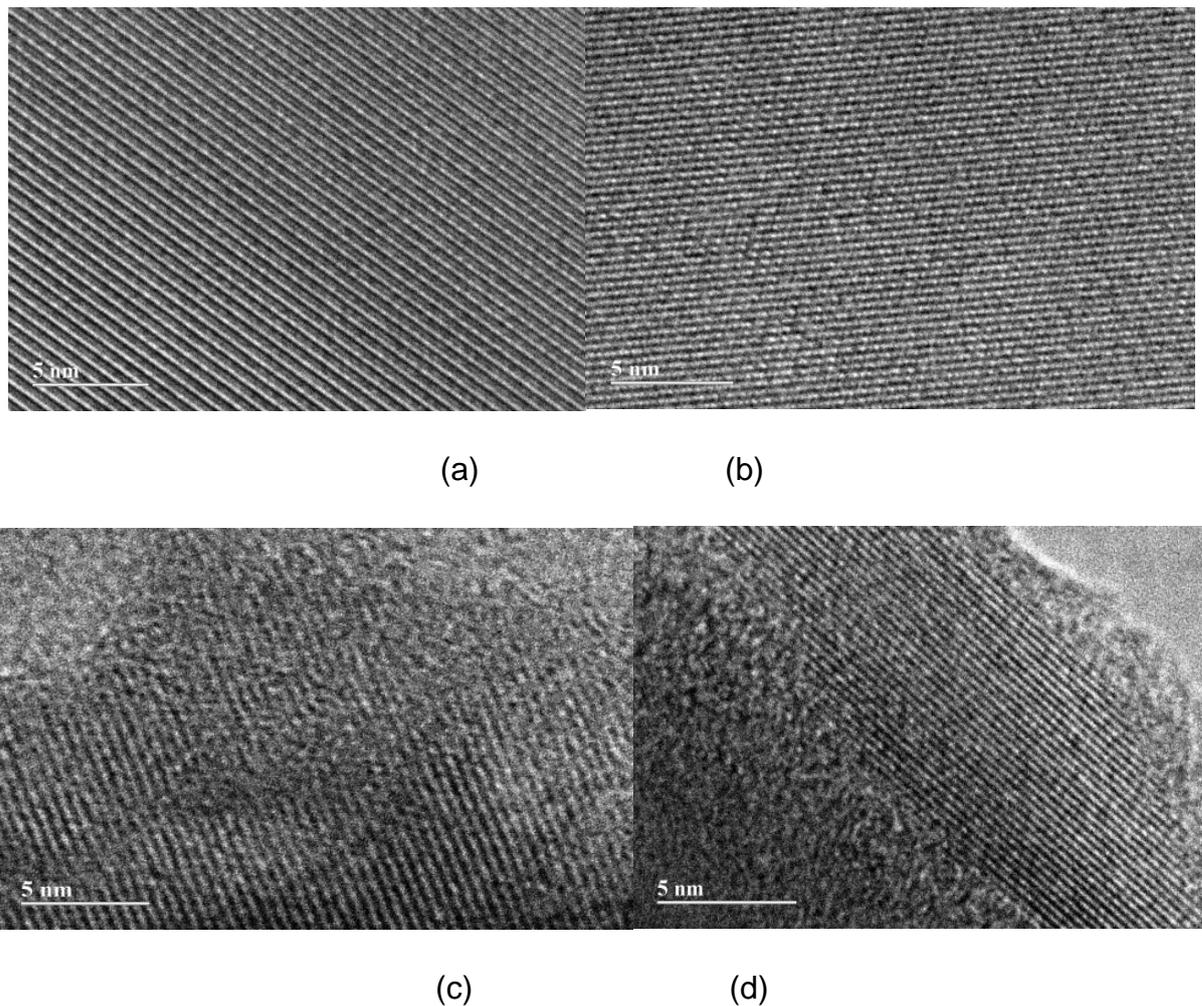
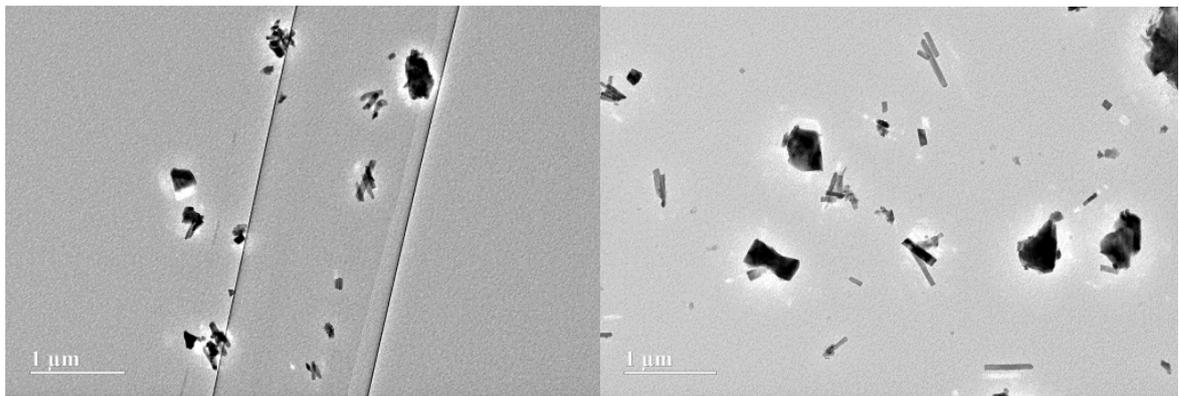


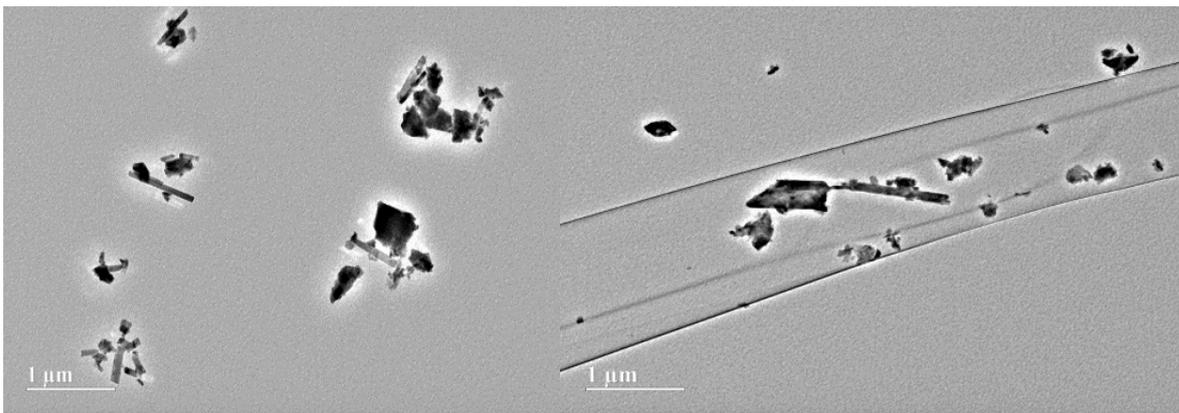
Figura 2.1: Imagens dos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução JEOL (HRTEM) para as concentrações (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$.

A Microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostra que os pós-cristalinos têm grãos na forma isométrica e de agulhas (fig. 2.2 (b) no caso da concentração que contem o 20% de neodímio). Na verdade, a MET proporciona uma imagem de duas dimensões de nanopartículas. Todos os materiais são bem cristalizados, como

mostrado por imagens HRTEM (fig. 2.1) e SAED (fig. 2.3) A distribuição de tamanhos das nanopartículas é mostrada na Figura 2.4 analisando-se aproximadamente de 350 partículas. Note-se que o tamanho das nanopartículas medido por MET tem uma ampla dispersão, e apresenta uma quantidade maior de partículas entre 100 e 200 nm. A distribuição é semelhante para todas as amostras.



(a)(b)



(c)

(d)

Figura 2.2. Imagens obtidas com TEM de algumas partículas nas concentrações (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$ de neodímio contido nos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.

Os pós-cristalinos estudados apresentam o mesmo comportamento estrutural como os sintetizados por Jung et al. [4] utilizando a reação de estado sólido a 1150 oC por 30 h, em que para $0,00 \leq x \leq 0,80$ tem-se a fase cristalina com grupo espacial R32, e para $0,81 \leq x \leq 1,00$ a estrutura cristalina muda para monoclinica com grupo espacial C2/c. Na Figura 2.3 são apresentadas as imagens obtidas para 5%, 20%, 60% e 100% de neodímio nos nanocristais, respectivamente.

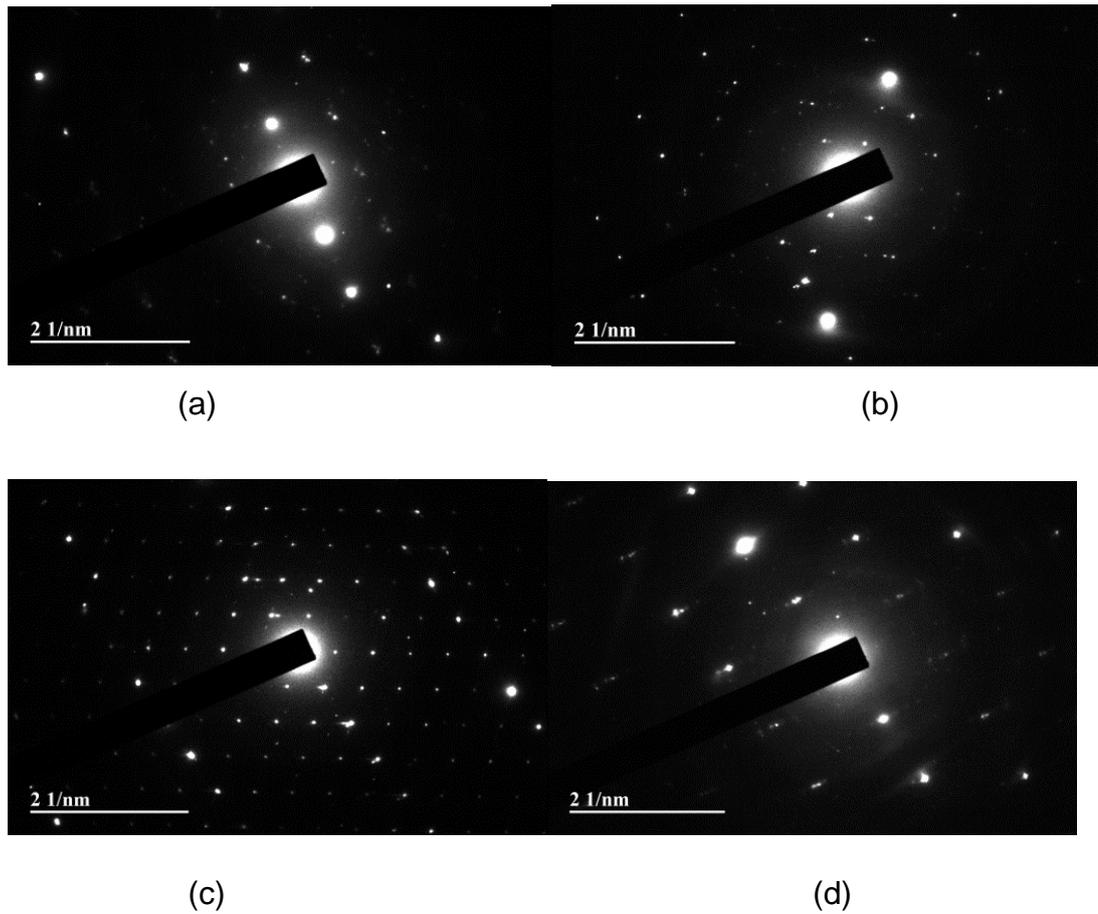
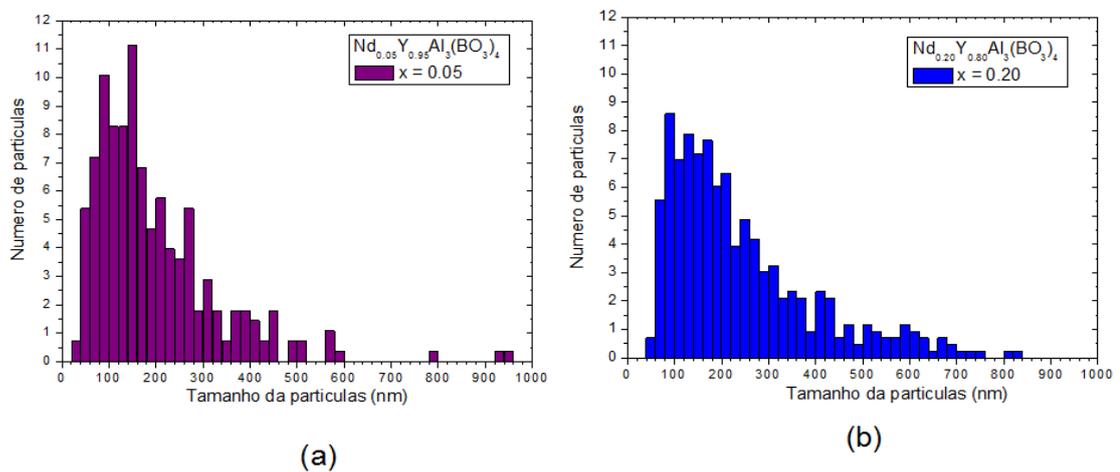


Figura 2.3. Imagens de SAED de algumas partículas; (a), (b), (c) e (d) as imagens que mostram a difração de elétrons dos planos estruturais para $x = 0.05, 0.20, 0.60$ e 1.00 , respectivamente.

Na figura 2.4 são apresentados os histogramas da distribuição do tamanho das partículas observadas no TEM, para as concentrações de 5%, 20%, 60% e 100% de neodímio.



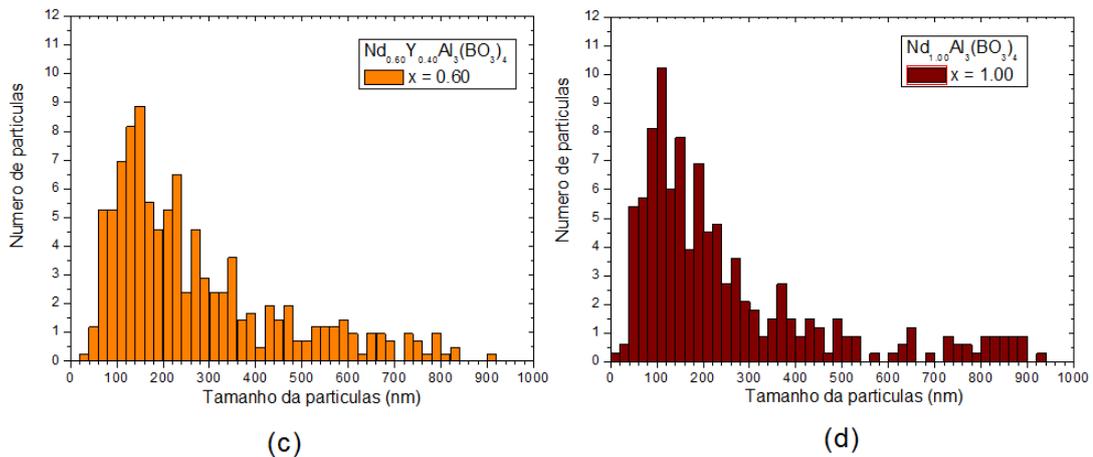


Figura 2.4. Histograma da distribuição do tamanho das partículas observada por imagens de TEM para (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.20$, (c) $x = 0.60$ e (d) $x = 1.00$ de neodímio contido nos nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.

2.2.2 Estrutura cristalina

A figura 2.4 apresenta a estrutura da célula unitária do cristal de borato de alumínio ítrio $YAl_3(BO_3)_4$. As bolinhas verdes, brancas e vermelhas são ocupadas por ítrio, alumínio e oxigênio, respectivamente. A célula unitária contém oito unidades moleculares de $Y_3Al_3B_4O_{12}$. Os locais de ítrio são substituídos e ocupados por neodímio (a). Em (b) em torno do local de ítrio. A orientação é idêntica enquanto o Z 'eixo local é ao longo do eixo y de cristal, os eixos x' e y' são rodados em relação à x e z cristal eixos de 45° . Outras cinco simetrias locais podem ser obtidas a partir deste, um por um ou dois sucessivos 90° rotações em torno dos eixos X, Y e Z do cristal.

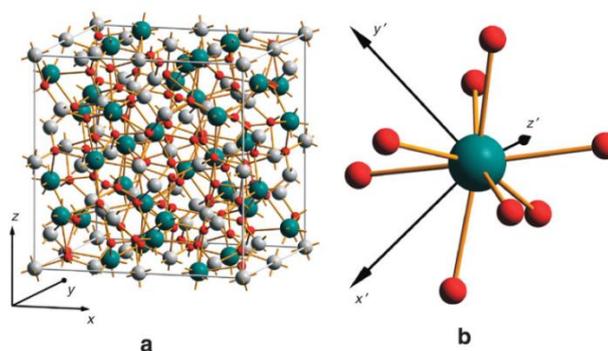
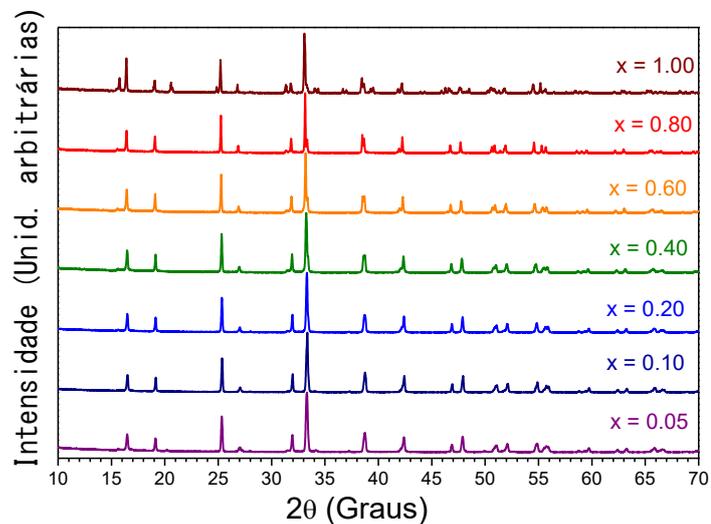


Figura 2.5. (a) Estrutura cristalina dos borato de alumínio com ítrio e neodímio e (b) Orientação dos eixos ao longo de ítrio contido nos nanocristais.

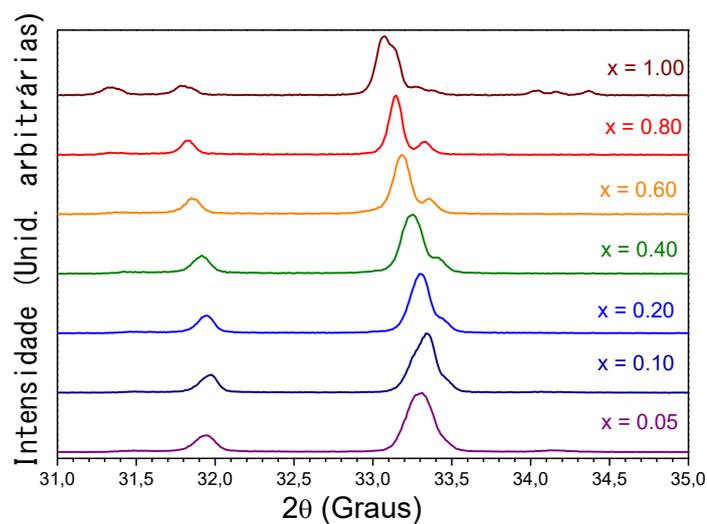
2.2.3 Difração dos raios-X

As medições de difração de raios X (DRX) foram realizadas com um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com geometria teta- 2θ , a uma velocidade de varredura contínua de $1^\circ/\text{min}$ de 10° a 70° com passo de amostragem igual a 0.01° . Foi usada radiação de $1,5406 \text{ \AA}$ a partir de um tubo de Cu operando a 40 kV.

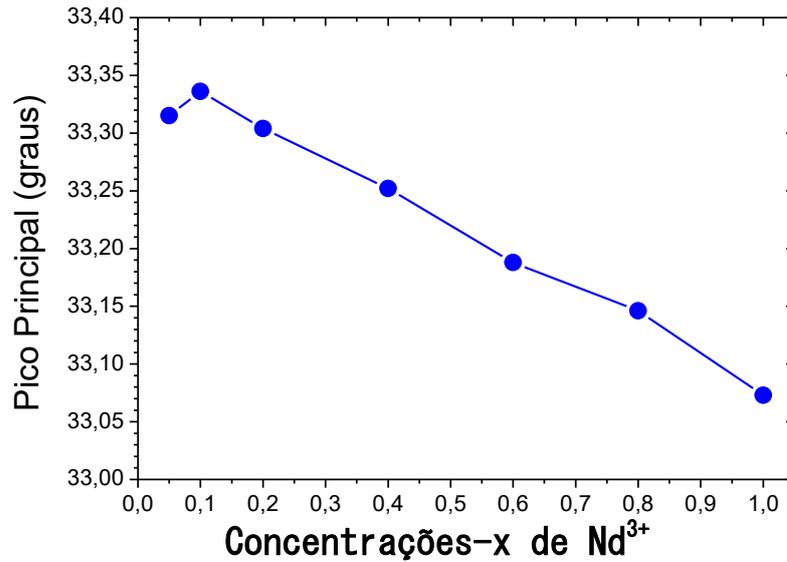
Na figura 2.6 (a),(b) e (c) pode-se observar a mudança de posição do pico principal de difração a partir de ângulos maiores para menores quando a concentração de neodímio é aumentada. Isto indica a localização dos íons na rede cristalina, ou seja, o íon de neodímio Nd^{3+} está incorporado na estrutura do $YAl_3(BO_3)_4$.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.6.(a) Difração de raios-X, para os pós de nanocristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ com $0.05 \leq x \leq 1.00$; (b) Deslocamentos dos picos principais entre $31.0 \leq 2\theta \leq 35.0$; (c) Deslocamentos entre $33.0 \leq 2\theta \leq 33.4$ em função da concentração x .

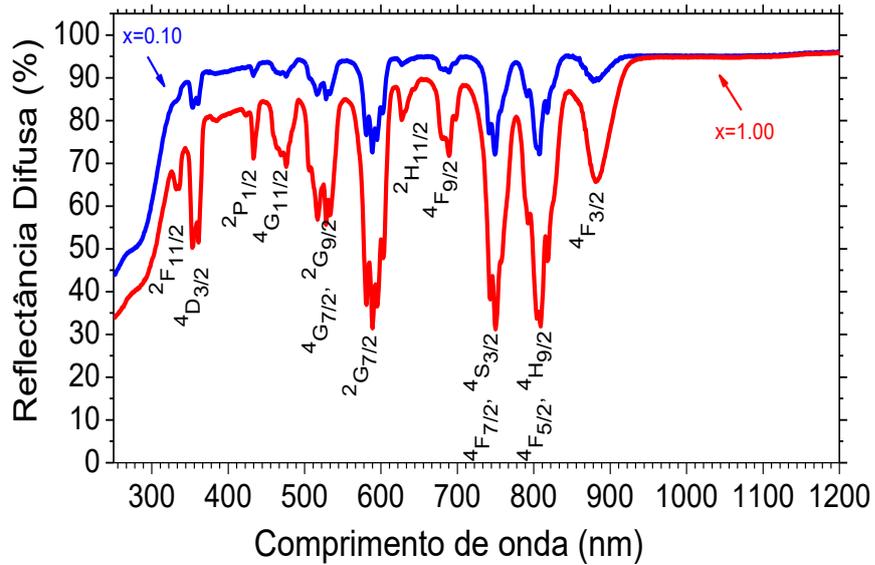
2.2.4 Refletância difusa do material

A refletância difusa ocorre quando a luz incidente sobre a superfície de um pó é parcialmente refletida e transmitida em diferentes ângulos. A luz que passa por uma parte do material pode ser absorvida ou refletida novamente. Assim, a radiação é refletida de um material após interagir com as porções mais superficiais [8]. Os feixes espalhados produzem a refletância difusa da amostra.

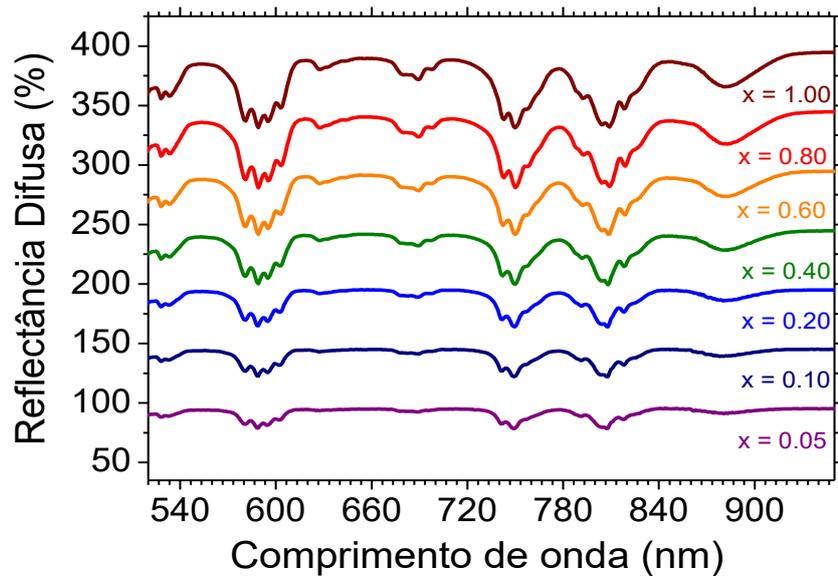
A interpretação de qualquer espectro é, essencialmente, um exercício da descoberta e entendimento de como interage a radiação eletromagnética com o material, a fim de se descobrir informações ou propriedades relacionadas com a composição de seus constituintes.

Os espectros de refletância difusa de todas as amostras foram detectados por um espectrofotômetro UV / Vis / NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda WB 1050) operando de 250 nm a 1200 nm, utilizando o acessório Praying Mantis e $BaSO_4$ em pó como material de referência. Os espectros de refletância difusa na faixa de 250-1200 nm do pó de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ são apresentados na Figura 2.6. As bandas espectrais são devidas às transições do estado fundamental ($^4I_{9/2}$) do Nd^{3+} para os

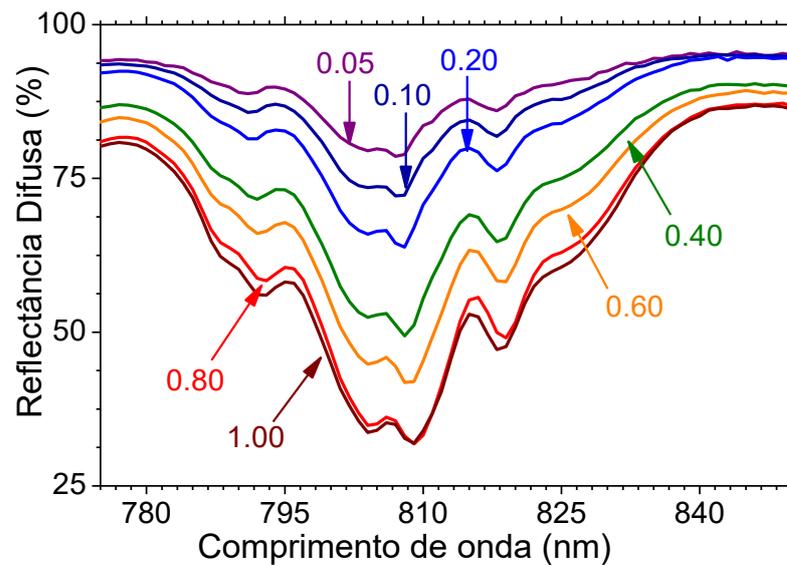
estados excitados indicados na figura. Aumentando x observou-se que as amplitudes das bandas de absorção do Nd^{3+} aumentam, indicando que eles são bem incorporados aos nanocristais e mantêm o estado de oxidação 3+. Por outro lado, a absorção entre 250 nm e 325 nm é devido à transferência de energia metal-oxigênio da matriz.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.7. (a) Refletância difusa de 10% e 100% de neodímio no comprimento de onda de 250 nm a 1200 nm, (b) Refletância difusa no comprimento de onda de 540nm a 900 nm e (c) Refletância difusa na região de comprimentos de onda de 780nm a 840 nm para os diferentes valores das concentrações de x em $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.

2.3 Interações da radiação eletromagnética com a matéria

Além das interações presentes nos íons em um sólido, descritas no capítulo anterior (interação eletrostática, interação spin-orbita, campo cristalino), de natureza estática, é preciso estudar o comportamento dinâmico da matéria sujeita à radiação eletromagnética. Quando em uma amostra sólida incide-se um feixe de luz de intensidade I_o , a intensidade desse feixe é atenuada ao atravessar a amostra. Os processos que contribuem para essa atenuação são: Absorção, Reflexão, Espalhamento, entre outros.

- ✚ O processo de absorção ocorre se a frequência do feixe for ressonante com transições entre estados eletrônicos. Uma fração da luz incidente é geralmente emitida (com frequência mais baixa que aquela do feixe incidente), dando origem a uma intensidade de emissão I_e . A outra fração da intensidade absorvida é perdida pelo processo não radiativo ou transferência de energia entre os íons ou do íon para o hospedeiro.

- ✚ No processo de reflexão uma intensidade I_R é refletida das superfícies externas e internas da amostra.
- ✚ No processo de espalhamento de luz, a intensidade I_S é espalhada em várias direções, devido a processos elásticos e inelásticos.

A figura (2.8) apresenta os possíveis feixes emergentes depois de um feixe incidente de intensidade I_0 incidir numa amostra. Esses feixes emergentes ocorrem como resultado da interação da radiação incidente com o átomo ou defeitos no sólido: parte da intensidade incidente é refletida em uma direção para trás como um feixe de intensidade I_R . Feixes emitidos de intensidade I_e ou feixes espalhados de intensidade I_s se espalham em todas as direções. O feixe transmitido de intensidade I_t é também representado [9-10].

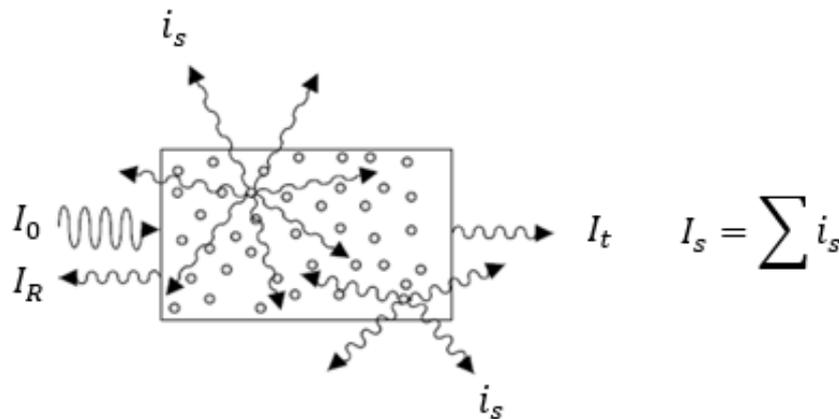


Figura 2.8. Feixes emergentes possíveis quando uma amostra sólida é incidida com um feixe de intensidade I_0 . Os círculos representam os átomos ou defeitos do sólido que estão interagindo com a luz incidente [10].

No estudo da interação da radiação com a matéria podem se utilizar três diferentes aproximações, dadas por uma aproximação semi-clássica, clássica e quântica.

- ✚ Na aproximação semi-clássica, um sólido é descrito pela sua resposta quântica, enquanto à radiação é ainda considerada clássica. Neste caso, o modelo do oscilador clássico deve ser modificado para levar em conta as energias discretas dos íons nos sólidos.
- ✚ Na aproximação clássica, o sólido é descrito como um meio contínuo caracterizado por uma constante dielétrica ϵ e sua permeabilidade magnética

μ . A interação com o campo eletromagnético é descrita pelo modelo de Lorentz no oscilador clássico.

- ✚ Na aproximação quântica, tanto matéria como radiação tem um tratamento quântico.

As transições ópticas de interesse neste trabalho são associadas aos íons dopantes que geralmente são introduzidos nas amostras durante o processo de crescimento a preparação das mesmas. Estes centros ópticos interagem com o campo de radiação, considerando um campo eletromagnético sendo formado por ondas clássicas interagindo com as cargas presentes na matéria. A interação entre cargas, interação de spin e o campo magnético, são tratadas por teoria de perturbações dependente do tempo, obtendo-se como resultado, transições entre estados estabelecidos pelas interações estáticas. O campo eletromagnético atuando sobre a amostra é suficientemente intenso de tal modo que possa ser considerado clássico e ao mesmo tempo em que as interações internas nos íons sejam radiações fracas elas podem ser tratadas pela teoria de perturbação.

2.3.1 Hamiltoniano da interação

Considerando uma partícula carregada num campo eletromagnético [12], o Hamiltoniano é escrito como

$$H = \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - q\overrightarrow{\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)})^2 + q\varphi(\mathbf{r}, t), \quad (2.1)$$

Usando o calibre de Coulomb temos que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ e o potencial elétrico é $\varphi(\mathbf{r}, t) = 0$. O Hamiltoniano para o centro eletrônico no sólido deve agora ser modificado incluindo o campo eletromagnético da luz incidente:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_{EM}(t), \quad (2.2)$$

onde

$$\mathcal{H}_{EM}(t) = \sum_i \frac{e}{2m_i} (\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + 2S_i \cdot \mathbf{B} + e^2 \mathbf{A}^2), \quad (2.2)$$

onde \mathbf{r}_i é a posição do i -ésimo elétron. O termo $e^2 \mathbf{A}^2$ permite interações entre fótons através de seu acoplamento elétrico ao centro atômico; geralmente, ele é considerado desprezível, além disso, temos que $\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i - i\hbar \nabla \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i$, lembrando o calibre de Coulomb, então a perturbação torna-se:

$$\mathcal{H}_{EM}(t) = \sum_i \frac{e}{m_i} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + S_i \cdot \mathbf{B}). \quad (2.3)$$

Das equações de onda para os campos eletromagnéticos e considerado o potencial vetor num meio sem cargas livres, isotrópico, e não magnético, teremos que para os i elétrons de $4f$:

$$\mathcal{H}_{EM}(t) = \frac{e}{m_i} \sum_{modos} \sum_j e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_k t)} \left(\frac{p_j \cdot E_k^{(o)}}{\omega_k} + i S_j \cdot B_k^{(o)} \right) + c. c. \quad (2.4)$$

Para obter os valores máximos possíveis de p_j e S_j , na região óptica o efeito do termo $\frac{p_j \cdot E_k^{(o)}}{\omega_k}$ é muito maior que o efeito do termo S_j . E ainda, na região óptica, o comprimento de onda da radiação é muito maior que o tamanho dos átomos em questão, de modo que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \ll 1 \ll \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$. Pode-se aproximar a $1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j$. Atendo-se aos dois primeiros termos desta expansão e com algumas manipulações, o Hamiltoniano fica como:

$$\mathcal{H}_{EM}(t) \cong \sum_{modos} \sum_j e^{-i\omega_k t} \left(e \mathbf{r}_j \cdot E_k^{(o)} + \frac{e}{2m} (\mathbf{l}_j + 2S_j) \cdot \mathbf{B}_k^{(o)} + \frac{1}{2} \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{r}_j : \mathbf{k} E_k^{(o)} \right) + c. c. \quad (2.5)$$

O primeiro, segundo e terceiro termos na equação (2.5) são termos de dipolo elétrico (DE) e dipolo magnético (DM) e quadrupolo elétrico (QE), respectivamente. As intensidades relativas de três transições permitidas estão na razão aproximada de $DE: DM: QE \rightarrow 1: 10^{-5}: 10^{-6}$, comprovando que as transições de dipolo elétrico são as mais intensas. Dessa maneira, se infere que basta a interação dos átomos com o campo elétrico oscilante da onda na aproximação de dipolo elétrico.

Aplicando os resultados da teoria de perturbações dependente do tempo, sendo neste caso uma perturbação harmônica, se tem que a probabilidade de transmissão de dipolo elétrico de um estado 1 para um estado 2, ($|1\rangle \rightarrow |2\rangle$) é dada pela regra de Ouro de Fermi.

$$W_{ab}(DE) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{pol} \left| \left\langle 2 \left| \sum_j e \mathbf{r}_j \cdot E_k^{(o)} \right| 1 \right\rangle \right|^2 \rho_k(\omega), \quad (2.6)$$

onde a soma é sobre os dois modos de polarização, $\rho_k(\omega)$ é a densidade de modos k do campo e ω é a frequência central da transição.

2.4 Transições ópticas

Na análise da interação da radiação com a matéria, Einstein considerou que a probabilidade de transição estimulada pelo campo eletromagnético é proporcional à densidade de energia do campo de radiação na frequência de transição $U(\omega)$ [11,12]. Seguindo Einstein, a probabilidade de absorção estimulada entre estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ são dados por:

$$W_{12} = B_{12}U(\omega), \quad (2.7)$$

Onde B_{12} é chamado coeficiente de Einstein para absorção estimulada do estado $|1\rangle$ para o estado $|2\rangle$. Apresentado na figura 2.9

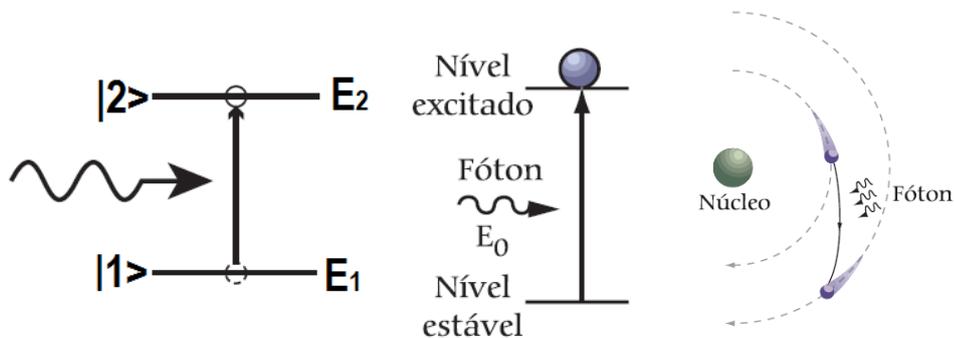


Figura 2.9 Representação esquemática do processo de Absorção de fótons nas transições de órbitas fóton [1,11].

Similarmente a probabilidade de emissão estimulada é dada por

$$W_{21} = B_{21}U(\omega), \quad (2.8)$$

onde B_{21} é o coeficiente de emissão estimulada do estado $|2\rangle$ para o estado $|1\rangle$. Levando-se em conta a degenerescência do nível $|1\rangle$ como sendo g_1 e a degenerescência do nível $|2\rangle$ como sendo g_2 , para a mesma densidade de energia do campo de radiação, as probabilidades de emissão e absorção estimulada estão relacionadas por

$$g_1 W_{12} = g_2 W_{21} \leftrightarrow g_1 B_{12} = g_2 B_{21}. \quad (2.9)$$

Se houver um grande número de centros eletrônicos interagindo com o campo de radiação através de emissão e absorção estimulada, então, da equação (2.9) deduz-se que as populações de equilíbrio dos níveis N_1 e N_2 devem estar na razão $\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2}$.

Contudo, a razão correta para um sistema em equilíbrio térmico é dada pelo fator de Boltzmann,

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right), \quad (2.10)$$

onde k é a constante de Boltzmann. Portanto a população em equilíbrio no nível excitado é mais baixa que no nível fundamental. A fim de obter uma razão correta entre as populações, Einstein propôs um processo de emissão adicional, não estimulado pelo campo de radiação, chamado de emissão espontânea.

O coeficiente de Einstein para a emissão espontânea, A_{21} é a probabilidade de transição para este processo espontâneo do estado $|2\rangle$ para o estado $|1\rangle$. Para encontrar uma relação entre os coeficientes A e B, considere que os centros eletrônicos estão numa cavidade preenchida com a radiação eletromagnética. Estando o sistema em equilíbrio térmico a certa temperatura T, a densidade de energia do campo de radiação é representada pela fórmula de radiação de corpo negro, tal que:

$$U(\omega) = \left(\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 v^3}\right) \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}\right). \quad (2.11)$$

Então, para as variações nas populações entre os níveis de energia, se tem em conta as equações de taxa,

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 B_{12} U(\omega) + N_2 B_{21} U(\omega) + N_2 A_{21}, \quad (2.12)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{dN_1}{dt}, \quad (2.13)$$

onde $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Em equilíbrio, quando $\frac{dN_1}{dt} = 0$, obtém-se das equações (2.10), (2.12) e (2.13) as relações,

$$U(\omega) = \frac{A_{21}}{B_{21}} \left(\frac{1}{\frac{g_2 N_1}{g_1 N_2} - 1}\right). \quad (2.14)$$

Comparando as equações (2.14) com a equação da radiação de corpo negro (2.11), se obtém que:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right). \quad (2.15)$$

Em concordância com a equação (2.10), e

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2\nu^3}. \quad (2.16)$$

Portanto usando as equações (2.16) e (2.9), pode-se escrever a probabilidade total de emissão,

$$W_{21} = A_{21} \left[1 + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \right] = A_{21} [1 + n_\omega(T)], \quad (2.17)$$

onde $n_\omega(T)$ é o número de ocupação de fótons no modo eletromagnético de frequência angular ω , em equilíbrio em uma cavidade à temperatura T . Das equações (2.9) e (2.16), teremos

$$A_{21} = B_{21}n_\omega(T) = 2B_{21}\rho_k(\omega)\hbar\omega. \quad (2.18)$$

Mostrando que a probabilidade de emissão espontânea é numericamente igual à da emissão estimulada por um fóton em cada modo do campo eletromagnético, de maneira análoga, para a absorção estimulada, obtém-se

$$W_{12} = B_{12}U(\omega) = \left(\frac{g_2}{g_1}\right)A_{21}n_\omega(T) \quad (2.19)$$

As equações (2.17) e (2.19) são válidas para qualquer valor do número de ocupação n_ω , de um modo na frequência de ressonância.

2.4.1 Absorção

A absorção de luz pela matéria pode ser qualificada macroscopicamente pelo seu coeficiente de absorção $\alpha(\nu)$, sendo possível descrever matematicamente a variação dI da intensidade em função do comprimento de onda atravessado pela luz:

$$dI = -\alpha(\nu)I dx. \quad (2.20)$$

Integrando a equação (2.20), se tem que:

$$I(\nu, x) = I_0 e^{-\alpha(\nu)x}. \quad (2.21)$$

A intensidade da luz incidente, I_0 vai sofrer atenuação exponencial. Esta equação é conhecida como Lei de Beer.

Em termos microscópicos, considerem-se dois estados, um estado fundamental e um estado excitado, com energias E_2 e E_1 , respectivamente, e densidades de população N_1 e N_2 .

O coeficiente de absorção pode ser escrito em termos da seção eficaz de transição σ , como:

$$\alpha(\omega) = \sigma(\omega) \cdot (N_1 - N_2). \quad (2.22)$$

Então, no processo de absorção de um fóton de um sistema atômico, ocorre transferência de energia de um nível de mais baixa energia (o estado fundamental, por exemplo) para um nível de mais alta energia (ou estado excitado), sendo essa energia $\hbar\omega$.

2.4.2 Emissão espontânea

A emissão espontânea é um processo que ocorre, como o nome já sugere, espontaneamente. O átomo decai do estado metaestável para um estado de energia mais baixa emitindo um fóton cuja energia é dada por $\hbar\omega$, correspondente à separação de energia entre os estados envolvidos.

Uma representação esquemática do processo de emissão espontânea é ilustrada na figura 2.10

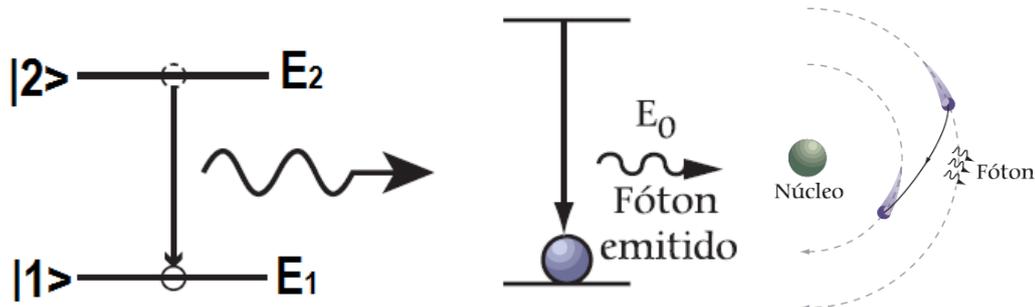


Figura 2.10 Representação esquemática do processo de emissão espontânea do Fóton [1,11].

2.4.3 Emissão estimulada

A emissão estimulada é um processo no qual o átomo, molécula ou íon no estado excitado interage de modo ressonante com o campo eletromagnético, decaindo para o estado de mais baixa energia e transferindo essa diferença de energia para o

campo eletromagnético. O fóton criado dessa maneira tem a mesma frequência, fase, polarização e direção dos fótons do campo incidente e, portanto, os fótons incidente e emitido são ditos coerentes.

Uma representação esquemática do processo de emissão estimulada é ilustrada na figura 2.11.

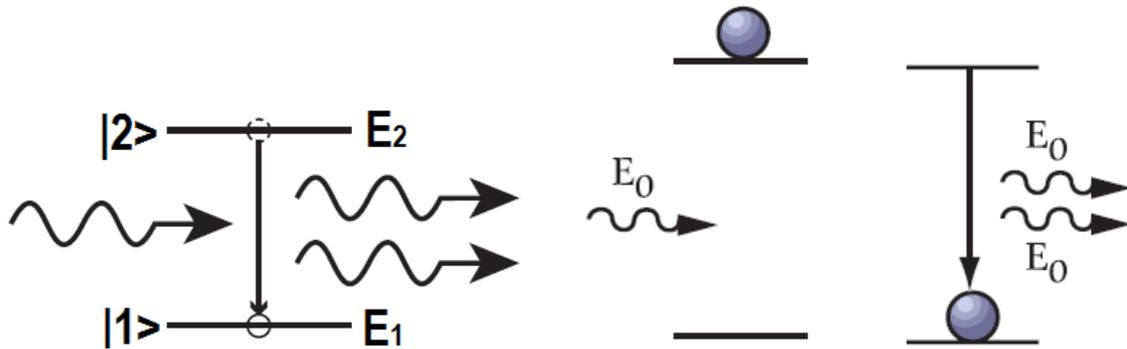


Figura 2.11 Representação esquemática do processo de emissão estimulada do fóton [1, 11].

2.5 Referencias bibliograficas

- [1] V. Bagnato. *Os fundamentos da luz laser*, **Física na escola**, v.2, p.4 (2001).
- [2] N.U. Wetter, E.P. Maldonado and N. D. Vieira Jr., “*Enhanced efficiency of a c.w. model-locked Nd: YAG laser by compensation of the thermally induced, polarization dependent bifocal lens*”, *Appl. Opts.*, v. 32, p. 5280(1993).
- [3] A. L. Harmer, A. Linz and D. R. Gabbe, “*Fluorescence of Nd³⁺ in lithium fluoride*” *J. Phys. Chem. Solids*, v.30, p. 1483 (1969).
- [4] H.Cao, Zhao. Y.G.; Ho, S.T.; Seelig, E.W.; Wang, Q.H.; Chang, R.P.H. “*Random laser Action in Semiconductor powder*”, *Phy. Rev. Lett.*, v.82, p.2278 (1999).
- [5] D. Jaque, O. Enguita J. Garcia Solé. *Optical characterization and laser gain modeling of NdAl₃(Bo₃)₄ (NAB) microchip laser crystal*, *J. Appl. Phys.* v.90, p.561(2001).
- [6] S. Garcia-Revilla, I. Iparraguirre, C. Cascales J. Azkargorta, *Random laser performance of Nd_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄ laser crystal powders*, *Opt. Mater* v.34, p.461 (2011).
- [7] V. S. Letokhov, “*Stimulated Emission of an Ensemble of Scattering Particles with Negative Absorption*,” *Jetp Lett-Ussr* v.8, p.262(1967).
- [8] H. Cao, J. Y. Xu, S. H. Chang. *Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media*, *Phys. Rev. E*, v.61, p.1985(2000).
- [9] D.S. Wiersma, *The physics and applications of random lasers*. *Nature Phys*, v.4, p.359(2008).
- [10] D. Jaque, J. Garcia Solé, “*Short-pulse generation from a resonantly pumped NdAl₃(BO₃)₄ microchip laser*.” v.30 p.397(2005).
- [11] R. Reisfield, “*Radiative and non-radiative transitions of rare earth ions glasses*”. (1975)
- [12] A. Yariv, *Quantum electronics*, California Institute of technology, (1989)
- [13] D. Jaque. “*Optimum conditions for ultraviolet laser generation based on self-frequency sum mixing in Nd³⁺ activated borate crystals*”. *J. Opt. Soc. Am. B* v.19 p. 1326 (2002).

3. LUMINESCÊNCIA E SEU USO COMO LASER ALEATÓRIO COM BASES NOS NANOCRISTAIS $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$

3.1 Introdução

A interação da matéria com os campos eletromagnéticos de altas intensidades é conhecida como óptica não linear. Estas altas intensidades correspondem a amplitudes dos campos elétricos comparáveis aos campos atômicos, gerando a polarização não linear do meio [1-2]. O primeiro trabalho na pesquisa experimental sobre a óptica não linear foi o desenvolvimento do laser em 1960, por T. H. Maiman [3]. Esta fonte de radiação é capaz de produzir luz de alta intensidade pelo efeito da emissão estimulada. Por meio da interação da luz laser com alguns materiais, ocorrem alterações em determinadas propriedades ópticas como, por exemplo, o índice de refração e o coeficiente de absorção. Depois do primeiro laser, surgiu a ideia da geração de luz com absorção negativa, feita por Letokhov em 1968 [4], prevendo teoricamente a possibilidade de gerar luz tipo laser por partículas espalhadoras como um meio óptico homogêneo de absorção negativa (ganho), devido ao movimento do fóton por espalhamento difuso.

Em 1986 Markushev et al. demonstraram o comportamento do laser feito com neodímio contido num pó de $Na_5La(MoO_4)_4$ à temperatura do nitrogênio líquido, onde eles observam a luminescência e a emissão estimulada do neodímio sob a influência de uma fonte de excitação, observado com pulsos de laser de duração de 30 ns. Tal emissão analisada através de um espectrômetro mostrou forte diminuição da duração dos pulsos emitidos e um forte crescimento simultâneo da intensidade de luminescência. O aparecimento de radiação estimulada tinha um limiar claro [5]. Experiências de laser aleatório semelhantes foram realizadas na temperatura ambiente em numerosos materiais feitos com misturas de pó dopados com neodímio e materiais cerâmicos também dopados com neodímio. Uma revisão dos trabalhos com lasers aleatórios é apresentada na ref. [6].

Os pós de borato de alumínio ítrio contendo neodímio $NdAl_3(BO_3)_4$ são considerados como materiais de laser de estado sólido, muito promissores [8]. Note-se que o borato de alumínio com neodímio tem muitas características que os tornam competitivos, tais como um baixo limiar do laser, um ganho elevado, têm alta

concentração de Nd^{3+} , e têm excelentes propriedades físicas e químicas [7]. Características comuns do neodímio em lasers aleatórios, tais como um estreitamento da linha espectral de emissão e o aparecimento de oscilações de relaxação acima de um valor de energia crítica foram observadas num pó de $NdAl_3(BO_3)_4$ pó por Noginov et al. [8]. Outros estudos sobre os materiais contendo neodímio como os desenvolvidos por E.O. Sequeira et al. apresentam as características ópticas dos íons de Nd^{3+} estruturados dos vidros de $SiO_2 - NaCO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3(SNAB)$ [9]. As propriedades radiativas dos vidros são determinadas por absorção, luminescência e a medição do tempo de decaimento entre níveis de energia. A emissão do Neodímio (Nd^{3+}) dentro dos cristais de CdS, foi atribuída aos mecanismos de conversão ascendente e os processos não radiativos por decaimento de multifônons e transferência de energia. Posteriormente foi relatada a caracterização óptica e a modelização do ganho do laser do cristal contendo borato de alumínio neodímio (NAB) por D. Jaque onde são identificados 118 níveis de energia para os íons de neodímio no cristal [10]. Os espectros de absorção e emissão foram coletados a temperatura ambiente e o formalismo de Judd-Ofelt foi usado para obter as seções transversais de emissão e a eficiência quântica. S. Garcia-Revilla, I. Iparraguirre, entre outros (2011), analisam experimentalmente os espectros de emissão espontânea e ação laser em pós $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ com x variando de 5% até 100%, excitando em 802 nm com um laser pulsado de nanossegundos [11]. A dependência da energia de limiar da ação laser ou laser aleatório assim como a eficiência da emissão laser aleatório de saída foram determinados como uma função da concentração de Nd. Os espectros de emissão espontânea foram medidos a 4mJ/pulso e os espectros de laser aleatório foram medidos a 20mJ/pulso de energia de excitação, com um diâmetro do feixe de excitação na amostra de 1,87 mm.

Mais recentemente, no trabalho publicado no Scientific Reports de por A. Moura et al foram analisados experimentalmente o processo de espalhamento múltiplo da luz que propicia a geração de segundo harmônico do laser aleatório nos pós de Nd:YAB o qual, foi excitado por um laser convencional operando no comprimento de onda de 806 nm, emitindo em várias frequências ópticas. Nesse trabalho foi observada a emissão de laser aleatório em 1062 nm, a geração de segundo harmônico do laser de excitação, em 403 nm (luz violeta), e

simultaneamente a geração de luz verde em 531 nm a auto geração de soma de frequências em 459 nm, obtendo luz azul, devido à interação não linear entre a emissão do laser aleatório e o laser de excitação. Os resultados obtidos demonstraram pela primeira vez a operação de um laser aleatório com múltiplos comprimentos de onda, obtidos via efeitos não lineares em um pó cristalino [12].

Neste capítulo serão descritos a luminescência Stokes e a emissão do laser aleatórios para os nano pós de borato de alumínio contendo ítrio e neodímio $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ foi observada a ação laser obtida na transição de energia ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, para as concentrações $0,05 \leq x \leq 1,00$ dos íons de neodímio (Nd^{3+}) contidos nos nanocristais, onde foi utilizada como fonte de excitação um laser pulsado operando em 808 nm, com frequência de repetição dos pulsos 5 Hz, ressonante com a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ do Nd^{3+} .

3.2 Espalhamento de luz por uma partícula

Uma onda propagante, ao interagir com a matéria, pode ser espalhada e/ou absorvida. O fenômeno de espalhamento faz com que mude a direção de propagação da onda incidente, enquanto a absorção altera a amplitude da onda [13]. A absorção negativa ou emissão estimulada, também é importante porque ela faz que haja uma amplificação do sinal.

O fluxo total absorvido ou espalhado por uma partícula é descrito pela probabilidade de uma onda incidente ser absorvida ou espalhada pelo meio, sendo determinada pela seção de choque. No espalhamento da luz pode considerar-se que os átomos são dipolos microscópicos, os quais espalham o campo eletromagnético.

O espalhamento da luz por partículas supostamente muito menores do que comprimento de onda para átomos e moléculas, é conhecido como espalhamento Rayleigh [14].

3.3 Realimentação coerente e incoerente

Na óptica convencional o laser é formado por uma cavidade de Fabry-Perot constituída por dois espelhos posicionados apropriadamente. A luz retorna para sua posição inicial após uma viagem completa entre os espelhos. A exigência de interferência construtiva determina as frequências de ressonância, $KL_c + \phi_1 + \phi_2 =$

$2\pi m$, onde K é o vetor de onda e L_c é o comprimento da cavidade. ϕ_1 e ϕ_2 representam as fases de reflexão dos dois espelhos e m é um número inteiro. Podemos dizer, portanto que a realimentação é coerente. Luz na frequência de ressonância tem uma perda mínima e desta forma passa mais tempo dentro da cavidade. O longo tempo de permanência dentro da cavidade facilita amplificação da luz. Quando o ganho e as perdas, de um modo ressonante, se equilibram ocorre oscilação laser neste modo. A condição de limiar é $R_1 R_2 e^{2\Gamma L_c} = 1$, onde R_1 e R_2 são as refletâncias dos espelhos e Γ é o coeficiente de ganho que tem dimensão de $[\text{comprimento}]^{-1}$.

Entretanto a realimentação incoerente ou não ressonante pode ser interpretada em termos de modos. Quando um dos espelhos da cavidade Fabry-Perot é trocado por uma superfície espalhadora, a emissão da cavidade por espalhamento torna o mecanismo de perda predominante para todos os modos. Ao invés de uma ressonância com alta eficiência, Q , temos um grande número de ressonâncias com baixas frequências que se sobrepõem espectralmente e formam um contínuo, isto é, não contém componentes discretas de frequências e o único elemento ressonante neste tipo de laser é a linha de amplificação do meio ativo.

Um laser de realimentação incoerente é um caso extremo de um laser multimodo com muitas interações entre os modos. A frequência de emissão central deste tipo de laser é determinada pela frequência de ressonância do meio de ganho e não pelos auto modos da cavidade. Este tipo de laser não possui coerência espacial, não é estável em fase, a estatística de fótons emitidos (Bose-Einstein) é muito diferente da estatística de um laser monomodo (Poisson) e sua frequência não depende das dimensões do laser, mas é determinada apenas pela frequência central da linha de amplificação; se a frequência central for estável, a emissão deste laser tem a frequência estável.

Dentre as possíveis alternativas para se obter uma cavidade multimodos em que as condições de realimentação não ressonante são satisfeitas [15], podemos destacar da figura 3.1: (a) uma cavidade com paredes internas irregulares e uma pequena abertura, (b) um laser com realimentação não ressonante devido substituição de um dos espelhos da cavidade por um meio altamente espalhador, (c) um ressonador quase concêntrico formado por dois espelhos côncavos e (d) material espalhador

que tem ao mesmo papel de um meio ativo de laser e de um ressonador efetivo fornecendo uma realimentação não ressonante.

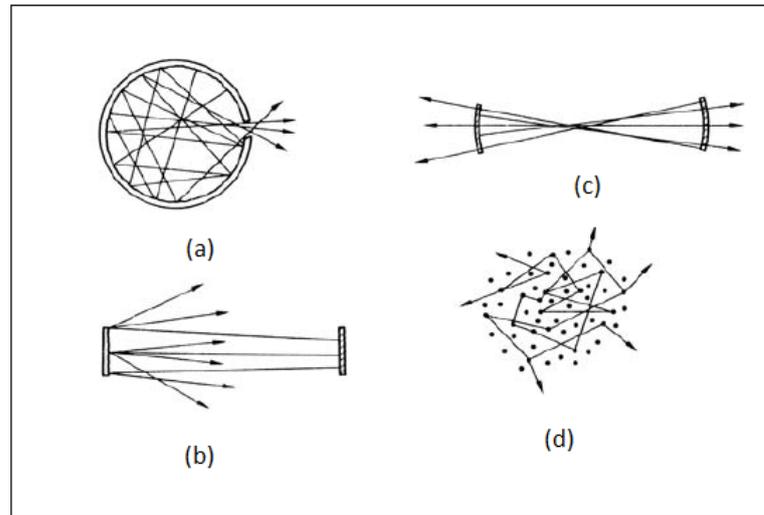


Figura 3.1. (a) Cavidades com paredes internas irregulares e uma pequena abertura, (b), laser com retroalimentação não ressonante devido substituição de um dos espelhos na cavidade por um meio altamente espalhador, (c) Ressonador quase concêntrico formado por dois espelhos côncavos e (d) conjunto de partículas espalhadoras.

3.4 Fotoluminescência Stokes

A fotoluminescência é o processo no qual determinada substância atinge um estado excitado a partir da absorção de radiação eletromagnética, e, a seguir, reemite fótons, passando a um estado de energia mais baixa. A radiação emitida pode ter energia menor ou maior do que a energia dos fótons absorvidos, dependendo dos mecanismos envolvidos no processo.

Na situação em que os fótons emitidos possuem comprimento de onda maior do que os absorvidos, a luz emitida é denominada fotoluminescência Stokes, e a diferença de energia entre as radiações absorvida e emitida é conhecida como “deslocamento Stokes”.

Normalmente, o deslocamento Stokes é resultante da emissão de fônons para a rede. Alguns exemplos estão representados na figura 3.2, onde em (a) pode-se observar um processo ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e é promovido a um estado excitado, de onde decai passando para um estado real de energia menor e emite um fóton. Já a figura 3.2 (b) mostra um processo não

ressonante, no qual o sistema absorve um fóton e passa a um estado virtual, decaindo não radiativamente para um estado real de menor energia através da emissão de um fônon, para enfim decair radiativamente ao estado fundamental. A figura 3.2 (c) representa um gráfico da emissão Stokes em comparação com a curva de absorção, enfatizando a diferença de energia entre ambos.

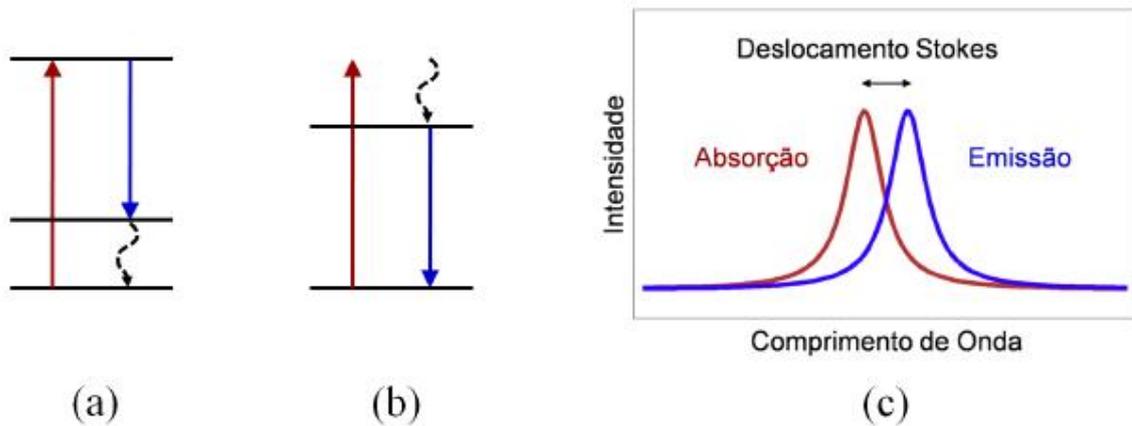


Figura 3.2. Fotoluminescência Stokes.

3.4.1 Experimento I: Excitação em 808nm

Os experimentos de fotoluminescência foram realizados utilizando o laser pulsado Nd:YAG (Opolette II, OPOTEK) que opera de 680-2200nm, com 7ns por pulso, a excitação foi efetuada operando em 808nm com uma taxa de repetição de 5 Hz. O feixe de excitação linearmente polarizado foi focalizado na amostra através de uma lente biconvexa com distância focal de 10 cm. O sinal de fotoluminescência foi coletado por uma lente biconvexa de distância focal igual a 20 cm numa direção perpendicular àquela do feixe incidente, sendo coletada por um espectrômetro acoplado com uma câmara CCD cuja resposta eletrônica é conectada a um computador via interface USB.

3.4.1.1 Montagem experimental

O aparato experimental básico e o esquema representativo utilizado na experiência são apresentados na figura (3.3).

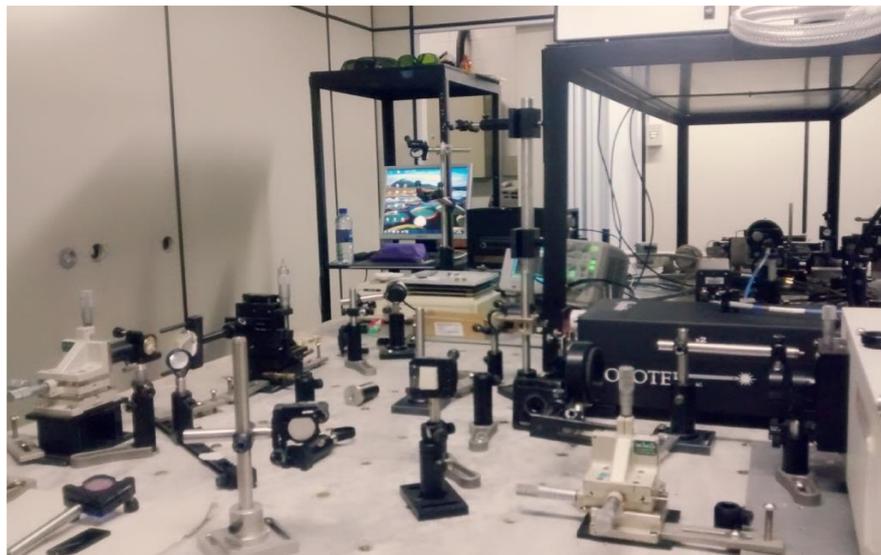
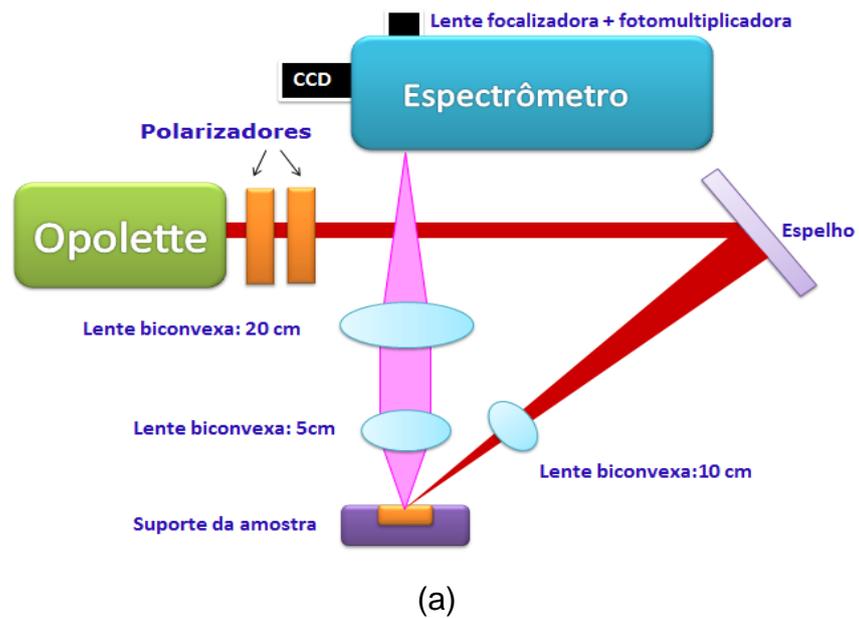


Figura 3.3: (a) Esquema representativo e (b) Aparato experimental.

3.4.1.2 Resultados Experimentais

Foram realizadas diferentes experiências que serão descritas neste capítulo. Na primeira experiência foi observada a dependência da intensidade de emissão como resposta da incidência do laser pulsado nos nanocristais em função da energia de excitação, foi utilizado um laser pulsado operando em 808 nm, com taxa de repetição de 5 Hz, incidindo sobre os nanocristais de borato de alumínio ítrio contendo neodímio. Foi feita uma varredura da energia de excitação do laser, desde

0.2 mJ até 3.0 mJ, a passos aproximadamente de 0.4 mJ, observando-se os espectros de fotoluminescência Stokes para cada uma das energias de excitação. A intensidade emitida exibiu uma dependência linear com o aumento da energia de excitação. Então, para realizar o gráfico e obter essa dependência linear entre a intensidade emitida e a intensidade de excitação ou incidente, foi necessário obter os espectros de fotoluminescência onde o comprimento de onda de excitação foi sintonizado em torno da transição de absorção ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$ coletando o máximo de fotoluminescência em $1,06\mu\text{m}$ devido à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Os espectros de Fotoluminescencia Stokes para as energias 0.2 mJ, 0.8 mJ e 1.28 mJ são apresentados na figura (3.4) para 40% de neodímio e 60% de ítrio no nanocristal, correspondentes à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

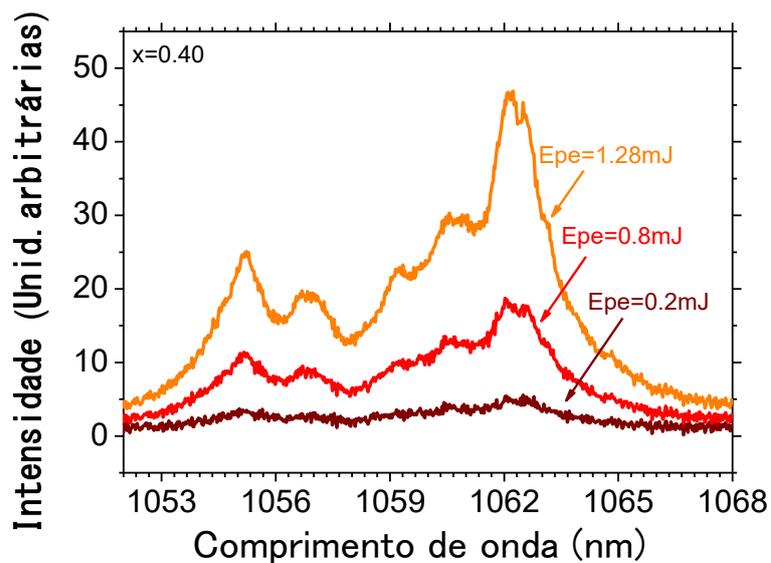


Figura 3.4. Espectro de luminescência para três energias de excitação da amostra com 40% de neodímio e 60% de ítrio.

A figura 3.5 ilustra o espectro de fotoluminescência Stokes para uma energia de 1,92 mJ, no nanocristal de 5% de neodímio e 95 % de ítrio, onde se pode apreciar que a intensidade máxima de emissão, correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ localizada em aproximadamente 1063 nm.

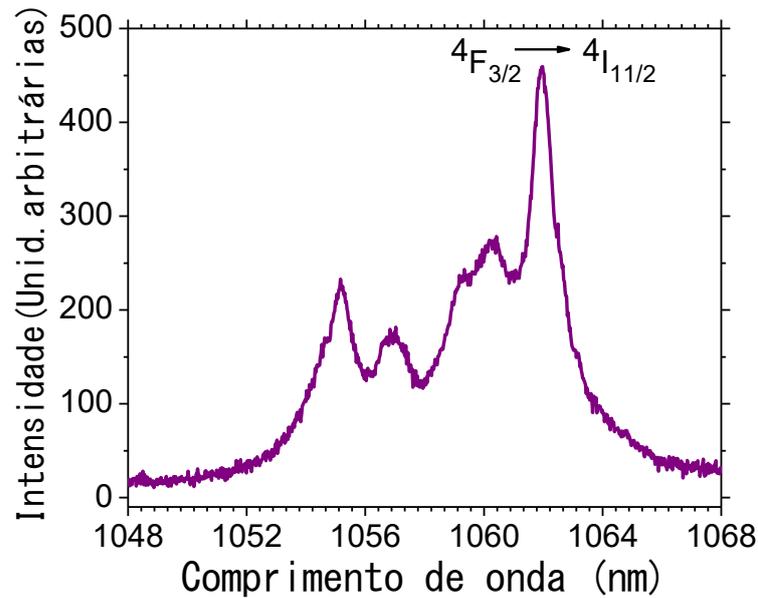


Figura 3.5. Espectro de emissão espontânea ou fotoluminescência Stokes para 5% de neodímio com energia de excitação de 1,92 mJ.

Os espectros de fotoluminescência Stokes para todos os nanocristais, foram registrados da mesma forma, usando o laser de excitação em 808nm, com energia de excitação de 0.2 mJ, na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ sendo ilustrado na figura 3.6.

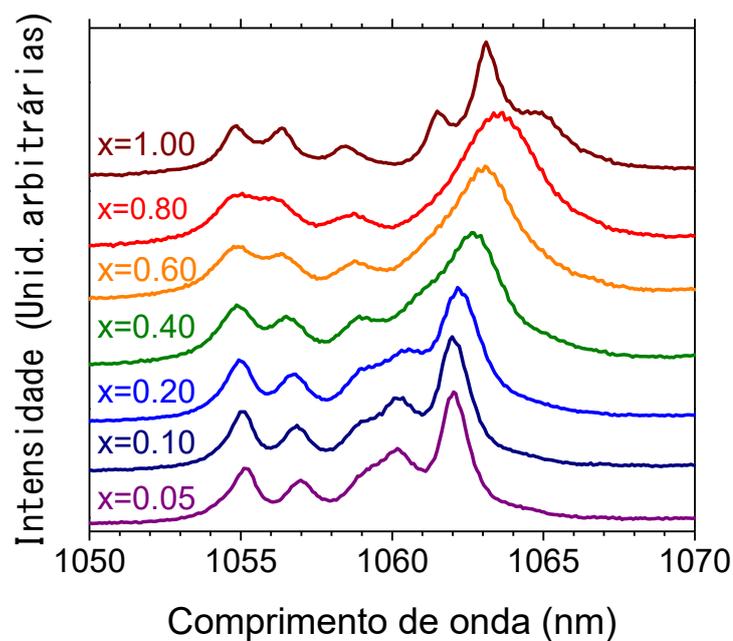


Figura 3.6. Espectro de fotoluminescência Stokes para as diferentes concentrações de neodímio para baixa energia de excitação em 0.20 mJ.

3.5 Laser aleatório

Um laser convencional consiste essencialmente de três partes:

- ✚ Meio ativo
- ✚ Fonte externa de energia (ou excitação)
- ✚ Cavidade óptica (ou ressonador)

O meio ativo pode ser gasoso, líquido, sólido. Para que ocorra a ação laser é necessário que existam átomos possibilitando emissão estimulada.

A excitação pode ser obtida a partir de lâmpadas alimentadas por uma fonte de alta tensão ou por outro laser como bombeamento elétrico.

Esta excitação atua no meio ativo aumentando o número de átomos no estado excitado possibilitando a inversão de população.

A cavidade óptica (ou ressonador) permite aumentar a probabilidade de relaxação induzida pelos próprios fótons emitidos pelo meio ativo. A cavidade óptica faz com que os fótons que emergem do sistema voltem para ele produzindo mais e mais emissão estimulada.

Isto é feito por meio de espelhos que são colocados nas extremidades dessa cavidade, provocando a reflexão dos fótons, conforme na figura (3.7).

Após a inversão de população ter ocorrido produzindo a excitação dos elétrons com ajuda da fonte externa, vamos ter muitas reflexões no interior da cavidade ressonante, fazendo que haja a emissão de um feixe de luz, que tem as características:

- ✚ Pequena largura espectral.
- ✚ Coerência: a emissão estimulada faz com que a radiação de muitos átomos seja sincronizada.
- ✚ Alta intensidade- a luz laser irradia de uma forma controlada.
- ✚ Direcional ou baixa divergência- ou seja, viaja numa só direção.

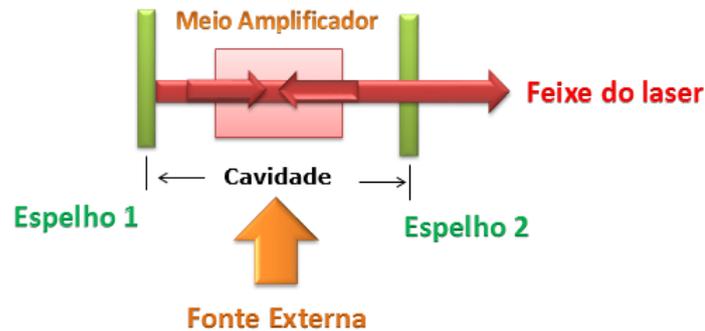


Figura 3.7. Esquema simplificado de um laser convencional.

No caso dos lasers aleatórios, a cavidade é substituída pela adição de elementos espalhadores, que com o meio de ganho leva a geração de emissão estimulada, ou seja, retiram-se os espelhos, e passa-se a ter apenas a fonte de excitação e o meio ativo para obtenção laser. Esse efeito foi descrito teoricamente por Letokhov [4], em 1967 com seção de choque de absorção negativa. Entretanto, a emissão do laser aleatório só foi observada por Gouedardet al. [16] em 1993, utilizando um pó de cloreto de neodímio hidratado ($NdCl_3 \cdot 6H_2O$), através da observação do estreitamento espectral e temporal. Os mecanismos de retroalimentação são devido ao espalhamento múltiplo da luz. Ocorrendo nesses meios, uma amplificação da luz pelo tempo de permanência da luz incidente no material, logo o sinal é espalhado centenas de vezes antes de sair do meio. Como o espalhamento da luz é um efeito totalmente aleatório, daí o termo de laser aleatório ser utilizado para descrever esta emissão. Na figura 3.8 pode-se observar esta condição devido às partículas espalhadoras [17].

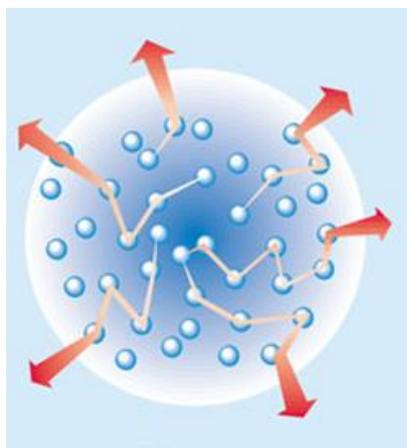


Figura 3.8. Meio ativo de partículas espalhadoras [17].

A figura 1.2 do capítulo um, representa um sistema quântico de quatro níveis de energia do Nd^{3+} ao ser inserido num cristal. A excitação é feita desde o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ para o nível de maior energia ${}^4F_{5/2}$, correspondendo à transição do estado $|0\rangle$ até $|3\rangle$. A seguir ocorre um decaimento rápido do estado $|3\rangle$ até $|2\rangle$, seguido da emissão laser entre os estados $|2\rangle$ e $|1\rangle$ correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Finalmente do estado $|1\rangle$ para o estado $|0\rangle$ ocorre um decaimento rápido não radiativo. Na figura 3.9, é apresentado o diagrama do sistema de quatro níveis de energia dos íons de neodímio analisados neste trabalho, cujas energias correspondem a

$$\Delta E_{30} = E_3 - E_0 = \hbar\omega_p,$$

$$\Delta E_{21} = E_2 - E_1 = \hbar\omega_l, \quad (3.1)$$

onde ω_p é a frequência do laser incidente, e ω_l é a frequência do laser emitido.

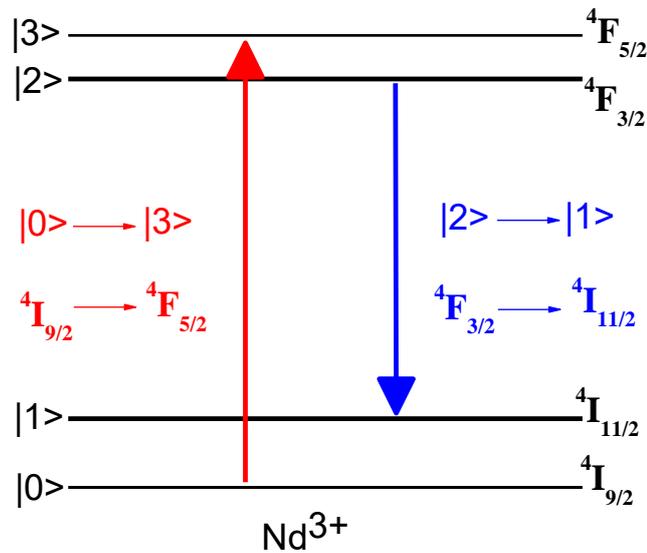


Figura 3.9. Diagrama do sistema de quatro níveis de energia para o neodímio (Nd^{3+}) inserido no nanocristal.

As equações de taxa que relacionam à fonte de excitação as transições radiativas e as populações nos níveis de energia estão indicadas abaixo. Esta dada pela população total nos níveis de energia é dada por:

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + N_3, \quad (3.2)$$

onde N_i é a densidade de população do estado i – étimo com $i = 0, 1, 2$ e 3 dada por o fator de população de Boltzmann,

$$N_i \propto \exp\left(\frac{h\nu_{ij}}{KT}\right). \quad (3.3)$$

A variação temporal da população no estado $|3\rangle$ é dada por

$$\frac{dN_3}{dt} = (N_0 - N_3)W_{03} - N_3\rho_3, \quad (3.4)$$

onde ρ_3 é a taxa de decaimento da população do estado $|3\rangle$ e W_{03} é a probabilidade de absorção desde o estado fundamental $|0\rangle$ para o estado excitado $|3\rangle$. Analogamente, as variações das populações nos estados $|2\rangle$ e $|1\rangle$ são descritas por

$$\frac{dN_2}{dt} = (N_1 - N_2)W_{21} - N_2\rho_2 + N_3\rho_{32}, \quad (3.5)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0\rho_{01} - (N_1 - N_2)W_{21} - N_1\rho_{10} + N_3\rho_{21} + N_3\rho_{31}, \quad (3.6)$$

onde W_{21} é a probabilidade de absorção entre os estados $|2\rangle$ e $|1\rangle$ e ρ_3 é a taxa de decaimento da população do estado $|2\rangle$, e $\rho_{01}, \rho_{10}, \rho_{21}, \rho_{31}$ e ρ_{32} são as taxas de decaimento da população entre os estados fundamental $|0\rangle$ para o estado excitado $|1\rangle$, do estado $|1\rangle$, entre os diferentes estados, respectivamente.

O sistema laser estudado é representado pelos quatro níveis de energia do Nd^{3+} , inseridos no nanocristal, de modo que o estado fundamental $|0\rangle$ corresponde ao estado ${}^4I_{9/2}$, e os níveis de maior energia, correspondientes aos estados $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$ são os estados ${}^4I_{11/2}$, ${}^4F_{3/2}$ e ${}^4F_{5/2}$ respectivamente.

Entretanto, devido ao campo cristalino estes níveis são desdobrados em vários níveis de energia como indicados na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energia dos estados do Nd^{3+} nos nanocristais estudados.

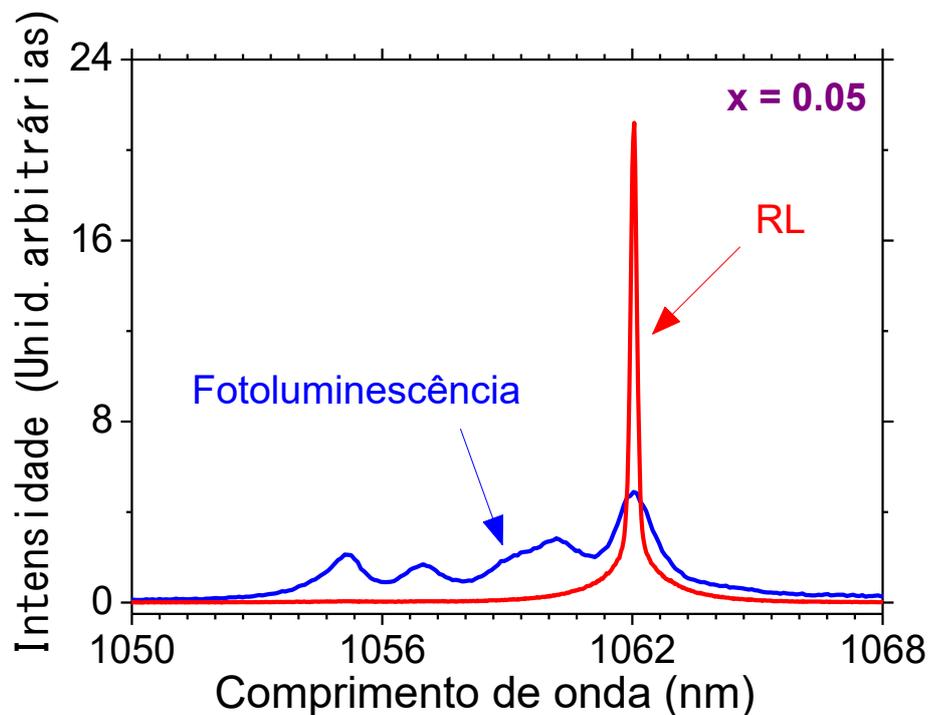
Estado	Nível de energia	Energia(cm^{-1})
0>	$^4I_{9/2}$	0
		49
		147
		271
		323
		1934
1>	$^4I_{11/2}$	1948
		1964
		2083
		2104
		2142
		11364
2>	$^4F_{3/2}$	11436
3>	$^4F_{5/2}$	12363
		12432
		12455
		12530
		12576
		12627
		12694

3.5.1 Experimento II: Excitação em 808nm

Considerando o mesmo esquema experimental usado para obter os espectros de fotoluminescência Stokes, onde foi utilizado o laser pulsado Nd: YAG (Opolette II, OPOTEK) excitando (em 808nm, taxa de repetição de 5 Hz) a transição desde o estado fundamental do Nd^{3+} para o estado $^4F_{5/2}$, foi observado o comportamento do laser aleatório em cada uma das amostras.

3.5.2 Resultados Experimentais

Os resultados experimentais são obtidos pela caracterização da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, que é a transição laser ou laser aleatório (RL). Os espectros de fotoluminescência, laser aleatório e largura de linha foram medidos em torno do comprimento de onda de emissão $\lambda_{em} = 1064 \text{ nm}$ para várias energias de excitação. Na figura 3.10 (a) observa-se o espectro de fotoluminescência Stokes com baixa energia do laser de excitação e o laser aleatório (RL) usando a energia máxima do laser de excitação na amostra com 5% de neodímio e 95% de ítrio. Na figura 3.10 (b) os dois espectros foram normalizados para ilustrarmos mais claramente o estreitamento da banda espectral centrada em $\approx 1062 \text{ nm}$.



(a)

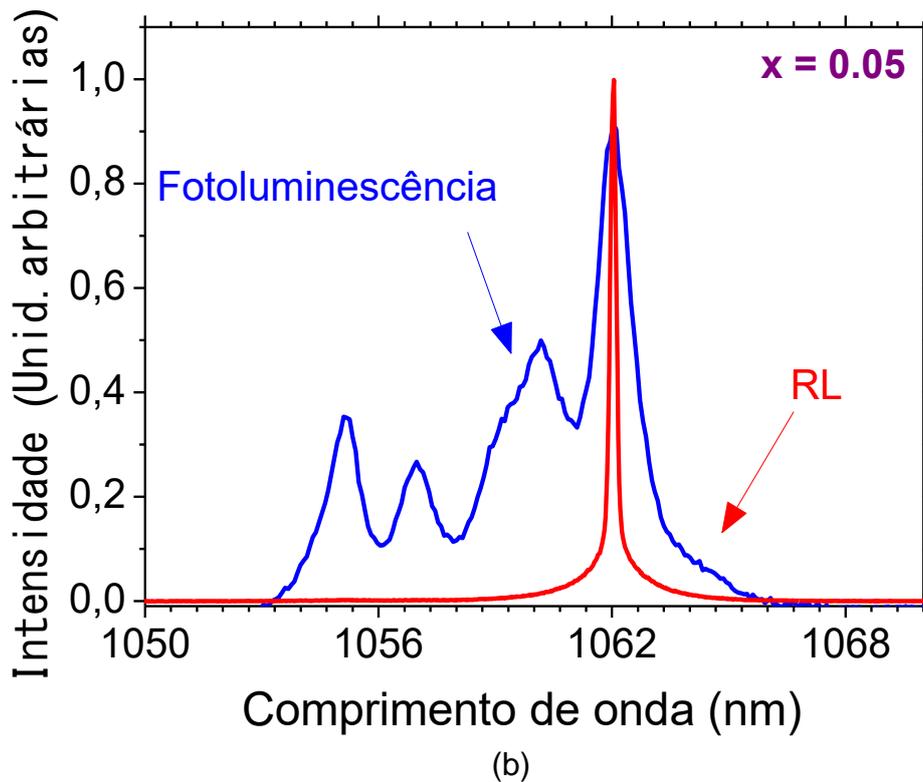


Figura 3.10. (a) Espectro de emissão espontânea e laser aleatório para baixa e alta energia de excitação desde 1050 nm até 1068 nm, e (b) intensidade normalizada para o espectro de fotoluminescência e o espectro de laser aleatório, na amostra com 5% de neodímio e 95% de ítrio.

Analizando-se o comportamento de todas as amostras para baixas e altas intensidades de excitação observou-se que o perfil espectral emitido, apresenta a mesma banda espectral larga para baixa energia e com o aumento da energia de excitação se observa um estreitamento nessa mesma banda, analogamente ao resultado da figura 3.10. O comprimento de onda da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, aproximadamente em $1,06 \mu m$, coincide com o máximo da curva de ganho para as amostras. Fazendo regressão linear e utilizando OriginPro 8, se apresenta na figura (3.11) o comportamento da intensidade emitida em função da energia de excitação nas diferentes amostras.

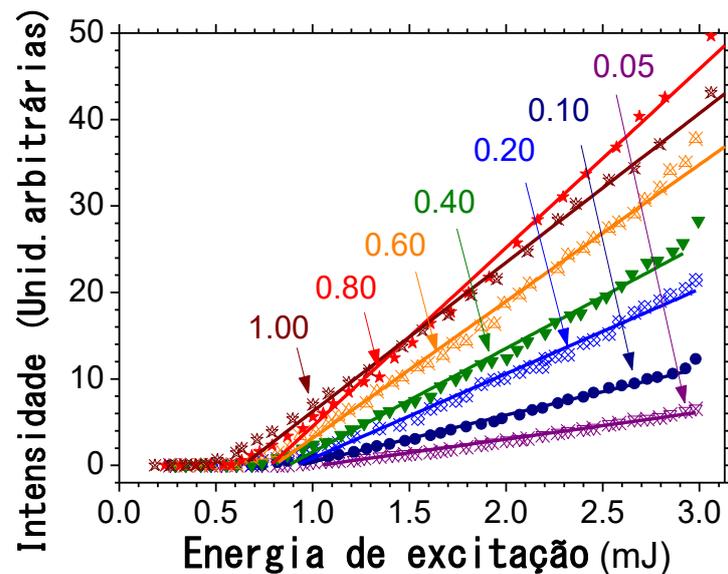
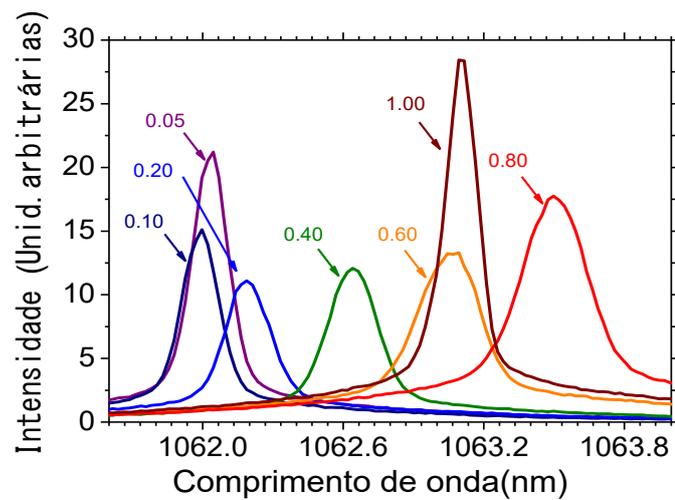


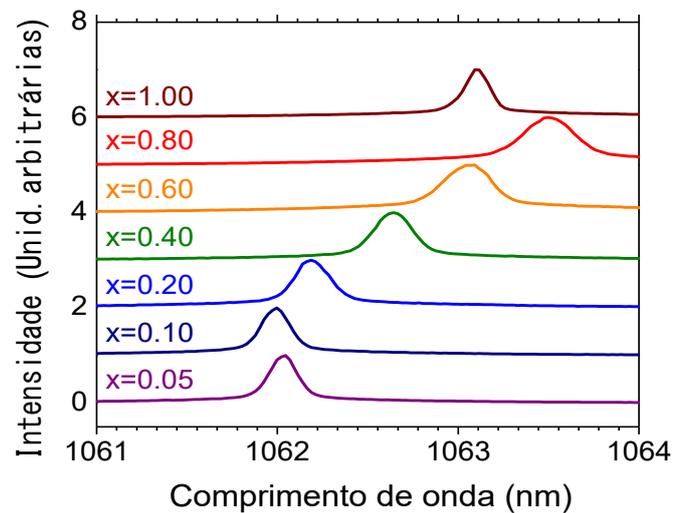
Figura 3.11. Dependência da Intensidade emitida em função da energia de excitação.

Os resultados mostrados na figura 3.11 representam uma média de 300 espectros para cada energia. Observa-se que a eficiência na inclinação para 80% de neodímio é maior que o 100%. Isto é interpretado analisando-se as distorções produzidas na rede cristalina pelos íons de neodímio com mudança na simetria local.

Os espectros dos lasers aleatórios correspondentes à máxima energia do laser de excitação (3.0 mJ), são apresentados na figura 3.12 (a) os quais foram medidos para cada uma das concentrações de neodímio. Se observa um estreitamento e o crescimento do pico principal da intensidade emitida à medida que aumentava a energia de excitação no espectro de fotoluminescência medido em cada amostra. Este efeito é atribuído às pequenas distorções do campo cristalino ocasionadas pela diferença entre os raios iônicos do ítrio e do neodímio (o raio iônico do ítrio é maior que o raio do neodímio). Ao substituir os íons de ítrio por neodímio, os Nd^{3+} podem ocupar dois diferentes sítios na rede e, portanto ocorrem pequenas distorções na rede cristalina em torno dos íons de neodímio. Em consequência, as energias dos estados eletrônicos do Nd^{3+} sofrem deslocamentos e para cada concentração de neodímio, observa-se a emissão laser em diferentes comprimentos de onda como ilustrado na figura 3.12.



(a)



(b)

Figura 3.12. (a) Espectro do laser aleatório correspondente à máxima energia de excitação de 3.0 mJ, (b) Espectros do laser aleatório onde se observa o deslocamento do pico de máxima intensidade de emissão para as diferentes amostras.

Os comprimentos de onda do laser aleatório, ressonante com a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$, apresentados na figura 3.13 (b), estão indicados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Comprimentos de onda para as diferentes concentrações de neodímio, obtidos dos espectros de transição laser para a figura 3.12 (a) e (b).

<i>Concentração $x - Nd^{3+}$</i>	<i>Transição</i>	$\lambda_{em}(nm)$	$\Delta E_{em}(cm^{-1})$
0.05		1062,1	9415,7
0.10		1062,1	9416,2
0.20		1062,2	9414,5
0.40	${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	1062,6	9410,5
0.60		1063,1	9406,7
0.80		1063,5	9402,9
1.00		1063,1	9406,4

Os nanocristais com $x = 5\%$, 10% , 20% e 40% contem maior concentração de ítrio e menor quantidade de neodímio, e, portanto apresentam uma simetria na rede diferente dos cristais com maior concentração de neodímio. Na tabela 3.3 se apresentam os subníveis de energia para o estado ${}^4I_{11/2}$.

Tabela 3.3: Subníveis de energia para o estado ${}^4I_{11/2}$ dentro do nanocristal de borato de alumínio e ítrio.

<i>Estado</i>	$\lambda_{em}(nm)$	$E_{em}(cm^{-1})$
	a	1934
	b	1948
	c	1964
${}^4I_{11/2}$	b	2083
	e	2104
	f	2142

Alem da dependência do comprimento de onda para diferentes concentrações de neodímio, existe um alargamento das linhas espectrais devido à desordem estrutural provocado pela substituição do Y^{3+} por Nd^{3+} que têm diferentes raios iônicos também devido à interação neodímio- neodímio. Para $x = 1,00$ os grãos

cristalinos assumem uma estrutura monocliníca com menor simetria que as dos outros grãos, sendo mais ressonante com a emissão laser em 1063 nm. Alterações semelhantes nos espectros de Fotoluminescência Stokes para os cristais de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ foram relatados por Benayas et al. [25], e as mudanças estruturais foram previamente estudadas por Jung et al. [21].

As eficiências de inclinação obtidas por regressão linear dos dados para $EPE > (EPE)_{th}$ estão representados na Figura 3.13 como uma função da concentração dos íons de neodímio, a eficiência é proporcional ao coeficiente angular das retas traçadas para $EPE > (EPE)_{th}$. Para concentração Nd^{3+} aumentando de 0,05 até 0,80, a eficiência inclinação apresenta um aumento de sete vezes enquanto o $(EPE)_{th}$ diminuiu $\approx 35\%$. Para correlacionar o comportamento RL com a concentração de Nd^{3+} se definiu o “indicador de mérito” (FOM: sigla em inglês para Figure-of-merit) dado por

$$FOM = \frac{\text{coeficiente angular}}{\text{energia de excitação}} \quad (3.6)$$

o qual assume os valores de 1,2, 12, e 14 para X igual a 0,05, 0,80 e 1,00, respectivamente, indicando que a amostra com X = 0.80 é a mais eficiente na emissão RL sendo $\approx 20\%$ mais eficiente do que com a amostra X = 1.00.

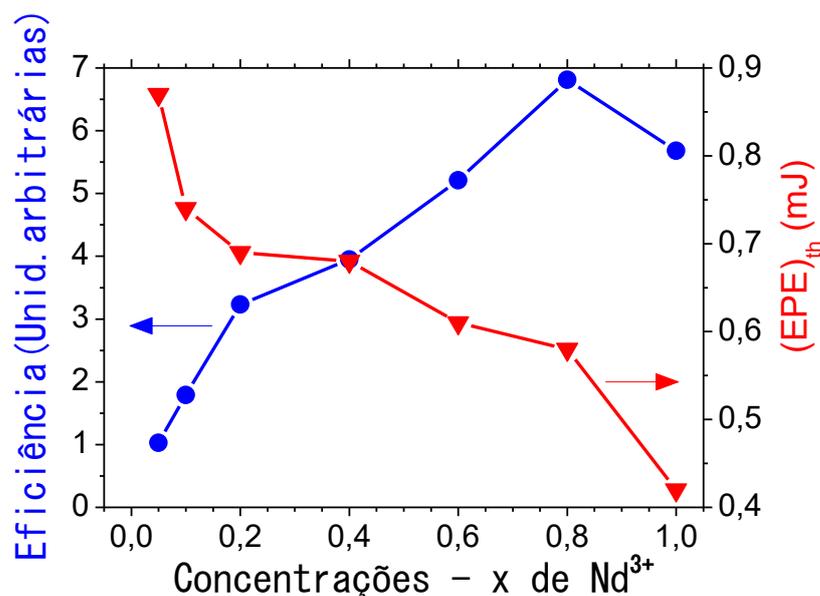


Figura 3.13. Eficiência do laser aleatório em função da concentração do neodímio.

3.6 Tempos de decaimento radiativo dos níveis de energia

Para caracterizar melhor o comportamento dos lasers aleatórios foi medido o tempo de decaimento a partir do nível ${}^4F_{3/2}$. Para baixa intensidade de excitação a evolução temporal da densidade de população do estado excitado é dada pela equação:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t), \quad (3.24)$$

onde A_T é a taxa de decaimento [22] (ou probabilidade total de decaimento), que pode ser representada como:

$$A_T = A + A_{nr}, \quad (3.25)$$

sendo A a taxa de radiação (de tal forma que coincide com o coeficiente de Einstein de emissão espontânea) e A_{nr} é a taxa de decaimentos devido aos processos não radiativos. A solução da equação diferencial (3.24) dá a densidade de população do estado excitado a qualquer momento t :

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t}, \quad (3.26)$$

onde N_0 é a densidade de população no estado excitado no tempo $t = 0$, isto é imediatamente depois de absorver luz.

O proceso de inversão de população pode ser observado experimentalmente mediante a análise temporal da luz emitida. A intensidade da luz emitida num tempo t , $I_{em}(t)$, é proporcional à densidade de população dos estados excitados por unidade de tempo, $\left(\frac{dN(t)}{dt}\right)_{radiativo} = AN(t)$, de modo que pode ser escrita como:

$$I_{em}(t) = C \times AN(t) = I_0 e^{-A_T t}, \quad (3.27)$$

onde C é a constante de proporcionalidade e $I_0 = C \times AN_0$ é a intensidade no tempo $t=0$. A equação (3.27) descreve a intensidade emitida em cada instante, com o tempo de vida dado por $\tau = 1/A_T$. Este tempo de decaimento da intensidade emitida, pode ser obtido a partir do gráfico do logaritmo da intensidade em função do tempo t . A equação (3.25) é descrita em termos dos tempos radiativo e não radiativo como:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A_{nr}, \quad (3.28)$$

onde $\frac{1}{\tau_0} = A$, é chamado o tempo de vida radiativo. No caso geral $\tau < \tau_0$, quando ocorrem processos não radiativos.

A eficiência quântica η pode ser expressa em termos de τ_0 e do tempo de vida de τ :

$$\eta = \frac{A}{A+A_{nr}} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (3.29)$$

Na figura 3.14 está ilustrado o sinal correspondente ao decaimento temporal.

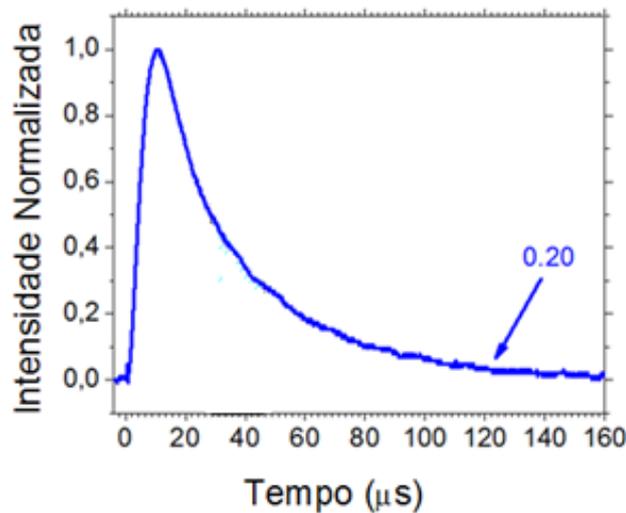


Figura 3.14. Decaimento temporal da luminescência na amostra $x=0.20$ de neodímio em $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$.

Num laser devido ao processo de emissão estimulada, o tempo de vida do estado emissor é bastante reduzido e fica próximo da duração do pulso de excitação.

3.6.1 Experimento III: excitação em 808nm para baixa energia

O tempo de decaimento determinado para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ foi obtido utilizando intensidades de excitação abaixo e acima do limiar de operação do laser aleatório. Na figura 3.15, se apresenta a montagem experimental para a medida da evolução da intensidade de emissão em função do tempo.

3.6.2 Montagem experimental

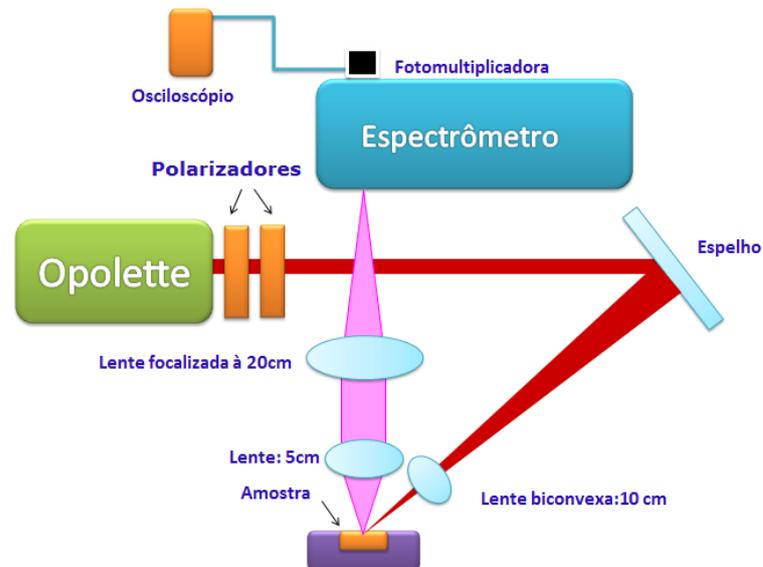
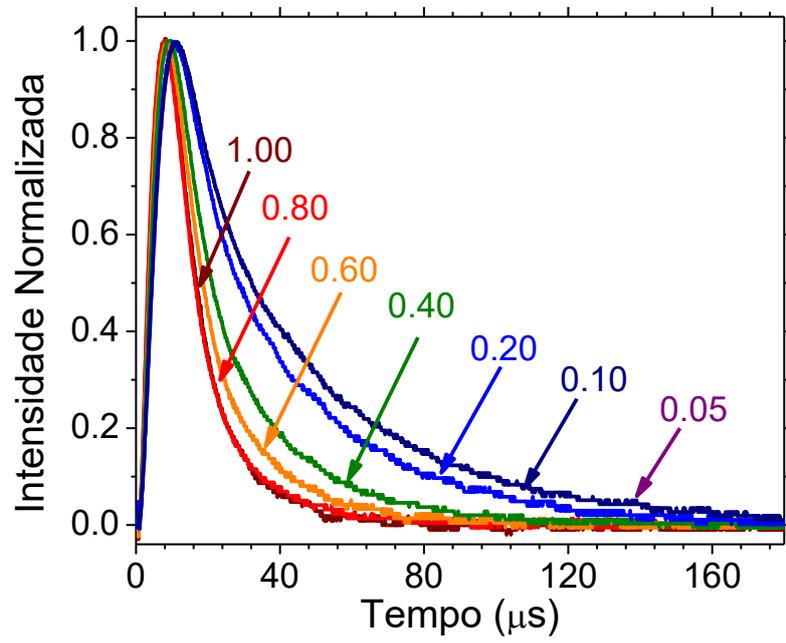


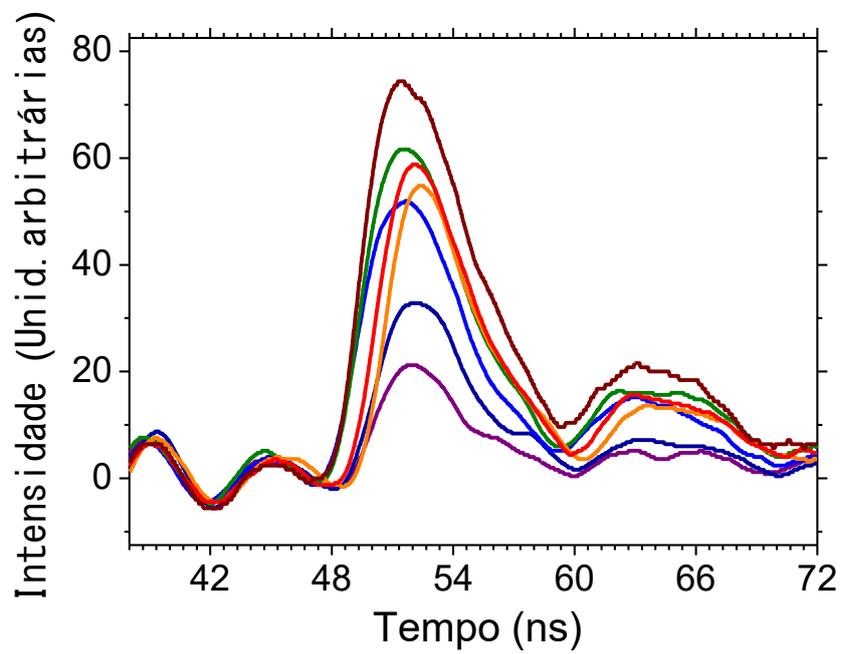
Figura 3.15. Montagem experimental do tempo de decaimento.

3.6.3 Resultados Experimentais

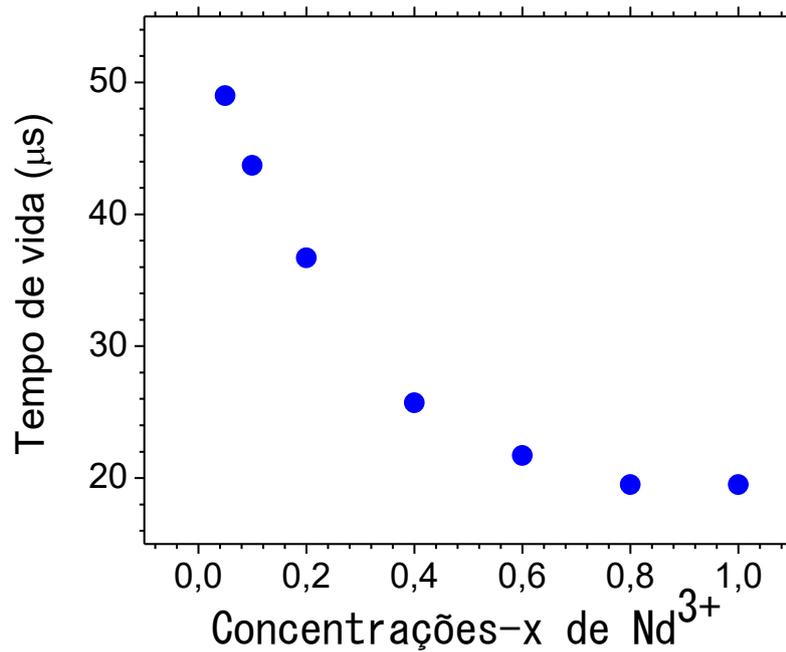
As curvas de decaimento para a energia de excitação abaixo do limiar são apresentadas na figura 3.16. Na figura 3.16 (a) são indicados os resultados coletados abaixo do limiar, em 3.16(b) os sinais obtidos para excitação com energia acima do limiar de operação do laser aleatório (RL). Note a redução do tempo de decaimento por cerca de tres ordens de grandeza. Os tempos de decaimento medidos (~ 10 ns) são da ordem da duração do pulso de excitação. A figura 3.16 (c) ilustra o comportamento do tempo de vida em função das concentrações de Nd^{3+} indicando a influência da interação íon-íon de neodímio dada por a concentração de neodímio.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.16. Tempo de vida $\tau_{4F_{3/2}}$ (a) abaixo do limiar, (b) acima do limiar do laser aleatório e (c) Tempo de vida entre níveis de energia em função das diferentes concentrações de neodímio (Excitação em 808 nm).

Da figura 3.16 (c) se obtém os valores indicados na Tabela 3.4 que mostra a redução no tempo de decaimento em função da concentração de Nd^{3+} .

Tabela 3.4: Tempo de vida do nível $4F_{3/2}$ para as concentrações de Nd^{3+} nos nano pós de $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ na energia de excitação em 808nm.

$Nd^{3+} x - \text{Concentração}$	$\tau_{4F_{3/2}} (\mu s)$
0.05	49
0.10	44
0.20	37
0.40	26
0.60	22
0.80	20
1.00	20

3.7 Largura de linha à meia altura

A largura à meia altura, algumas vezes referida como FWHM (sigla em inglês para Fullwidthathalfmaximum), da curva de intensidade emitida em função do comprimento de onda.

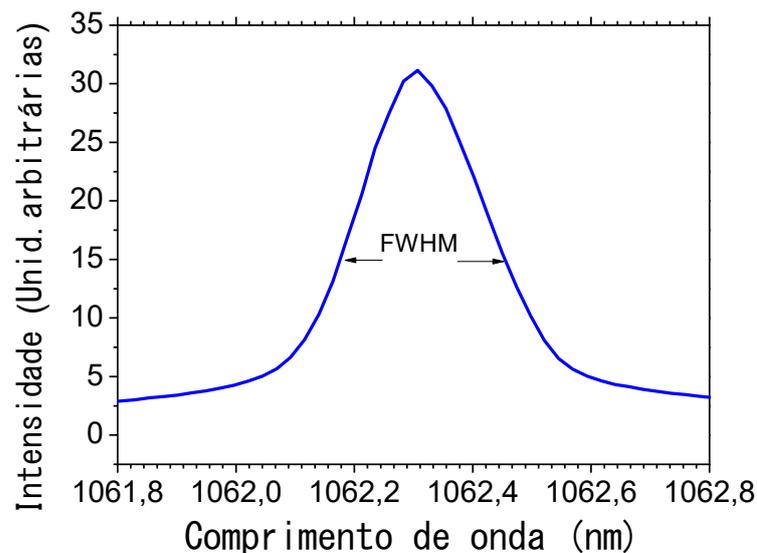


Figura 3.17. Representação da largura a meia altura (FWHM) para a intensidade emitida na ação laser em função do comprimento de onda na amostra com 20% de neodímio e 80% de ítrio.

3.7.1 Experimento IV: excitação em 808nm

Dos espectros obtidos para o laser aleatório, obtivemos as curvas apresentadas na figura 3.12, de onde se pode determinar a largura de linha da banda de emissão.

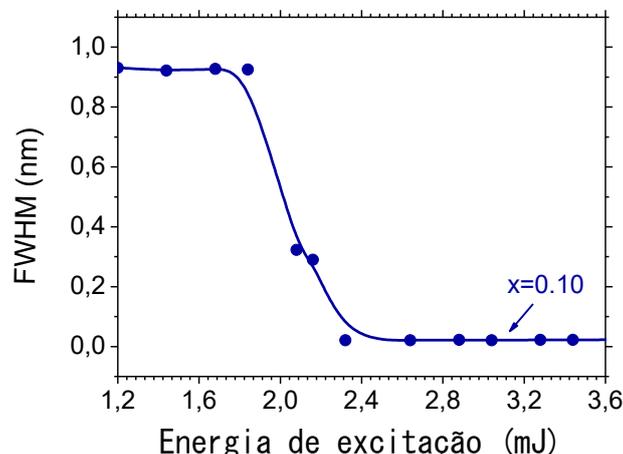
Fazendo uso do comando analysis-Integrated de Originpro8, obtivemos valores da largura a meia altura para cada concentração de neodímio, as quais estão descritas na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Largura à meia altura para as concentrações de neodímio e ítrio nos nanocristais de borato de alumínio e Ítrio.

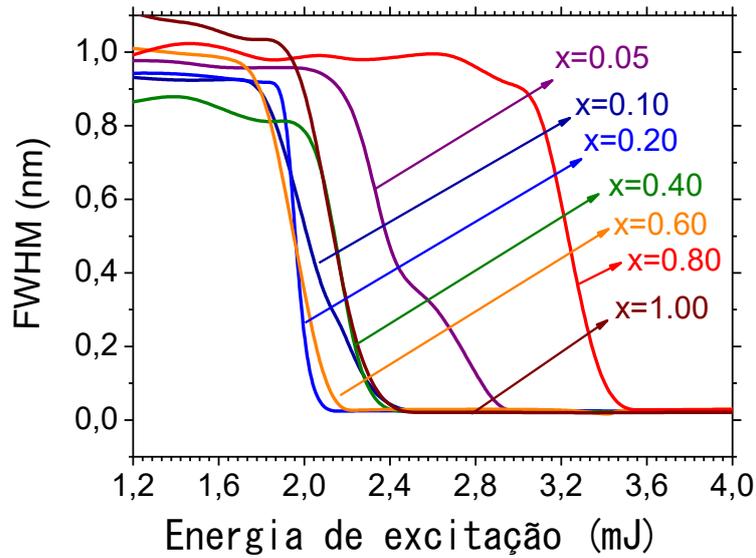
$Nd^{3+} x - \text{Concentração}$	$\delta\lambda FWHM$ (nm)
0.05	0,19
0.10	0,20
0.20	0,25
0.40	0,26
0.60	0,34
0.80	0,38
1.00	0,19

3.7.2 Resultados Experimentais

Na figura 3.18 (a) pode-se apreciar a largura à meia altura em função da energia do laser de excitação para o nanocristal contendo 10% de neodímio e 90% de ítrio. Na figura 3.18 (b) está ilustrado o comportamento para as diferentes concentrações de neodímio, onde se observa que a largura a meia altura para 80% é maior que para as outras concentrações, como indicado na Tabela 3.5. Já na figura 3.19 pode observar-se melhor o comportamento da largura à meia altura em função da concentração de Nd^{3+} . O estreitamento considerável entre as concentrações de 80% e 100% é devido à localização dos íons de Nd^{3+} em uma nova simetria do grupo espacial (C2/C) da estrutura cristalina.



(a)



(b)

Figura 3.18. Largura à meia altura da intensidade normalizada de banda de amplitude máxima, centrada em 1062 nm, como uma função da energia de excitação para (a) 10% de neodímio e (b) para as diferentes concentrações de neodímio.

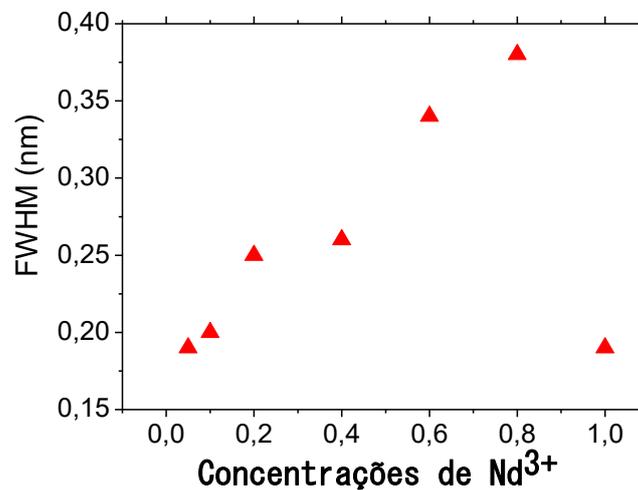


Figura 3.19. Largura à meia altura da banda espectral máxima de maior intensidade, centrada em 1062 nm, como uma função das concentrações de neodímio nas amostras (Energia do laser de excitação 3.0 mJ).

3.8 Área do feixe de excitação

3.8.1 Experimento V: excitação em 808nm

A medição da área do feixe de excitação foi feita de acordo com o arranjo experimental da figura 3.20, usando um laser Opolette 532 nm pulsado operando em 808 nm, com 5 Hz de taxa de repetição. Lembrando a figura 3.3 (a) o suporte com a amostra foi substituído por uma câmera CCD. Neste caso o feixe de excitação, incide sobre a câmera CCD USB 2.0 Digital de Thor Labs. (1024 × 768 *pixels*), e obtêm-se cinco imagens do feixe de excitação, para determinar o seu diâmetro ao incidir nas amostras.

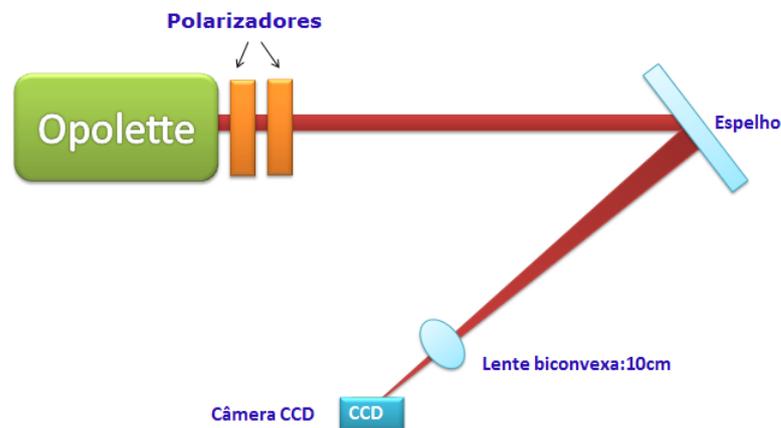


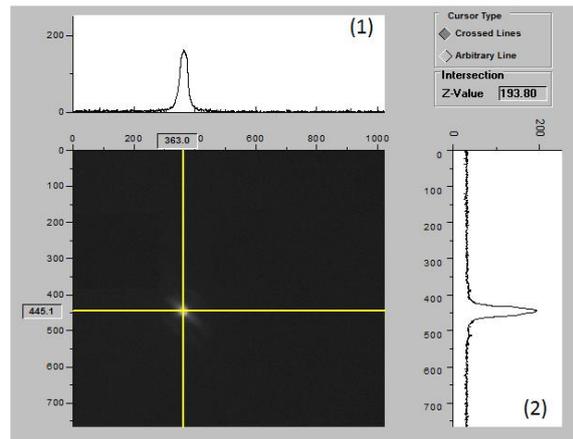
Figura 3.20. Arranjo experimental.

3.8.2 Resultados Experimentais

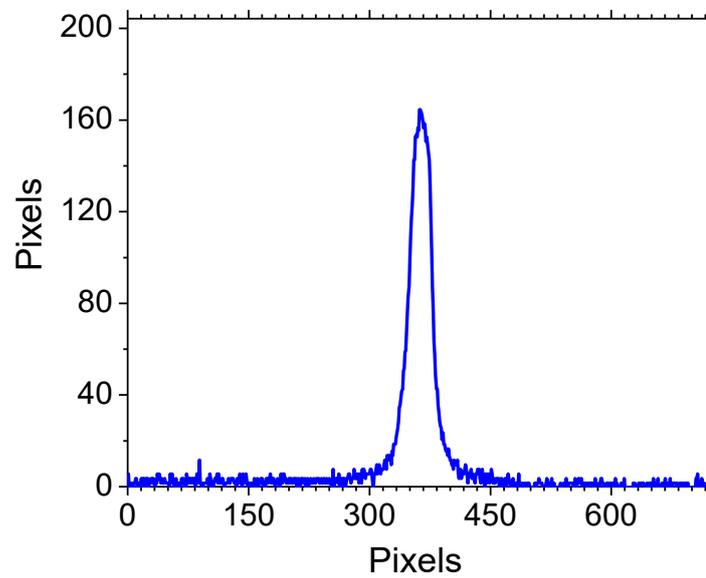
Foram obtidas cinco imagens do feixe de incidência e usando o programa OriginPro8, foi feita a análise das imagens. Com essas informações foi determinado o diâmetro do feixe incidente, apresentado na figura 3.21 (a)



(a)



(b)



(c)

Figura 3.21. (a) Imagem da área do feixe de incidência, (b) Cortes transversal e longitudinal da imagem do feixe de incidência, e (c) aproximação do corte (1) da imagem (b).

O diâmetro do feixe é $d = 278\mu\text{m}$ e, portanto a área do feixe é $A = 60437 (\mu\text{m})^2$, com o erro da medida $\delta A = 5.5 \mu\text{m}$.

3.9 Referencias bibliográficas

- [1] A. Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley, (1989).
- [2] C. Ronda, *Luminescence: From Theory to Applications*, Wiley-VCH(2008).
- [3] T. H. Maiman. *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature, v.187, p.493 (1960)
- [4] V. S. Letokhov, "Stimulated Emission of an Ensemble of Scattering Particles with Negative Absorption," *Jetp Lett-Ussr*.v.5, p. 212 (1967).
- [5] V M Markushev, V F Zolin, Ch M Briskina, "Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders" v.16, p. 281 (1986).
- [6] S. Garcia-Revilla, I. Iparraguirre, C. Cascales, J. Azkargorta, R. Balda, M. A. Illarramendi, M. Ai-Saleh, J. Fernandez, "Random laser performance of $Nd_{x}Y_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ laser crystal powders" *Opt. Mater*, v.34, p.461.(2011).
- [7] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia. Sole. "Red, Green and blue laser light from a single $Nd:YAl_3(BO_3)_4$ crystal based on laser oscillation at $1,3 \mu m$ ". *Appl. Phys. Lett*. v.75. p.325 (1999)
- [8] M. A. Noginov, *Solid-State Random Lasers*, Springer, (2005).
- [9] E. O. Sequeira, *Estudos de parâmetros espectroscópicos de íons de neodímio no sistema vítreo SNAB ($SiO_2 - Na_2CO_3 - Al_2O_3 - B_2O_3$) nanoestructurados com cristais de CdS*. 2010. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, (2010).
- [10] D. Jaque, O. Enguita, U. Caldiño G., M. O. Ramírez, J. GarcíaSolé, C. Zaldo, J. E. Muñoz-Santiuste, A. D. Jiang, and Z. D. Luo "Optical characterization and laser gain modeling of a $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB) microchip laser crystal." v. 90, p. 561, (2001)
- [11] A. L. Moura, S. I. Fewo, M. T. Carvalho, A. N. Kuzmin, P. N. Prasad, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, "Random lasing in Nd^{3+} doped potassium gadolinium tungstate crystal powder" *J. Appl. Phys.* 117, 083102 (2015).
- [12] A. L. Moura, V. Jerez, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, "Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd^{3+} doped crystalline powder random laser". *Sci. Rep.* v.5, p.13816 (2015).
- [13] R. J. R. Vieira, L. Gomes, J. R. Martinelli, N. U. Wetter, "Upconversion luminescence and decay kinetics in a diode-

- pumped nanocrystalline $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ random laser." *Opt. Express*, v. 20, p. 12487 (2012).
- [14] D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, Wiley, (2012).
- [15] G.C Baldwin, *An introduction to nonlinear optics*, Boston; Plenum Press Inc., (1969).
- [16] H. Cao, "Review on latest developments in random lasers with coherent feedback" *J. Phys. A: Math. Gen* v.38, p. 10497 (2005).
- [17] D. S. Wiersma, "The physics and applications of random lasers" *Nature Phys.* v. 4, p. 359 (2008).
- [18] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, (1986).
- [19] B. DiBartolo. *Optical Interaction in Solids*. John Wiley & Sons, Inc (1968).
- [20] A. Benayas, D. Jaque, J. Sole, N. I. Leonyuk, E. Bovero, E. Cavalli, M. Bettinelli, "Effects of neodymium incorporation on the structural and luminescence properties of the $\text{YAl}(\text{BO})_3-\text{NdAl}(\text{BO})_3$ system." *J. Phys.: Condens. Matter*, v.19, p. 246204 (2007).
- [21] S. T. Jung, J. T. Yoon, S. J. Chung, "Phase transition of neodymium yttrium aluminum borate with composition" *Mat. Res. Bull.* v. 31, p. 1021 (1996).
- [22] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, M. Bettinelli, E. Cavalli, M. Barredo-Zuriarrain, S. Garcia-Revilla, R. Balda, J. Fernandez, "Random lasing in $\text{Nd}:\text{LuVO}_4$ crystal powder" *Opt. Express* v. 22, p. 27365 (2014).
- [23] M. A. S. de Oliveira, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, "Upconversion ultraviolet random lasing in Nd^{3+} doped fluorine doped glass powder, *Optics Express*, 2011" *Opt. Express* v.19, p.5620 (2011).
- [24] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, M. Bettinelli, E. Cavalli, M. Barredo-Zuriarrain, S. Garcia-Revilla, R. Balda, J. Fernandez, "Random lasing in $\text{Nd}:\text{LuVO}_4$ crystal powder" *Opt. Express* v. 22, p. 27365 (2014).
- [25] N. Dong, J. M. de Mendivil, E. Cantelar, G. Lifante, J. V. de Aldana, G. A. Torchia, F. Chen, and D. Jaque, "Self-frequency-doubling of ultrafast laser inscribed neodymium doped yttrium aluminum borate waveguides," *Appl Phys Lett.* v.98, p.181103 (2011).

- [26] R. Boyd, *Nonlinear optics*. San Diego: Academic Inc. (1992).
- [27] P. A. Franken, J. Ward. "Optical harmonics and nonlinear phenomena". *Rev.Mod. Phys.*, v. 35, p. 23. (1963).
- [28] P. A. Franken, G. Weireich. "Generation of optical harmonics". *Phys.Rev. Lett.* v. 7, p 118. (1961).
- [29] N. Dong, J. M. de Mendivil, E. Cantelar, G. Lifante, J. V. de Aldana, G. A. Torchia, F. Chen, and D. Jaque, "Self-frequency-doubling of ultrafast laser inscribed neodymium doped yttrium aluminum borate waveguides," *Appl. Phys. Lett.*v. 98, p.181103 (2011).
- [30] R. Kolesov, K. Xia, Optical detection of single rare-earth ion in a crystal, *Nature Communications* (2012).

4. RESPOSTA DA SEGUNDA ORDEM DOS NANOCRISTAIS $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$

4.1 Introdução

Em 1961 Franken e colaboradores [1], observaram pela primeira vez, o fenômeno da geração de segundo harmônico, detectando luz ultravioleta, quando incidiram o laser de rubi em 694,2nm em um cristal de quartzo. A luz ultravioleta tinha exatamente o dobro da frequência do laser de rubi. Esse experimento marcou o início de uma intensa pesquisa a respeito dessas propriedades ópticas não lineares da matéria.

A interação da radiação com a matéria pode ocorrer de diferentes maneiras dependendo da intensidade incidente e do tipo de material em que a onda eletromagnética se propaga [2].

Quando um campo elétrico óptico de pequena amplitude incide sobre um material induzi um momento dipolar por unidade de volume [3]

$$P = \chi \varepsilon_0 E \quad (4.1)$$

onde χ é um tensor que não depende do campo.

Quando o campo elétrico aplicado aumenta significativamente, as interações não lineares dentro do material começam a ter importância e a expressão (4.1) já não é suficiente para descrever os efeitos observados. Então a polarização P pode ser desenvolvida em série de potências do campo elétrico. Assim podemos escrever:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \varepsilon_0 \chi^{(4)} E^4 + \dots \quad (4.2)$$

Os parâmetros $\chi^{(i)}$ representam as susceptibilidades de ordem $i = 1, 2, 3 \dots$

A não linearidade de segunda ordem pode ser responsável pela geração de segundo harmônico (SHG), pela geração de soma e diferença de frequências e pela amplificação paramétrica. Este efeito é observado apenas em meios que não são centro-simétricos. Efeitos de ordem superior podem também serem relevantes dependendo do material em estudo e da intensidade de luz incidente. Entretanto neste capítulo, será somente estudada a geração de segundo harmônico e a soma de frequências obtidas pela somatória de frequências em cristais birrefringentes, que possuem susceptibilidade não linear de segunda ordem.

A propagação de uma onda eletromagnética num meio não linear pode ser descrita por:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (4.3)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, e \mathbf{P} inclui as contribuições não lineares indicadas na eq. (4.2).

Para simplificar vamos considerar só o campo elétrico de uma onda com frequência definida ω , que se propague na direção z . Este campo pode ser expresso pela equação:

$$\mathbf{E} = E_o e^{-i\omega t} + E_o^* e^{+i\omega t}, \quad (4.4)$$

onde $E_o = A(z)e^{ikz}$, sendo $A(z)$ a amplitude do campo elétrico na direção z e $k = \omega/c$

A geração de segundo harmônico surge do termo de segunda ordem, ou seja:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2, \quad (4.5)$$

sendo o campo elétrico incidente expresso pela equação (4.4)

Substituindo a equação (4.4) em (4.5). Tem se que:

$$P_2 = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E E^* + \varepsilon_0 \chi^{(2)} (E^2 e^{-i2\omega t} + E^2 e^{+i2\omega t}), \quad (4.6)$$

onde o termo independente do tempo não produz oscilações eletromagnéticas, sendo um termo chamado retificação óptica. O segundo e terceiro termos contêm uma frequência que é o dobro da frequência inicial. Quando este efeito é observável se denomina geração do segundo harmônico.

Portanto quando duas ondas de frequências iguais ω incidem num meio não linear, a interação delas com o meio produz uma terceira onda de frequência 2ω . A geração de segundo harmônico ocorre por meio da interação de três ondas, como apresentado na figura 4.1.

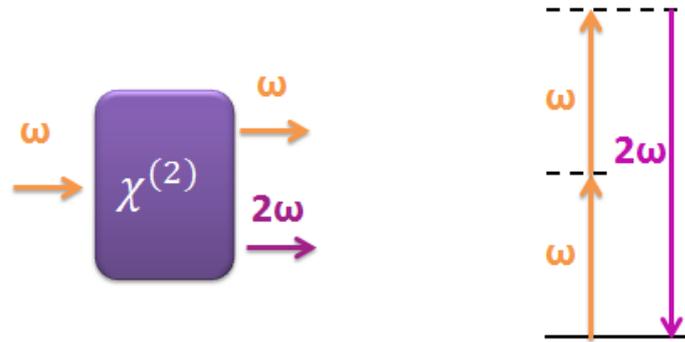


Figura 4.1. a) Onda de frequência ω propaga em um meio não linear gerando campos na frequência 2ω devido à não linearidade de segunda ordem do meio. (b) representação da geração de segundo harmônico.

Para uma eficiente transferência de energia é necessário que ocorra o casamento de fase entre as ondas, ou seja, que elas estejam em fase. Então é necessário que:

$$\Delta k = k_3 - k_2 - k_1 = 0, \quad (4.7)$$

sendo $k_2 = k_1 = k_\omega$ as constantes de propagação das ondas com frequência ω e $k_3 = k_{2\omega}$ a constante de propagação da onda com frequência 2ω , portanto, se tem que:

$$k_{2\omega} = k_\omega + k_\omega. \quad (4.8)$$

4.2 Geração de segundo harmônico do laser de excitação

Neste capítulo será analisado experimentalmente o processo de espalhamento múltiplo da luz que propicia a geração de segundo harmônico do laser aleatório nos pós de nanocristais de borato de alumínio contendo com ítrio e neodímio excitados por um laser convencional operando no comprimento de onda de 808 nm. Será estudada a conversão da transição laser aleatório (1064 nm) em ondas harmônicas geradas pela susceptibilidade de segunda ordem num meio amplificador e espalhador ($Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$). Também serão analisados os espectros do segundo harmônico do laser de excitação (804 nm) sem excitar o neodímio (402 nm).

4.3 Experimento VII: excitação em ≈ 804 nm observando em ≈ 402 nm

Para obter os espectros do segundo harmônico do laser incidente foi utilizada a montagem experimental apresentada na figura 3.4, utilizando um laser de excitação

pulsado em ≈ 804 nm com taxa de repetição de 5 Hz, observando o espectro centrado em 402 nm. Neste caso a frequência do laser de excitação não está em ressonância com os níveis do neodímio.

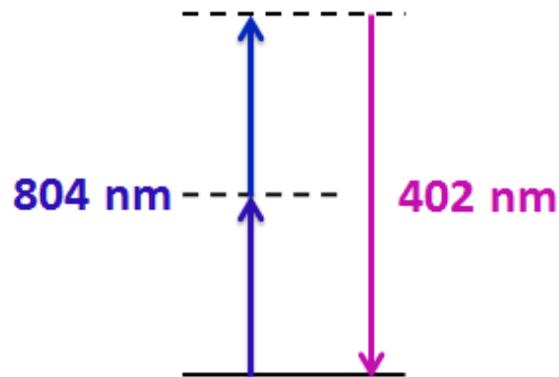


Figura 4.2 Ilustração do processo de geração do segundo harmônico do laser de excitação incidindo sobre os nanocristais.

4.3.1 Resultados experimentais

Os espectros do segundo harmônico do feixe de excitação operando em 804 nm incidindo sobre os nanocristais de borato de alumínio contendo com ítrio e neodímio foi observado em 402 nm. Também se observou redução da intensidade emitida com o aumento da concentração de neodímio, apresentadas na figura 4.3, onde se aprecia a intensidade emitida em função da energia do pulso de excitação. É possível notar que os nanocristais de borato de alumínio e ítrio apresentam maior eficiência que os outros nanocristais contendo neodímio.

A figura 4.4 ilustra os espectros do segundo harmônico do feixe de excitação para 5% de neodímio no nanocristal e (b) para os nanocristais centrados em aproximadamente 402 nm.

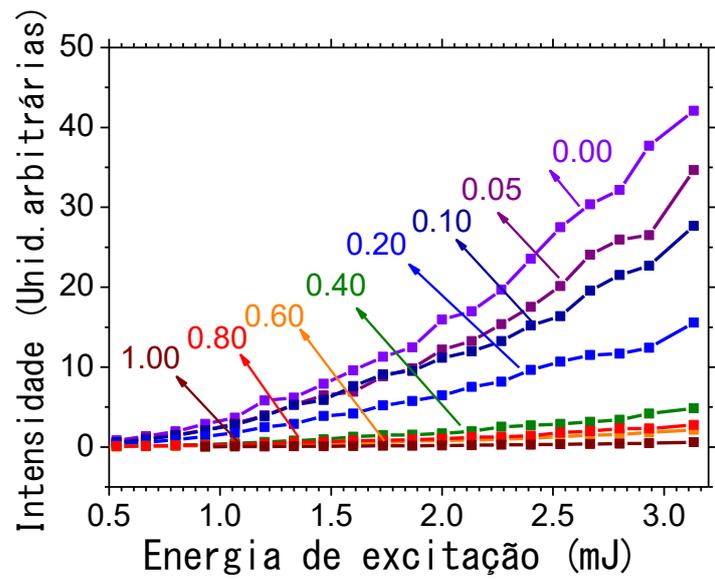
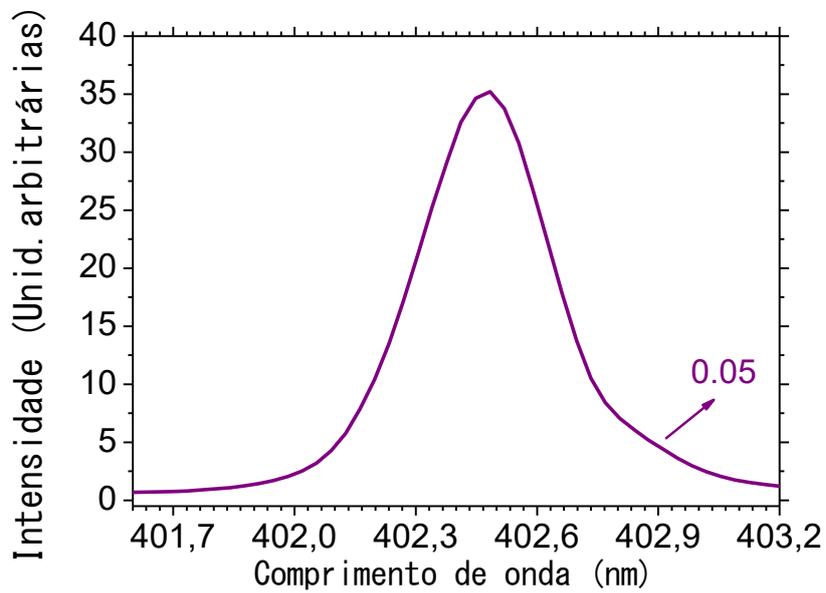
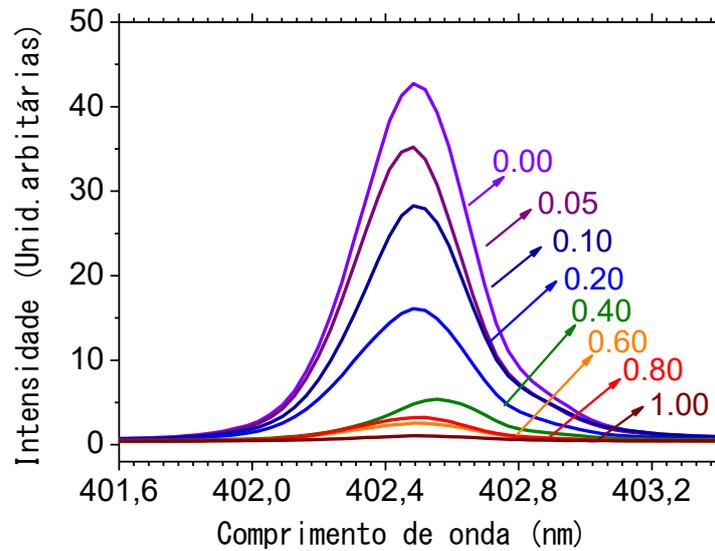


Figura 4.3. Intensidade do segundo harmônico do laser de excitação em função da energia dos pulsos de excitação as diferentes curvas correspondem a diferentes concentrações de neodímio.



(a)



(b)

Figura 4.4 Espectros do segundo harmônico do feixe de excitação em 402.5 nm para (a) 5% da concentração de neodímio e (b) para todas as concentrações contidas nos nanocristais.

4.4 Geração do segundo harmônico do laser aleatório

Os espectros do segundo harmônico da emissão do laser aleatório foram medidos pelo laser de excitação, excitando os nanocristais com 808nm e observando um pico principal de intensidade $\approx 531 \text{ nm}$ sendo este comprimento de onda auto ressonante naquela frequência do laser aleatório para os íons de neodímio (figura 4.5).

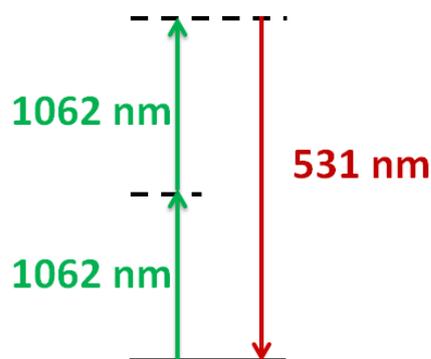


Figura 4.5 Ilustração do processo de geração do segundo harmônico do laser aleatório.

4.4.1 Experimento VIII: excitação 808 nm observando em 531 nm

Como mencionado na seção 3.4 utilizando o montagem experimental do capítulo 3 figura 3.4, obtém-se os espectros do segundo harmônico da ação laser dos nanocristais de borato de alumínio e ítrio, utilizando um laser pulsado em 808 nm com taxa de repetição em 5 Hz, observando o espectro em 531 nm. Este comprimento de onda é ótimo para obter um espectro de auto-soma de frequências conforme discutido mais adiante.

4.4.2 Resultados experimentais

A figura 4.6 ilustra a intensidade emitida pelos nanocristais em função da energia de excitação para o segundo harmônico do laser aleatório, onde se observa que 20% de neodímio apresenta maior eficiência que os outros nanocristais.

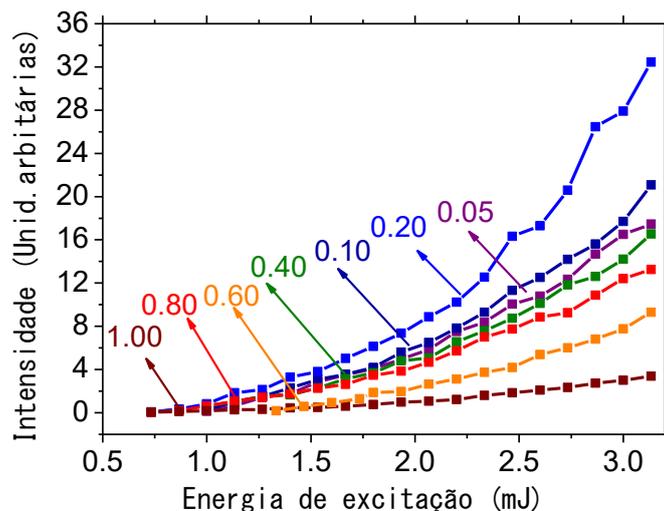
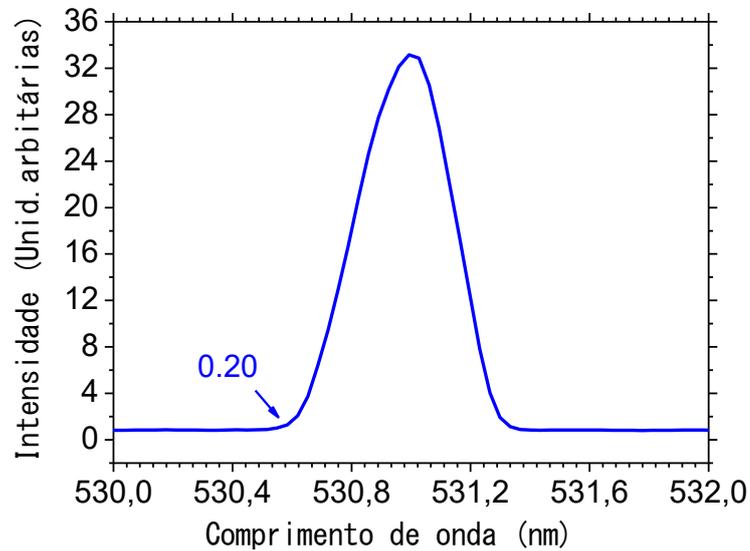


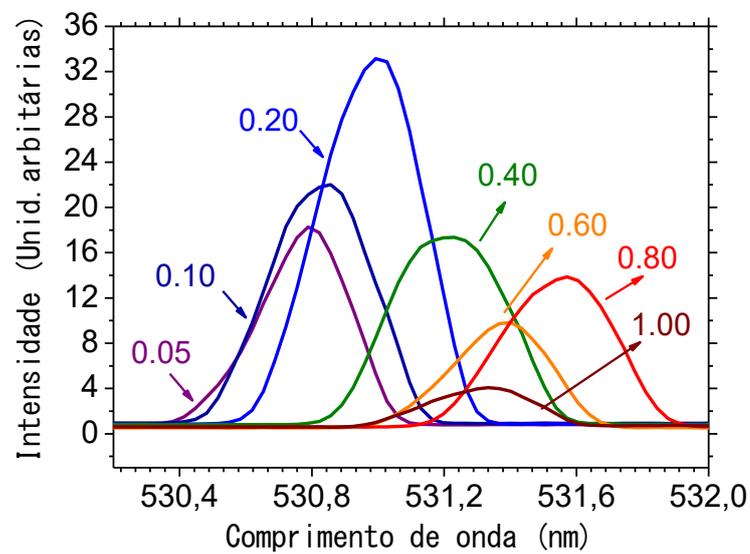
Figura 4.6. Intensidade emitida pelo segundo harmônico do laser aleatório em função da energia dos pulsos de excitação.

A figura 4.7 (a) ilustra a intensidade emitida pelos nanocristais contendo 20% de neodímio e na figura 4.7 (b) para todas as concentrações de neodímio no nanocristal em função do comprimento de onda. Se emissão centrada em diferentes comprimentos de onda devido às pequenas distorções na rede cristalina ocasionadas ao substituir os íons de ítrio por os íons de neodímio. Por tal razão esses comprimentos variam desde 530.4 nm até 531.6 nm (no caso para o 20 % de neodímio encontra-se centrada em 531nm). Também se pode apreciar que para

maior concentração de neodímio a intensidade emitida diminui, e no caso dos nanocristais com 20% de neodímio a intensidade em 531 nm é máxima.



(a)



(b)

Figura 4.7.(a) Espectro do segundo harmônico do laser aleatório para 20% de neodímio e (b) Espectro do segundo harmônico do laser aleatório para todas as concentrações de neodímio.

4.5 Geração da soma de frequências

Na geração da soma de frequências, considera-se o campo elétrico de duas ondas com frequências ω_1 e ω_2 , que se propagam num meio não linear. O campo incidente é dado por

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c., \quad (4.9)$$

onde $E_i = A_i(z) e^{ik_i z}$, sendo $A_i(z)$ a amplitude do campo elétrico na direção z e $k_i = \frac{\omega_i}{c}$, $i = 1, 2$.

A geração da soma de frequências surge a partir do termo de segundo ordem não linear da polarização, ou seja:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^{(2)}, \quad (4.10)$$

sendo o campo elétrico incidente expressado pela equação (4.9):

Substituindo a equação (4.9) em (4.10). Tem-se que:

$$P_2(\omega_3) = 2\varepsilon_0 \chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (4.6)$$

onde a polarização depende de ω_3 sendo $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, observando-se a geração da soma das frequências, conforme indicamos nas figuras 4.8 (a) e 4.8 (b).

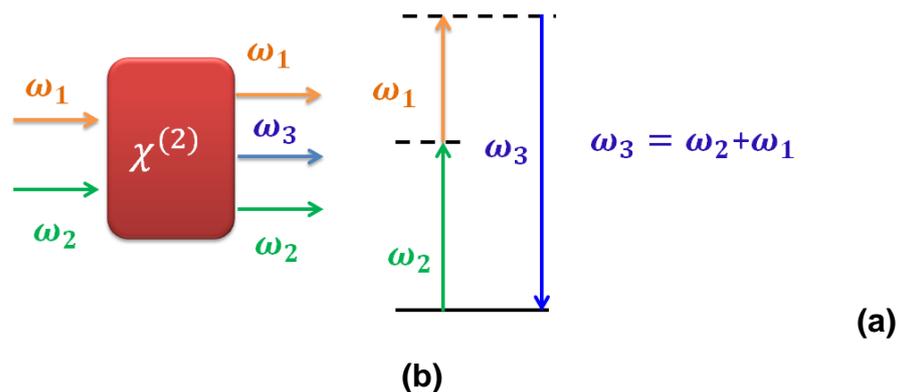


Figura 4.8. a) Ondas de frequências ω_1 e ω_2 propagando em um meio não linear gerando campos com frequência ω_3 devido a não linearidade de segunda ordem e (b) Ilustração da geração da soma de frequências.

4.4.1 Experimento IX: excitação em 806 nm-observando em 458nm

Para obter os espectros da soma de frequências dos nanocristais de borato de alumínio e ítrio foi necessário utilizar a montagem experimental apresentada na figura 3.4, utilizando um laser pulsado em 806 nm com taxa de repetição em 5 Hz, como fonte de excitação, observando o espectro aproximadamente em 458 nm (figura 4.9).

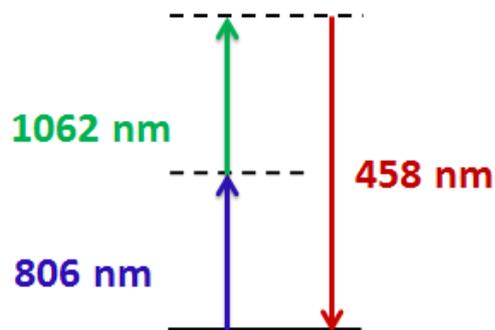


Figura 4.9. Representação do processo de geração da soma de frequências.

4.4.2 Resultados experimentais

A figura 4.10 ilustra a intensidade emitida em 458 nm em função da energia de excitação para a soma de frequências de todos os nanocristais, É interessante notar que os nanocristais com 10% de neodímio apresentam maior eficiência relativa que os outros nanocristais.

A figura 4.11 (a) ilustra a intensidade emitida pelos nanocristais com 10% de neodímio em função do comprimento de onda, observando o pico principal de intensidade emitida perto de 457.7 nm. A figura 4.11 (b) ilustra o comportamento de todos os nanocristais, onde se observa um pico principal de intensidade emitida em função do comprimento de onda. A máxima intensidade emitida depende da concentração do Nd^{3+} . Note-se que para concentrações maiores de ítrio o pico principal é mais estreito e apresentam maior intensidade. Por outro lado enquanto para as maiores concentrações de neodímio a banda espectral é mais larga e apresenta menor intensidade de emissão.

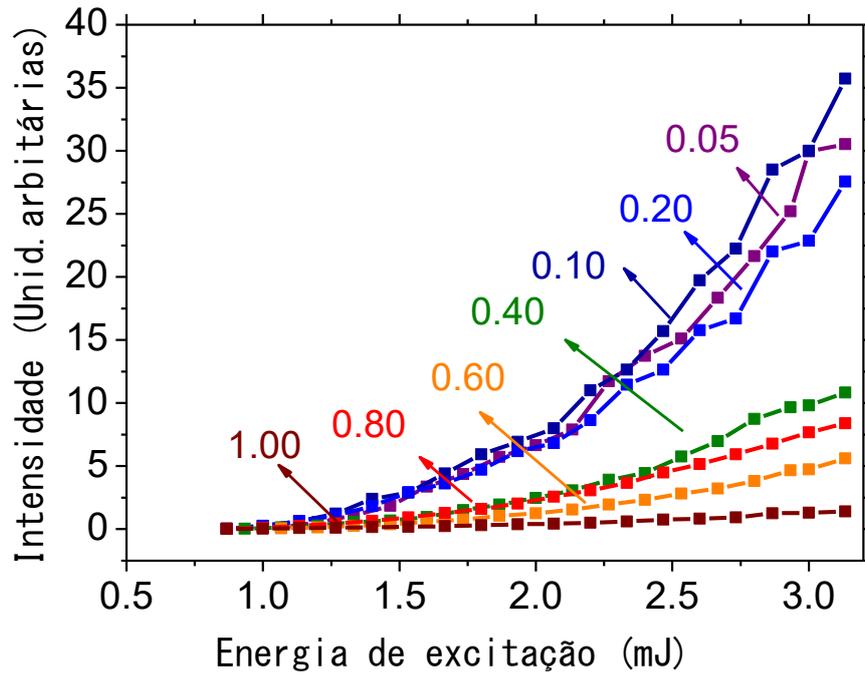
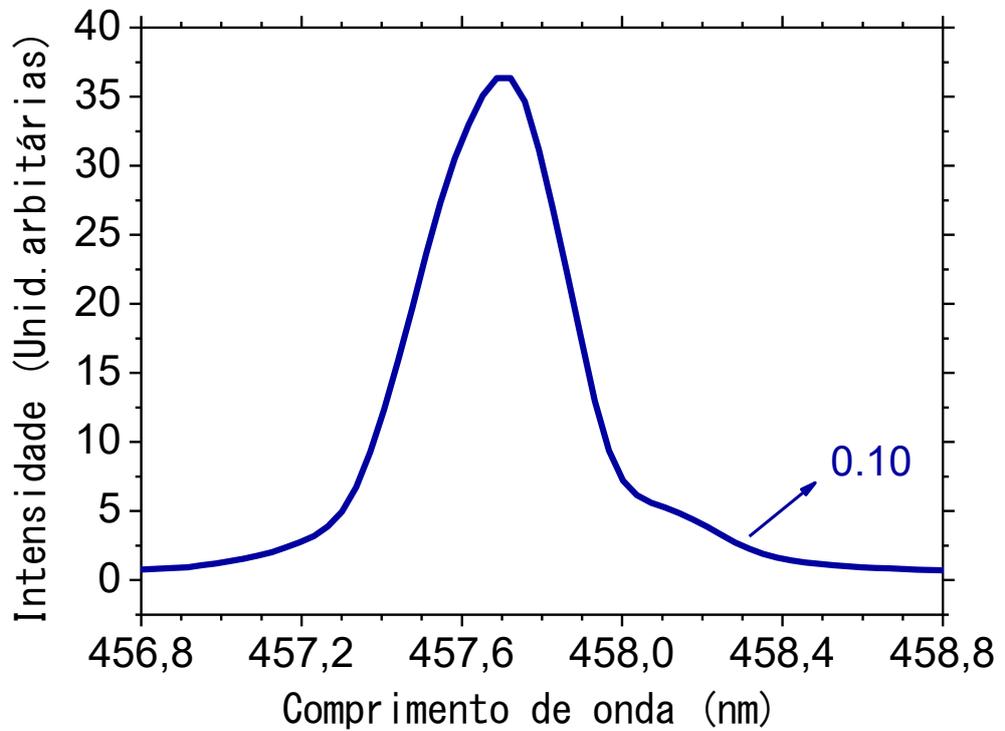
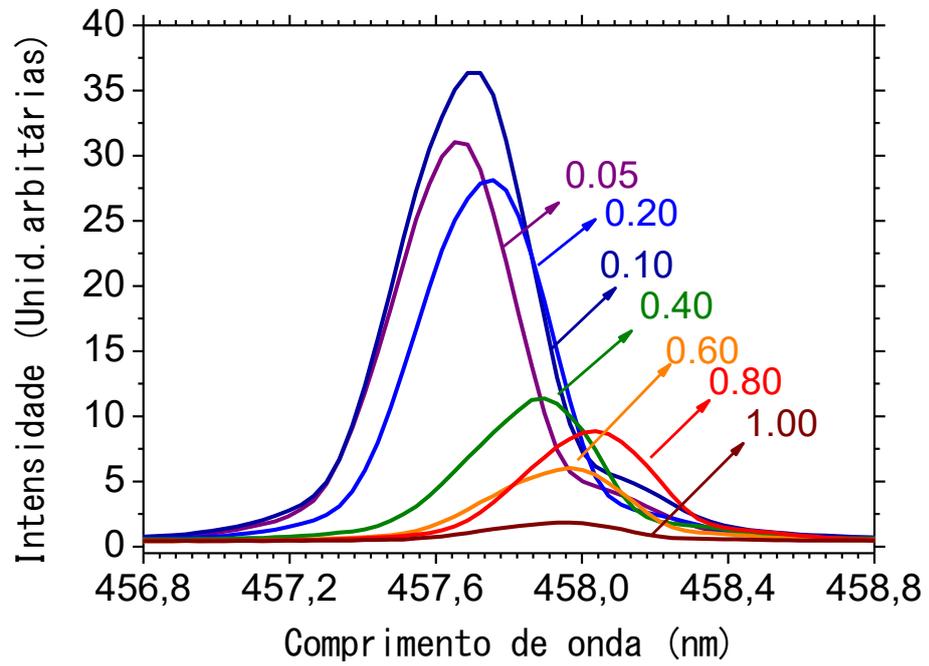


Figura 4.10. Intensidade emitida pela soma de frequências em função da energia do laser de excitação em 806 nm.



(a)



(b)

Figura 4.11. (a) Espectro da soma de frequências para 10% de neodímio e (b) Espectro da soma de frequências para todos os nanocristais (laser de excitação em 806 nm).

4.5 Referências bibliográficas

- [1] S. J. M. Carreño, A. L. Moura, P. I.R. Pincheira, Interplay between random lasing performance and self-frequency conversions in $Nd_xY_{1.00-x}Al_3(BO_3)_4$ nanoparticles. *Opt. Mater.* 54 p.262 (2016)
- [2] Boyd, *Nonlinear Optics*. Academic Press, (2008).
- [3] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, (1986).
- [4] A Yariv, *Quantum Electronics*, Wiley, (1989).
- [5] M. A. Noginov, *Solid-State Random Lasers*, Springer, (2005).
- [6] H. Cao, "Review on latest developments in random lasers with coherent feedback" *J. Phys. A: Math. Gen.* 38, p. 10497 (2005).
- [7] D. S. Wiersma, "The physics and applications of random lasers" *Nature Phys.* v.4, p. 359 (2008).
- [8] V. M. Markushev, A. Zolindaki, C. M. Briskina "ZnO random laser spectra under nanosecond pumping" *Laser* Sov. J. Quantum Electron. v.16, p.281(1986).
- [9] A. L. Moura, S. I. Fewo, M. T. Carvalho, A. N. Kuzmin, P. N. Prasad, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, "Random lasing in Nd^{3+} doped potassium gadolinium tungstate crystal powder" *J. Appl. Phys.* 117, 083102 (2015).
- [10] A. L. Moura, V. Jerez, L. J. Q. Maia, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, "Multi-wavelength emission through self-induced second-order wave-mixing processes from a Nd^{3+} doped crystalline powder random laser". *Sci. Rep.* v.5, p.13816 (2015).
- [11] R. J. R. Vieira, L. Gomes, J. R. Martinelli, N. U. Wetter, "Upconversion luminescence and decay kinetics in a diode-pumped nanocrystalline $Nd^{3+}:YVO_4$ random laser." *Opt. Express* ,v. 20, p. 12487(2012).

- [12] I. Iparraguirre, J. Azkargorta, O. Merdrignac-Conanec, M. Al-Saleh, C. Chlique, X. H. Zhang, R. Balda, J. Fernandez, *Spectral study of the stimulated emission of Nd³⁺ in fluorotellurite bulk glass* Opt. Express, v.20, p. 23690 (2012).
- [13] M. A. S. de Oliveira, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, "Upconversion ultraviolet random lasing in Nd³⁺ doped fluoroindate glass powder," *Optics Express*, 2011" Opt. Express v.19, p.5620 (2011).
- [14] J. Azkargorta, I. Iparraguirre, M. Bettinelli, E. Cavalli, M. Barredo-Zuriarrain, S. Garcia-Revilla, R. Balda, J. Fernandez, "Random lasing in Nd:LuVO₄ crystal powder" Opt. Express v. 22, p. 27365 (2014).
- [15] S. Garcia-Revilla, I. Iparraguirre, C. Cascales, J. Azkargorta, R. Balda, M. A. Illarramendi, M. Ai-Saleh, J. Fernandez, "Random lasing in Nd³⁺ doped potassium gadolinium tungstate crystal powder" Opt. Mater. v.34, p. 461 (2011).
- [16] N. Dong, J. M. de Mendivil, E. Cantelar, G. Lifante, J. V. de Aldana, G. A. Torchia, F. Chen, D. Jaque, "Self-frequency-doubling of ultrafast laser inscribed neodymium doped yttrium aluminum borate waveguides" Appl. Phys. Lett. v.98, p.181103 (2011).
- [17] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia. Sole. "Red, Green and blue laser light from a single Nd:YAl₃(BO₃)₄ crystal based on laser oscillation at 1,3 μm." Appl. Phys. Lett. v.75. p.325 (1999)
- [18] V. S. Letokhov, "Stimulated Emission of an Ensemble of Scattering Particles with Negative Absorption," *Jetp Lett-Ussr* v.5, p. 212 (1967).
- [19] B. DiBartolo. *Optical Interaction in Solids*. John Wiley & Sons, Inc (1968).
- [20] B. Redding, M. A. Choma, H. Cao, "Spatial coherence of random laser emission" *Nature Photon.* v. 6, p. 355(2012).
- [21] S. K. Turitsyn, S. A. Babin, D. V. Churkin, I. D. Vatnik, M. Nikulin, E. V. Podivilov, "Random distributed feedback fibre lasers" *Phys. Rep.* v. 542, p. 133 (2014).
- [22] F. Luan, B. B. Gu, A. S. L. Gomes, K. T. Yong, S. C. Wen, P. N. Prasad, ".*Journal of Non-Crystalline Solids*" *NanoToday*, v.10, p.168 (2015).

- [23] P. Sebbah, R. Carminati, . “*Linear and nonlinear Rabi oscillations of a two-level system resonantly coupled to an Anderson-localized mode*” IEEE Photon. Journal, v.7, p. 0700207 (2015).
- [24] S. T. Jung, J. T. Yoon, S. J. Chung, Mat. Res. Bull. v.31, p.1021 (1996).
- [25] A. Benayas, D. Jaque, J. Sole, N. I. Leonyuk, E. Bovero, E. Cavalli, M. Bettinelli, “Effects of neodymium incorporation on the structural and luminescence properties of the YAl (BO) -NdAl (BO) system.” J. Phys.: Condens. Matter, v.19, p. 246204(2007).
- [26] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*. San Diego: Academic Inc., (1992)
- [27] G.C Baldwin, *An introduction to nonlinear optics*, Boston; Plenum Press Inc., (1969)
- [28] T. H. Maiman. *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature, v.187, p.493 (1960)
- [29] P. A. Franken, J. Ward. “*Optical harmonics and nonlinear phenomena*”. Rev.Mod.Phys., V. 35, n.1, p. 23. (1963)
- [30] P. A. Franken, G. Weireich. “*Generation of optical harmonics.*” Phys. Rev. Lett., V. 7, p 118. (1961)
- [32] N. N. Dong, J. M. de Mendivil, E. Cantelar, G. Lifante, J. V. de Aldana, G. A. Torchia, F. Chen, and D. Jaque, “*Self-frequency-doubling of ultrafast laser inscribed neodymium doped yttrium aluminum borate waveguides,*” Appl Phys Lett.v.98, p.181103 (2011).
- [33] V M Markushev, V F Zolin, Ch M Briskina, “*Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders*”, v.16 , p.281 (1986).
- [34] R. Kolesov, K. Xia, “*Optical detection of single rare-earth ion in a crystal*”, Nature Communications (2001).

5. EFEITOS TÉRMICOS NA CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA EM NAB

5.1 Introdução

A conversão ascendente de frequência (CAF), ou Fotoluminescência anti-Stokes, faz referência aos processos de transferência de energia que produzem populações em estados excitados, cujas energias são maiores que a energia do fóton absorvido. Ou seja, os fótons emitidos a partir do estado excitado têm frequência maior que a do fóton de excitação. Neste capítulo descrevemos em três experiências, a ocorrência dos processos CAF e suas características em nano pós de cristais de borato de alumínio contendo Nd^{3+} (NAB) em proporção de 100%. As propriedades de fotoluminescência anti-Stokes e suas origens foram analisadas, através da obtenção dos espectros de emissão do nano pó. Bandas de emissão foram observadas do infravermelho próximo ao visível, e a dependência dos sinais de CAF com a intensidade de excitação laser foi analisada.

Os resultados permitiram identificar que um fóton do laser é absorvido pelo nanocristal para geração de um fóton de CAF. A variação da intensidade anti-Stokes emitida (centrada em 692nm, 754nm e 821nm) com a temperatura da amostra também foi analisada. Os resultados permitiram identificar os mecanismos principais que contribuem para a luminescência da amostra, assim como a redução da intensidade emitida com o aumento da temperatura. Como fonte externa de excitação foi usada um laser Opolette (532nm operando em 857nm, com taxa de repetição de 10 Hz), em ressonância com a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. Para as emissões ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ variamos a energia dos pulsos do laser de excitação e aquecemos os nanocristais para obter o comportamento da emissão CAF com a variação da temperatura.

5.2 Conversão ascendente de frequências

Os íons de terras raras foram os primeiros íons a apresentar o fenômeno de conversão ascendente de frequências, descoberto por Auzel [1] e independentemente por Ovsyankin e Feofilov [2], em meados da década de 1960.

Os fótons no processo de CAF são gerados por processos não lineares, onde geralmente são necessários mais de um fóton de excitação para obter a emissão de

um fóton mais energético. A intensidade de luz anti-Stokes emitida I_{uc} é proporcional a certa potência da intensidade de luz incidente na amostra como na equação (5.1)

$$I_{uc} = \alpha I_{exc}^N, \quad (5.1)$$

onde α é uma constante, I_{exc} é a intensidade do laser de excitação e N é o número de fótons absorvidos por cada fóton gerado no processo de conversão ascendente.

5.2.1 Fotoluminescência anti-Stokes

A diferença de energia entre os fótons incidentes e os fótons gerados é denominada deslocamento anti-Stokes, e pode ter diversas origens. A figura 5.1(a) mostra uma situação ressonante em que a amostra absorve um fóton após ter absorvido um fônon da rede e emite fótons com energia maior ao decair para o estado fundamental. A figura 5.1 (b) mostra um possível processo não ressonante. Ambas as situações podem ser representadas graficamente pela figura 5.1 (c), que compara a curva de absorção com emissão anti-Stokes dando ênfase ao deslocamento de energia.

A partir de agora, consideraremos as substâncias envolvidas nos processos de luminescência como sendo íons Terras Raras, visto que são eles os responsáveis pela fotoluminescência na amostra utilizada neste trabalho. Dando continuidade à discussão, existem como comentamos acima, diversos mecanismos que levam a este fenômeno; alguns envolvem íons isolados, outros envolvem mais de um íon. Esse último caso é caracterizado por processos cooperativos, onde os íons são classificados como doadores ou aceitadores de energia.

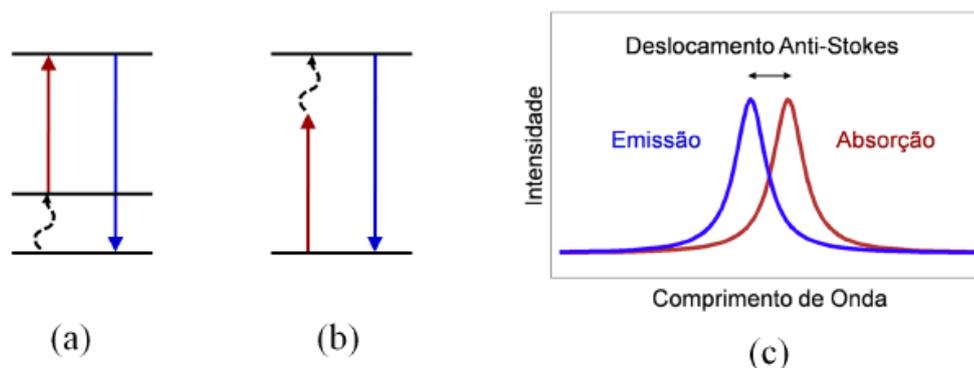


Figura 5.1. a), b) e c) representa a absorção de um fóton no processo de Fotoluminescência anti-Stokes

5.2.1.1 Fotoluminescência anti-Stokes envolvendo um único íon

Nos processos de conversão ascendente de frequência envolvendo um único íon, podemos citar:

- ✚ Absorção sequencial de dois fótons, onde um íon é promovido a um estado excitado, $|1\rangle$, através da absorção de um fóton e, em seguida, outro fóton excita este mesmo íon a um nível $|2\rangle$, mais elevado energeticamente. Este processo está esquematizado na figura 5.2(a).
- ✚ Geração de segundo harmônico, como foi discutido no capítulo 4 (figura 5.2(b)).
- ✚ Dois fótons são absorvidos simultaneamente para levar um íon que se encontra em seu estado fundamental a um estado excitado $|x\rangle$, já que a energia de apenas um fóton não é suficiente para excitar o íon. Esquematizado no item (c) da figura 5.2(c).

Nos mecanismos descritos acima, temos a participação de apenas um íon. Isso significa que o fenômeno de conversão ascendente de frequência deve depender linearmente com a concentração de Terras Raras na amostra.

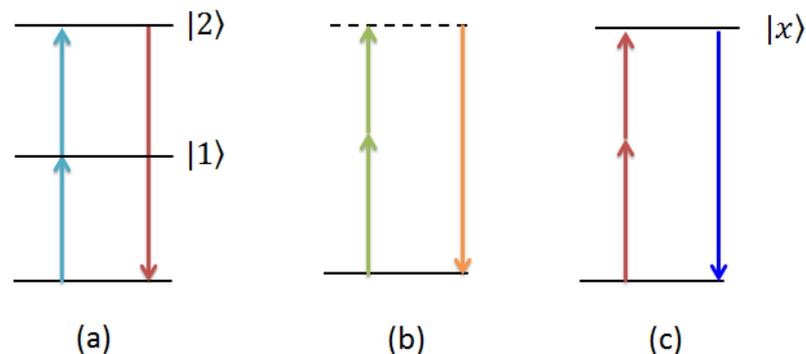


Figura 5.2. Processo de conversão ascendente de frequências: (a) absorção sequencial de dois fótons, (b) absorção simultânea de dois fótons e (c) geração de segundo harmônico.

5.2.1.2 Fotoluminescência anti-Stokes envolvendo mais de um íon

Os processos cooperativos de conversão ascendente de frequência tornam-se possíveis à medida que a interação entre os íons vizinhos é capaz de acoplar seus níveis de energia. Para tal, a distância entre estes e sua concentração são de suma importância, caracterizando assim suas eficiências. Nestes processos os fótons são compartilhados entre os íons vizinhos, seja num processo de absorção ou emissão. Entre os processos cooperativos, que originam conversão ascendente de frequência, podemos citar:

- ✚ Transferência de energia por adição de fótons: neste processo, dois íons que estão no estado excitado transferem energia para outro íon, de modo que é promovido a um nível $|2\rangle$ passando por um estado intermediário $|1\rangle$, como pode se ver na figura 5.3 (a).
- ✚ Sensibilização cooperativa: é o processo que envolve dois íons excitados transferindo suas respectivas energias simultaneamente à um terceiro íon, levando este para o seu nível excitado, como mostra o item (b) da figura 5.3.
- ✚ Luminescência cooperativa: neste processo, dois íons em seus respectivos estados excitados interagem e decaem simultaneamente para o estado fundamental, emitindo um único fóton com o comprimento de onda menor do que o fóton absorvido por um único íon. Este processo está esquematizado no item (c) da figura 5.3.

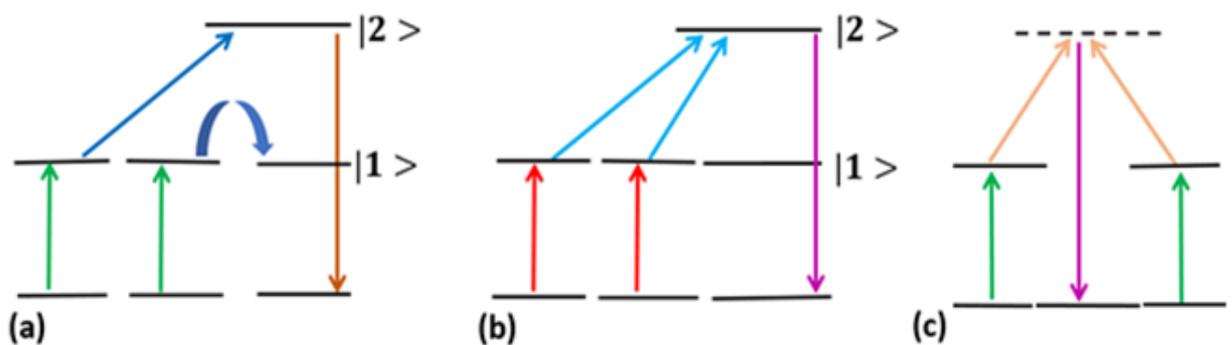


Figura 5.3. Diagrama de níveis de energia para íons, mostrando alguns possíveis mecanismos de Conversão Ascendente de Frequências (CAF).

5.3 Dependência da Fotoluminescência anti-Stokes em função da energia de excitação

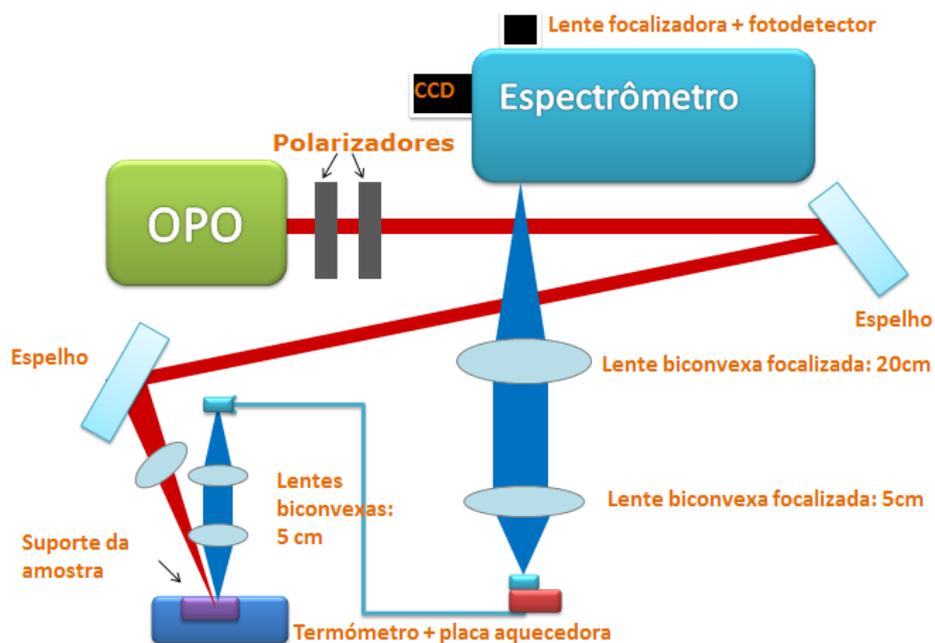
Como mencionado anteriormente, supondo que o processo de conversão ascendente de frequência na amostra estudada não está saturado, a intensidade emitida da luminescência anti-Stokes, I_{uc} , é proporcional a uma potência N da intensidade do laser de excitação I_{exc} , de forma tal que $I_{uc} = \alpha I_{exc}^N$, sendo α o coeficiente de proporcionalidade. A potência N indica o número de fótons absorvidos do laser incidente para cada fóton emitido devido ao fenômeno de CAF.

5.3.1 Experimento VI: Excitação em 857 nm observando emissão em 692, 704, 751 e 821 nm

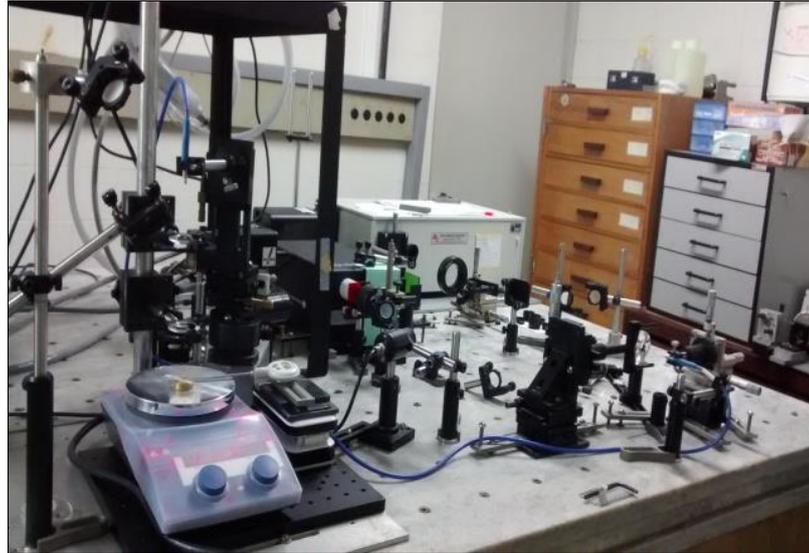
De acordo com a relação de proporcionalidade, estudamos a dependência da amplitude dos sinais de fotoluminescência com a intensidade do laser de excitação para determinar o número de fótons envolvidos no processo CAF.

5.3.2 Montagem experimental

A figura 5.4 apresenta o esquema experimental do processo de Conversão Ascendente de Frequências (CAF).



(a)

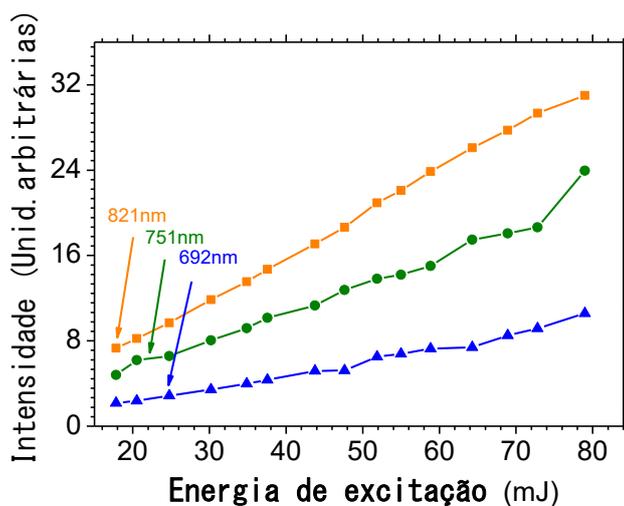


(b)

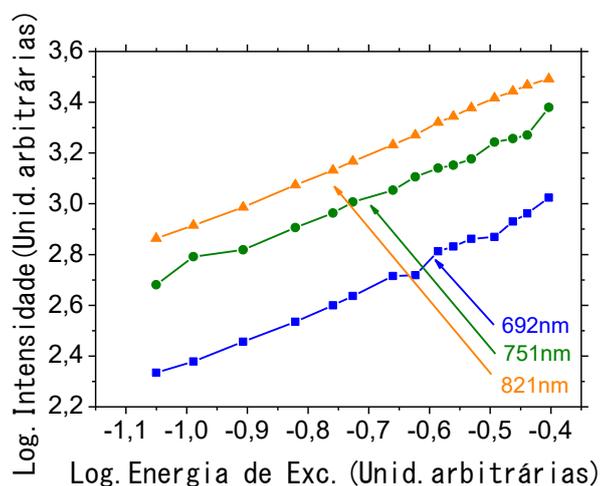
Figura 5.4. (a) Esquema representativo e (b) Aparato experimental

5.3.3 Resultados experimentais

O experimento de fotoluminescência foi realizado utilizando como fonte de excitação um oscilador paramétrico óptico-OPO (Opolete II, OPOTEK) com pulsos de duração de 5ns, taxa de repetição de 10 Hz, operando em 857 nm. O feixe polarizado linearmente foi focalizado nos nanocristais por uma lente de distância focal igual a 20 cm. O sinal de fotoluminescência foi recolhido por duas lentes com distância focal de 5 cm, ao plano da amostra e acoplado numa fibra óptica. A luminescência é então detectada por um espectrómetro (SpectraPro -500). Os sinais foram detectados a partir de uma câmera CCD (ST 138) ligada ao espectrômetro que estava conectado a um computador via interface USB. Foram obtidos os espectros de fotoluminescência correspondentes as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692 nm), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (704 nm), ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (751 nm) e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (821 nm) dos íons de neodímio. O espectrômetro operou com tempo de integração de 25.1 segundos. Os comprimentos de onda são indicados na figura (5.5).



(a)



(b)

Figura 5.5. a) Dependência da intensidade de luminescência anti-Stokes e b) dependência logarítmica, com intensidade do laser de excitação em 857 nm, para 692 nm, 751nm e 821 nm.

Como a dependência da intensidade emitida em função da energia de excitação do laser em 857 nm é linear, concluímos que os fótons foram gerados a partir da absorção de um fóton incidente. Na tabela 5.1 são apresentados os comprimentos de onda característicos de cada emissão e o número de fótons incidentes participando do processo de fotoluminescência anti-Stokes.

Tabela 5.1: Comprimentos de onda do laser de excitação e comprimentos de onda da emissão CAF assistida por um fóton.

Laser de excitação	Comprimento de onda	(N) número de fótons
857 nm	692 nm	1,05
	751 nm	0,97
	821 nm	1,003

Na figura 5.6 são indicados os níveis de energia para as transições eletrônicas dos íons de neodímio e na tabela 4.2, estão indicadas as energias dos estados envolvidos de acordo com o diagrama de níveis de energia da ref. [4].

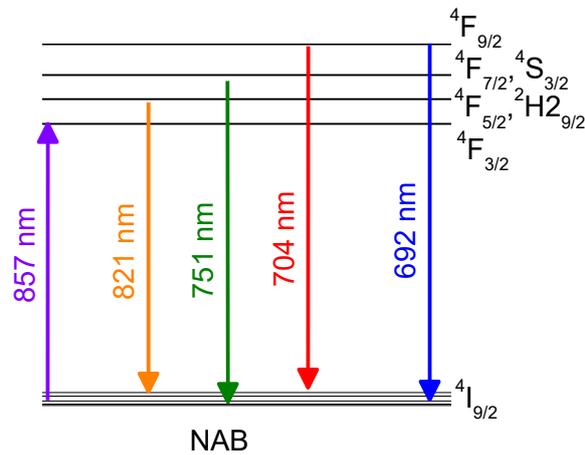


Figura 5.6. Diagrama parcial dos níveis de energia do NAB.

Tabela 5.2: Valores experimentais dos níveis de energia do $NdAl_3(BO_3)_4$ utilizando a energia do estado $4F_{3/2}$ (11364 cm^{-1}) [4]

Estado	Energia(cm^{-1})
	0
	21
$4I_{9/2}$	129
	183
	233
	375
	11668
$4F_{3/2}$	11668
$4F_{5/2}$	12180
$4F_{7/2}$	13316
$4F_{9/2}$	14451

Dado o diagrama parcial dos níveis de energia para as transições de fotoluminescência anti-Stokes, se pode apreciar que a frequência de excitação é menor que a frequência de emissão (figura 5.7). Foi possível descrever o comportamento da transição eletrônica ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692 nm) a partir do estado excitado ${}^4F_{9/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ emitindo um fóton de energia através de equações de taxa para a densidade de população dos níveis excitados usando o esquema da figura 5.8.

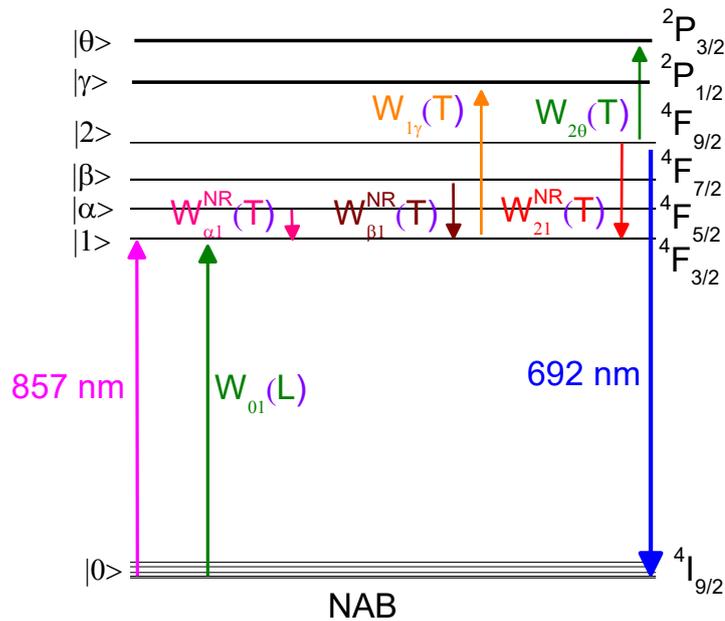


Figura 5.7. Diagrama parcial dos níveis de energia do neodímio. A absorção de energia do estado $|0\rangle$ até $|1\rangle$ é devido à transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ e a emissão do estado $|2\rangle$ até $|0\rangle$ é devida à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

A variação da densidade de população do estado fundamental é dada por:

$$\frac{dN_0}{dt} = -W_{01}N_0 + \gamma_\alpha N_\alpha + \gamma_2 N_2 + \gamma_\beta N_\beta, \quad (5.1)$$

onde W_{01} é a taxa de absorção a partir do estado fundamental $|0\rangle$, para o primeiro estado $|1\rangle$, e N_i são as densidades de população dos estados $|i\rangle$ com $i = 0, 1, 2, 3$.

Para os demais estados podemos escrever:

$$\frac{dN_1}{dt} = W_{01}N_0 - [W_{1\gamma}(T) + \Lambda_{12}(T) + \gamma_1 + W_{21}^{NR}(T) + W_{\beta 1}^{NR}(T) + W_{\alpha 1}^{NR}(T)]N_1 + W_{21}^{NR}(T)N_2, \quad (5.2)$$

$W_{ij}^{comi} = 0,1,2e 3 ej = \alpha, \beta e \gamma$, são as taxas de transição entre níveis de energia,

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = -\gamma_{\alpha}N_{\alpha} + (W_{\alpha 1}^{NR}(T) - W_{\alpha \beta}^{NR}(T))N_1, \quad (5.3)$$

$$\frac{dN_{\beta}}{dt} = -\gamma_{\beta}N_{\beta} + (W_{2\beta}^{NR}(T) + W_{\alpha\beta}^{NR}(T) + W_{\beta 1}^{NR}(T))N_1, \quad (5.4)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \Lambda_{12}(T)N_1 - [W_{21}^{NR}(T) + \gamma_2 + W_{2\beta}^{NR}(T) + W_{2\theta}(T)]N_2, \quad (5.5)$$

$$\Lambda_{12}(T) = C_{12}^{e-p} P_{12}(T), \quad (5.6)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^{rad} + W_{ij}^{NR}(T) \quad , \quad (5.7)$$

e

$$W_{ij}^{NR}(T) = W_{ij}^{NR}(T_o) \left(\frac{1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT_o}\right)} \right)^{-pi} \quad , \quad (5.8)$$

onde pi é o número de fônons efetivos.

Os espectros de fotoluminescência obtidos na temperatura ambiente (294 K), com energia máxima de excitação do laser de excitação, são apresentadas na figura: (5.8) transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 692 nm; (5.9) transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 704 nm, (5.10) transição ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 751 nm e (5.11) transição ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ em 821 nm. Os espectros de fotoluminescência apresentam um comprimento de onda característico de cada transição eletrônica.

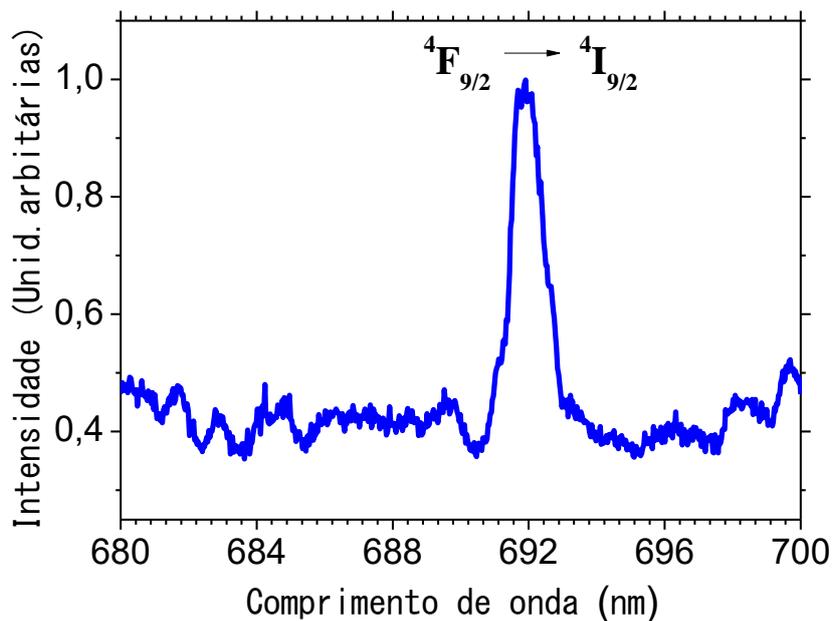


Figura 5.8. Espectro de emissão para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, correspondente a 692 nm, para excitação em 857 nm.

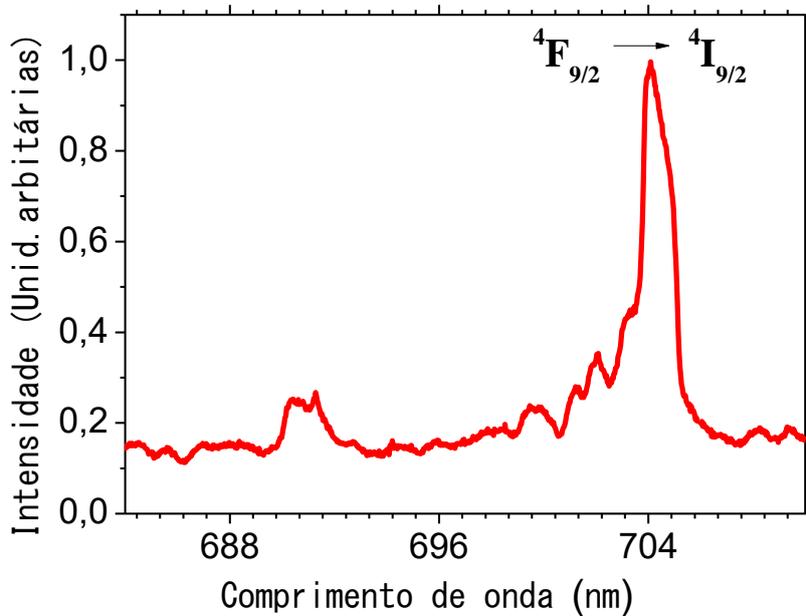


Figura 5.9. Espectro de emissão para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, correspondente a 704 nm, para excitação em 857 nm.

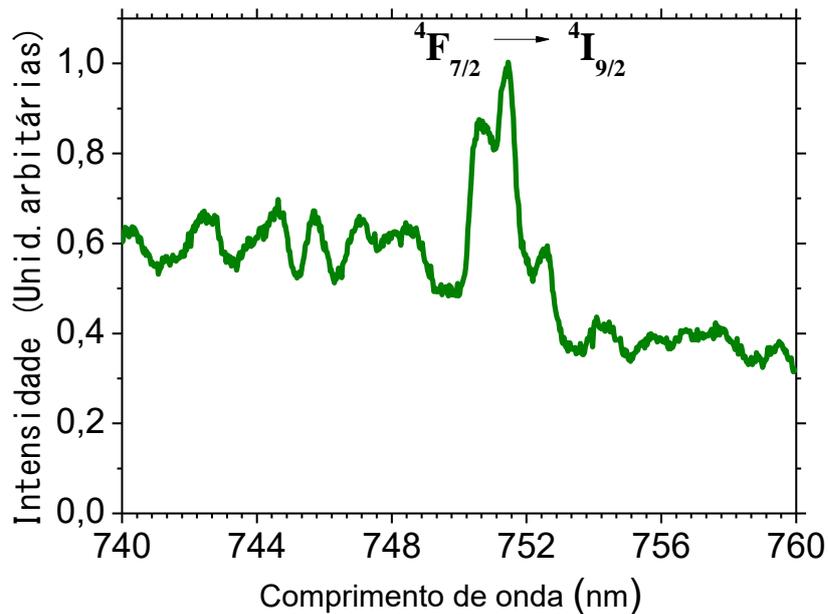


Figura 5.10. Espectro de emissão para a transição ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ correspondente a 751 nm, para excitação em 857nm.

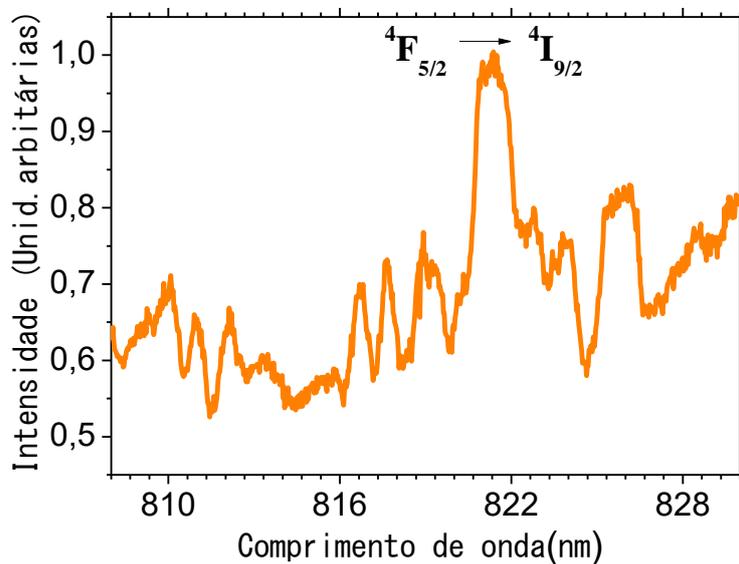


Figura 5.11. Espectro de emissão para a transição ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ correspondente a 821 nm, para excitação em 857nm.

Nas figuras 5.8 e 5.9 se observa espectros mais definidos onde o pico de intensidade emitida encontra-se centrado num comprimento de onda mais específico. Entretanto para os espectros nas figuras 5.10 e 5.11 eles não apresentam boa resolução e isto

pode ser devido aos defeitos do espectrômetro ou ruído eletrônico devido à baixa intensidade de emissão e ou baixa sensibilidade do detector.

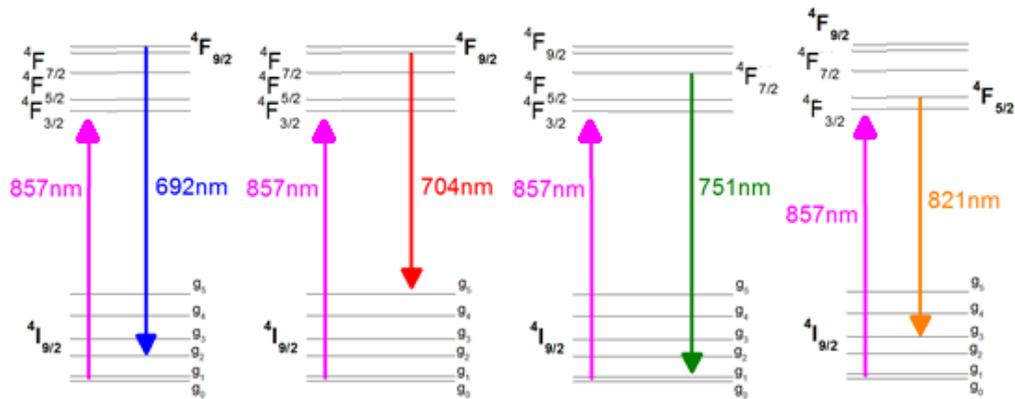
Observando, nos espectros de luminescência, as energias dos fótons emitidos, pode-se identificar as transições a partir do estado excitado para níveis de mais baixa energia dos íons de Nd^{3+} conforme indicado na (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Níveis de energia experimentais para as transições do nanocristal $NdAl_3(BO_3)_4$

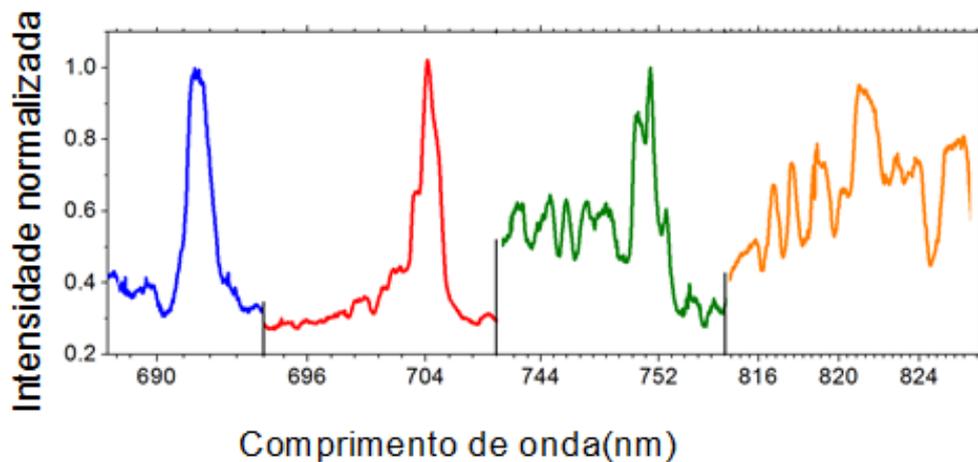
Transição	Energia(cm^{-1})	Comprimento de onda (nm)
${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$	11669	857
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	14451	692
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	14205	704
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	13316	751
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	12180	821

Note-se que a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ corresponde à absorção direta dos fótons incidentes, sendo de energia menor que a energia dos fótons correspondentes às transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Tem-se, portanto processos de Conversão Ascendente de Frequências (CAF). O comprimento de onda equivalente a uma transição do estado fundamental de neodímio para o estado ${}^4F_{3/2}$ é de aproximadamente 857 nm, onde se pode afirmar que a luz laser incidente no nanocristal, encontra-se em ressonância com essa transição do neodímio, descrita na figura 5.12 (a) e a intensidade emitida normalizada para cada transição 5.12 (b).

A atribuição das transições correspondientes aos demais comprimentos de onda também estão indicada na figura 5.12.



(a)



(b)

Figura 5.12. (a) diagrama parcial dos níveis de energia para cada transição anti-Stokes e (b) intensidade emitida normalizada para cada transição do nanocristal.

5.4 Dependência da fotoluminescência anti-Stokes em função da temperatura

Esta dependência da fotoluminescência anti-Stokes em função da temperatura foi caracterizada pelos espectros de fotoluminescência para cada transição energética dos íons de neodímio, onde foi necessário utilizar o laser Opolette 532 nm operando em 857 nm com uma taxa de repetição de 10 Hz, e um tempo de integração do espectrômetro de 25.1 segundos. Para variar a temperatura foram utilizados preciso usar dois termômetros para monitorar o aquecimento da amostra (IKA RCT basicStirring Hot Plate), e um termômetro em barra (MV-363) com maior precisão. A figura (5.13) exhibe o aparato experimental do aquecimento da amostra.

5.4.1 Experimento VI: Excitação em 857 nm observando em 692,704, 751 e 821nm

O espectro de fotoluminescência anti-Stokes foi obtido para várias energias de excitação com as amostras aquecidas em diferentes temperaturas variando de 294 K até 365 K, com intervalos de 3 K. Utilizando o OPO operando em 857 nm com taxa de repetição de 10 Hz, para cada emissão em 692 nm, 704 nm, 751 nm e 821nm, correspondentes às transições eletrônicas ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, respectivamente.

5.4.2 Montagem experimental

Na imagem se observa a placa aquecedora, o suporte da amostra, o termômetro em barra, duas lentes biconvexas de 5 cm de diâmetro focalizando a luminescência numa fibra óptica, que coleta o sinal e transfere para o sistema de detecção.

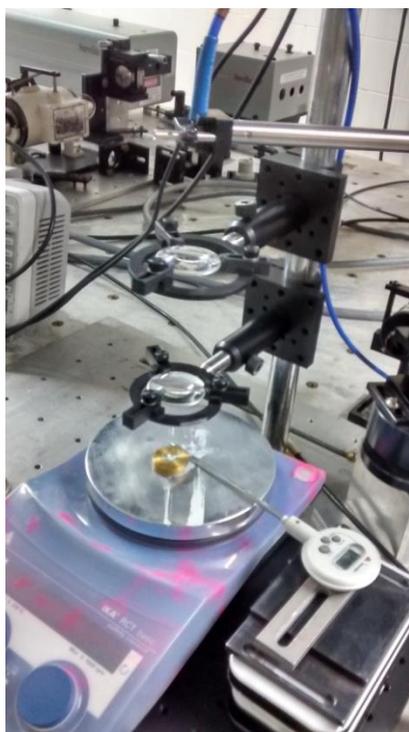


Figura 5.13. Aparato experimental do aquecimento da amostra.

5.4.3 Resultados Experimentais

A intensidade emitida pelo cristal à medida que aumenta a temperatura apresentou uma variação de intensidade cujo comportamento ainda não foi compreendido. Enquanto se observou uma redução da intensidade para 692 nm, 704 nm e 751 nm ocorreu um aumento da intensidade emitida em 821 nm por um fator de 602 vezes. Os espectros de fotoluminescência anti-Stokes são apresentados nas figuras 5.14 para 692 nm na transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; na figura 5.15 para 704 nm na transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; na figura 5.16 para 751 nm na transição ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; e na figura 5.17 para 821 nm na transição ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

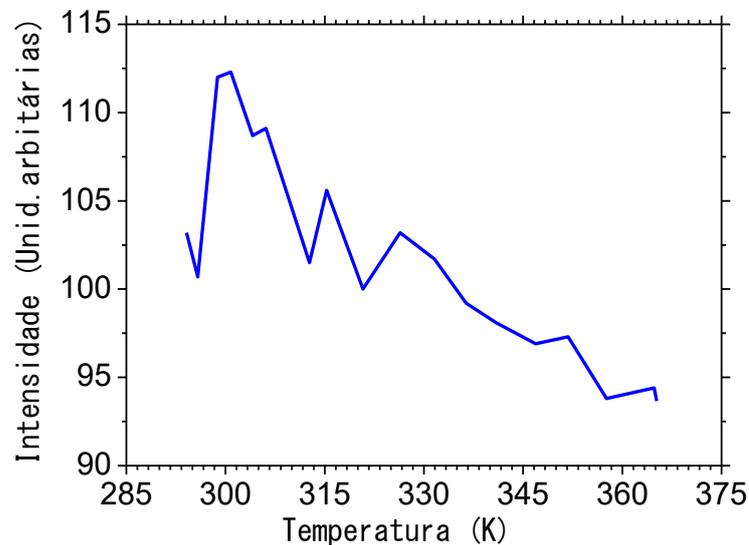


Figura 5.14. Dependência da emissão anti-Stokes em 692nm com temperatura.

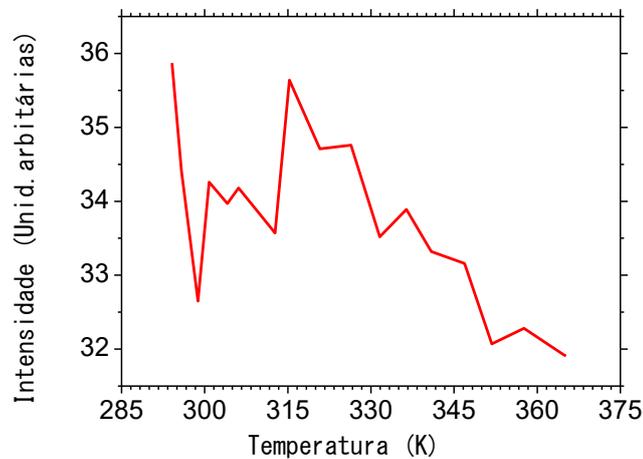


Figura 5.15. Dependência da emissão anti-Stokes em 704 nm com a temperatura.

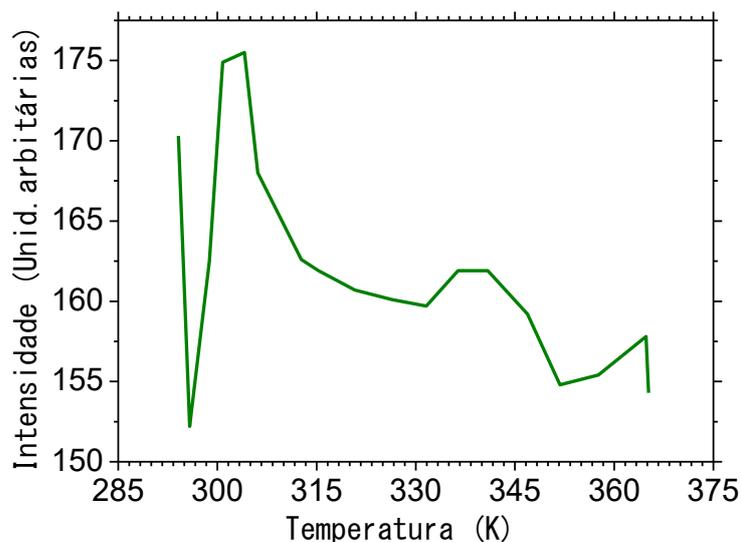


Figura 5.16. Dependência da emissão anti-Stokes em 751 nm com a temperatura.

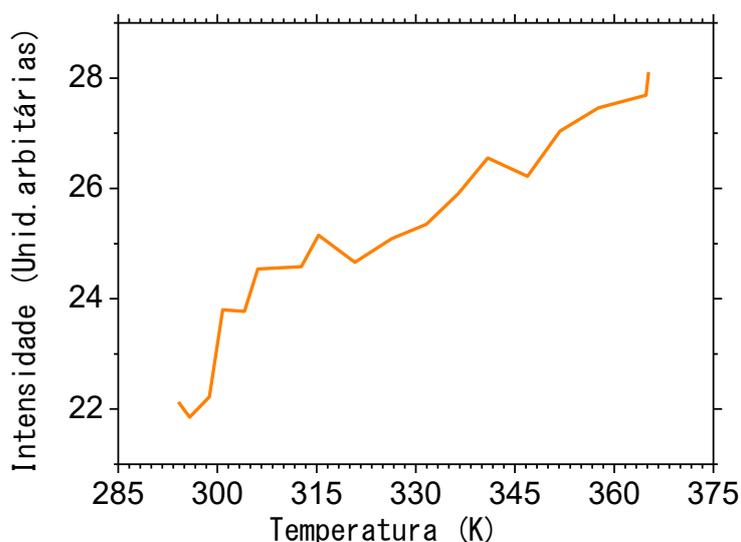


Figura 5.17. Dependência da emissão anti-Stokes em 821 nm com a temperatura.

Até o presente não foi possível construir um modelo para justificar o comportamento observado. Isto vai requerer algumas simulações numéricas que serão feitas futuramente.

5.5 Tempo de vida dos níveis de energia

Os tempos característicos dos decaimentos entre níveis de energia são obtidos na temperatura ambiente (294 K), foram aproximadamente iguais a $17 \mu s$ para as quatro emissões.

A figura 5.18 ilustra a curva de intensidade emitida em função do tempo. Na figura 5.18 (a) se observa que para a emissão em 821 nm, o tempo de integração é maior, e o tempo para 692 nm 704 nm e 751 nm são muito próximos isto é devido ao fato da energia entre esses níveis se aproximadamente da ordem de 14000 cm^{-1} . Na figura 5.18 (b) se apresenta uma integração da intensidade em função do tempo para o intervalo de tempo $[10\mu\text{s}, 22\mu\text{s}]$ onde é mostrado um maior tempo de decaimento para o sinal correspondente a transição de 821 nm.

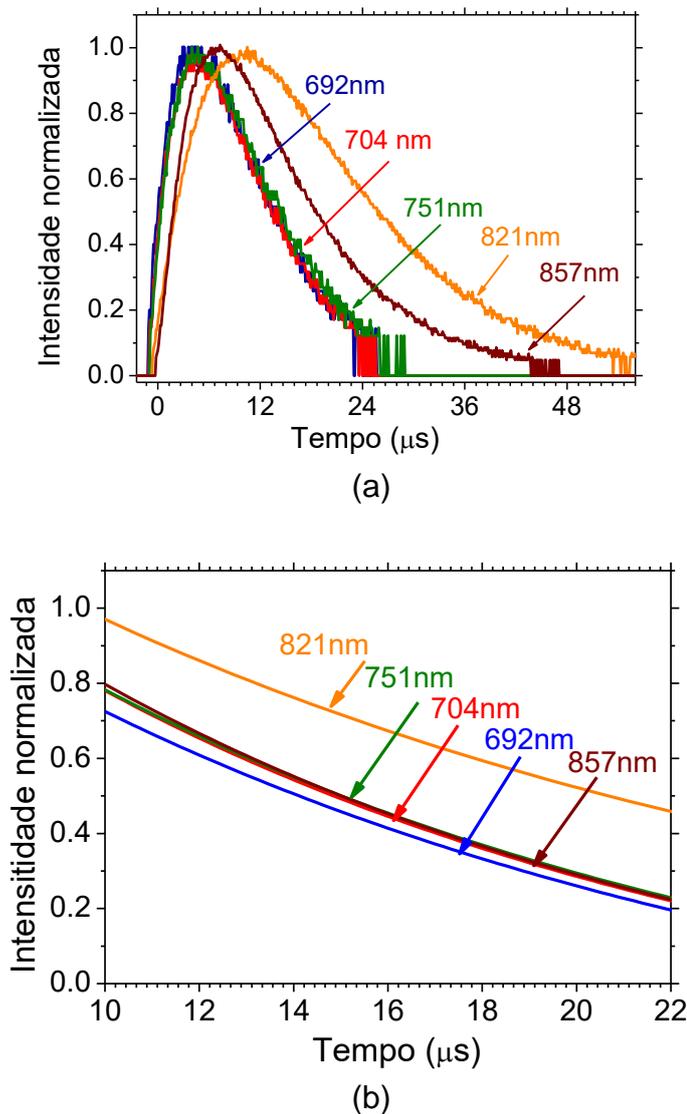


Figura 5.18. Curva da intensidade emitida (normalizada) em função do tempo para as transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (azul), ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (vermelho), ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (verde), ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (laranja), para NAB (excitação em: 857 nm).

Na tabela 5.4 se apresentam os tempos de decaimentos característicos para cada emissão anti-Stokes.

Tabela 5.4: Tempo de decaimento para a transição ${}^4F_{j/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ com $j = 9,7,5$.

Transições	$\tau_R(\mu s)$
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	17
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	15
${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	16
${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	19

5.6 Dependência do tempo de vida com a temperatura

Os tempos característicos dos decaimentos foram obtidos a partir da temperatura ambiente (294 K), excitando os nanocristais com o laser em 857 nm observando a emissão em 692 nm correspondente a transição entre os níveis de energia ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, onde a energia de excitação do laser fica invariante, a amostra foi aquecida e foi medido o tempo para esta transição entre os níveis de energia, logrando obter a variação do tempo de decaimento com a variação da temperatura, como é mostrado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Tempo de decaimento para a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ incrementando a temperatura.

Transição	Temperatura ($\pm 0,1 K$)	Tempo $\tau_{4f9/2}(\mu s)$
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	320	18,9
	312	32,4
	307	22,6
	304	26,6
	301	27,3
	298	41
	294	27,2

A figura 5.19 ilustra a dependência da intensidade emitida pelo nanocristal em função do tempo de decaimento com a variação da temperatura na fotoluminescência anti-Stokes centrada em 692 nm. Observa-se que o tempo vai aumentando e diminuindo com o aumento da temperatura isto é devida a população

dos fônons e a posição deles no nível de energia. Na figura 5.21 se observa essa dependência do tempo de decaimento em função da temperatura.

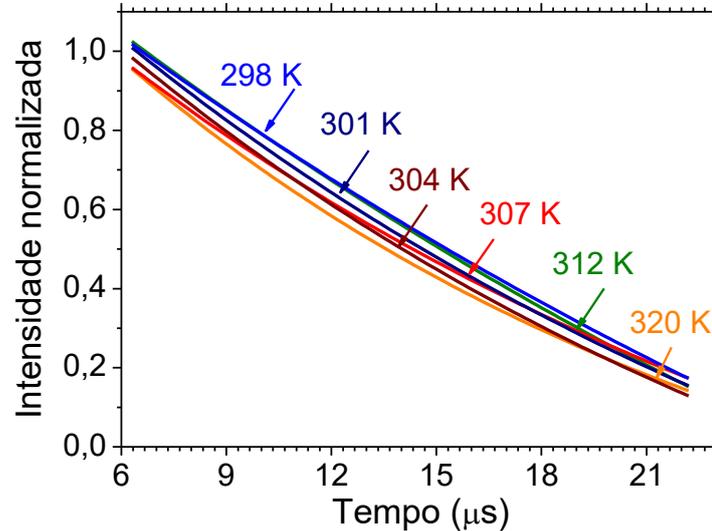


Figura 5.19. Dependência da intensidade emitida em função do tempo da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692nm), com a variação da temperatura.

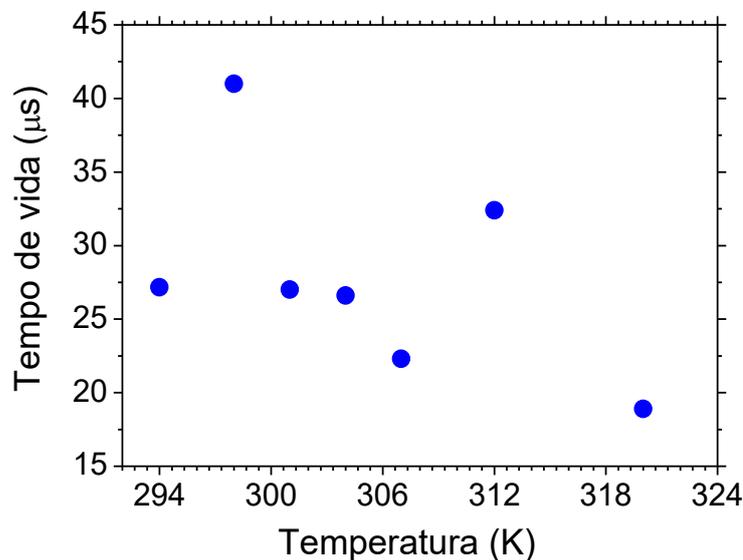


Figura 5.20. Dependência do tempo de decaimento da transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (692nm), em função da temperatura.

O comportamento apresentado pela transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, com a variação da temperatura será estudado posteriormente pois não temos uma explicação clara do que esta acontecendo, seria muito bom refazer as medidas, tendo em conta a

vibração e o movimento do termometro o qual se encontrasse levemente sujeito a amostra, além de outros fatores como a sensibilidade da camera, espectrômetro e o ruído presente no meio.

5.7. Considerações e perspectivas

Nesta dissertação foram estudadas as fotoluminescências Stokes e anti-Stokes em nanocristais de borato de alumínio contendo ítrio e neodímio ($Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$). Inicialmente se procuraram na literatura algumas propriedades ópticas já estudadas dos íons de neodímio em diferentes matrizes cristalinas e principalmente nos nanocristais de borato de alumínio. Dos 118 níveis de energia do neodímio nestes cristais determinados por D. Jaque [1], só seis níveis de energia são relevantes para este trabalho. São o estado fundamental $^4I_{9/2}$ e os níveis de maior energia $^4I_{11/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ e $^4F_{9/2}$.

Nos capítulos 1 e 2 foram apresentados aspectos do material junto com os aspectos fundamentais da dinâmica dos processos ópticos lineares e não lineares. As contribuições desta dissertação foram apresentadas nos capítulos 3, 4 e 5.

No capítulo 3 foram apresentados os resultados da fotoluminescência Stokes e a transição laser aleatório dos nanocristais e o tempo de decaimento radiativo entre os níveis de energia dos íons de neodímio contidos nos nanocristais, a largura a meia altura da banda espectral.

Os resultados dos espectros de Fotoluminescência Stokes indicam a energia absorvida pelo Nd^{3+} na transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ e emitida pela transição laser $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, à baixa intensidade de excitação. Aumentando a intensidade incidente até obter a máxima intensidade de excitação, comprovou-se a dependência linear da intensidade emitida com a intensidade de excitação. Os resultados dos espectros de emissão da transição laser em $1.06 \mu m$ foram obtidos a altas energias de excitação com a transição laser mostrando um estreitamento da banda espectral com o aumento da energia de excitação. Este estreitamento ocorre pelo fato que a emissão de comprimento de onda no centro da curva do ganho experimentam maior ganho em sua trajetória, ocorrendo uma inversão de população muito mais rápido devido à altíssimas intensidades durante a transição laser. Observa-se também uma maior eficiência nos nanocristais contendo 80% de

neodímio. A desordem estrutural, provocado pela substituição dos íons de Y^{3+} por Nd^{3+} na rede cristalina, contribui para que a eficiência dos nanocristais com 100% de Nd^{3+} seja menor.

O tempo de decaimento radiativo foi o esperado, corroborando com a literatura, e mostrando uma redução do tempo à medida que aumenta a concentração de Nd^{3+} como foi apresentado na tabela 3.3 no capítulo 3.

No capítulo 4 se apresenta a respostanão linear de segunda ordem dos nanocristais de borato de alumínio contendo ítrio e neodímio ($Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$), sendo analisadas a geração de segundo harmônico do laser de excitação, o segundo harmônico do laser aleatório e a soma de frequências dos nanocristais. No caso da geração do segundo harmônico do laser de excitação, os resultados foram obtidos excitando os nanocristais com um laser pulsado operando em 804 nm, observando luz violeta em 402 nm. No caso da geração do segundo harmônico do laser aleatório em 531 nm, os resultados foram devidos a processo de auto-geração. E finalmente para a geração da soma de frequências, os nanocristais foram excitados com o laser pulsado operando em 806 nm, gerando luz azul em 458 nm. Os resultados são obtidos via efeitos não lineares de segunda ordem à mistura paramétrica da radiação incidente com a emissão em 1062 nm.

No capítulo 5 se apresenta a fotoluminescência anti-Stokes dada pela conversão ascendente de frequência para NAB devido a absorção pelos íons de neodímio a partir do estado fundamental. Observamos que a excitação sintonizada em 857 nm, ressonante com transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} , induz a conversão ascendente de frequência nas amostras obtendo as emissões pelas transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (692nm), $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (704nm), $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (751nm) e $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (821nm). Com os resultados obtidos da dependência da intensidade em função da intensidade de excitação centrada em 692nm, 751 nm e 821nm, concluímos que a radiação anti-Stokes foi gerada a partir da absorção de um fóton incidente envolvendo a participação de fonon da rede cristalina. Na dependência da fotoluminescência anti-Stokes em função da temperatura ainda não foi possível justificar o comportamento observado, já que isto requer algumas simulações numéricas que serão feitas futuramente.

Alguns dos resultados obtidos neste trabalho de mestrado, foram publicados no artigo INTERPLAY BETWEEN RANDOM LASER PERFORMANCE AND SELF-FREQUENCY CONVERSION IN $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$ NANOCRYSTALS POWDERS na Optical Materials, sendo caracterizado por a emissão laser em $1,06 \mu m$, auto-geração de segundo harmônico em $0,53 \mu m$ e a auto-geração de soma de frequências em $0,46 \mu m$ investigados em $Nd_xY_{1.0-x}Al_3(BO_3)_4$

5.8 Referências bibliográficas

- [1] F. Auzel, "Upconversion processes in coupled ion systems". *Journal of luminescence*, v. 45, p. 341, (1990).
- [2] P. P. Feofilov, V. V. Ovsyakin, "Cooperative luminescence of solids". *Appl. Opt.*, v. 6, p. 1828, (1967).
- [3] W. M. Yen, *Laser spectroscopy. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science Publ., (1989).
- [4] D. Jaque, E. O. Enguita, *Optical characterization and laser gain modeling of NdAl₃(BO₃)₄ (NAB) microchip laser crystal*. *J. of Appl. Phys.* v.90, p. 561 (2001).
- [5] D. Jaque, J. Capmany, J. Garcia. Sole. "Red, Green and blue laser light from a single Nd:YAl₃(BO₃)₄ crystal based on laser oscillation at 1,3 μm." *Appl. Phys. Lett.* v.75. p.325 (1999)
- [6] J. Sole, L. Bausa, D. Jaque. "An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids". John Wiley and Sons, (2005).
- [7] J. Weiner. *Light-matter interaction: Fundamentals and applications*, editora e local da publicação (2002).
- [8] R. Reisfeld, Jorgensen, C.K. "Excited state phenomena in vitreous materials. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths". Elsevier Science Publ., (1987).
- [9] B. R. Judd, "Optical absorption intensities of rare – earth ions". *Phys. Rev.*, v. 127, p. 750, (1962).
- [10] C. Huang, Z. Bian, "Rare earth coordination chemistry: Fundamentals and applications". John Wiley and Sons, (2010).
- [11] B. Wybourne, L. Sementek, "Optical spectroscopic of lanthanides: Magnetic and hyperfine interactions" CRC Press, (2007).
- [12] Unknown. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (1988)
- [13] M. L. Frej, "Fotoluminescência Stokes e anti-stokes em vidros calcogenetos dopados com Érbio". 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – UFPE, (2010).
- [14] M. Marques, "Conversão ascendente de frequências e efeito térmico em transição assistidas por fônons em vidros de teluretos dopados com Nd³⁺". Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, (2011).
- [15] W. T. Carnall, H. C.; Crosswhite, H. M. "Energy level structure and transition probabilities of the trivalente lanthanides in LaF₃". Argonne National Laboratory. Argonne IL. (1988).

- [16] F. Auzel, “*Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions*”. *Phys. Rev. B*, v. 13, p. 2809. (1976).
- [17] O. L. Alves, F. I. Gimenez, I. O. Mazali, *Vidros. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola*, v. Edição Especial, p. 13, (2001).
- [18] Liu, G. B. Jacquer, “*Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*”. Springer series in materials science. (Springer, 2005).
- [19] M. E. Lines, *Bond-orbital theory of linear and nonlinear electronic response ionic crystals. II. Nonlinear response. Phys. Rev. B*, v. 41 p. 3383, (1990).
- [20] Prasad, P. *Nanophotonics*. Wiley-Interscience (2004).
- [21] B. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*. John Wiley e Sons, (1965).
- [22] R. Reisfeld “*Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses*”. Springer-verlag, (1975).
- [23] A. E. Siegman *Lasers*. University Science Books, (1986).