



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LASER ALEATÓRIO POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE
FREQUÊNCIA EM NEODÍMIO

por

Marcos André Soares de Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)

Prof. Anderson S. Leônidas Gomes (DF - UFPE)

Prof. Glauco Santos Maciel (IF - UFF)

Recife - PE, Brasil

Março - 2009

Oliveira, Marcos André Soares de
Laser aleatório por conversão ascendente de
frequência em neodímio / Marcos André Soares de
Oliveira. - Recife : O Autor, 2009.
vi, 71 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Laser . 2. Laser aleatório. 3. Processo anti-Stokes.
4. Vidro fluorindato. Terra rara - neodímio. I. Título.

535.5

CDD (22.ed.)

FQ2009-18



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Marcos André Soares de Oliveira

LASER ALEATÓRIO POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA EM NEODÍMIO

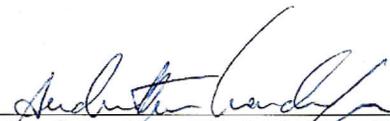
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Anderson S. Leônidas Gomes, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Glauco Santos Maciel, do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, consideram o candidato:

Aprovado () Reprovado () Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e três de março de 2009.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Anderson S. Leônidas Gomes



Prof. Glauco Santos Maciel

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO/ABSTRACT	v/vi
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	
1.1 Introdução	2
1.2 Referências	4
CAPÍTULO 2: LASER ALEATÓRIO	
2.1 Introdução	7
2.2 Espalhamento de luz	8
2.3 Realimentação incoerente	12
2.4 Realimentação coerente	18
2.5 Laser de neodímio	25
2.6 Referências	29
CAPÍTULO 3: AS TERRAS RARAS	
3.1 Introdução	32
3.2 Propriedades gerais	33
3.3 O neodímio	35
3.4 Íons de terras raras em sólidos	37
3.5 Vidros fluorindatos dopados com Nd ³⁺	41
3.6 Referências	44

CAPÍTULO 4: LASER ALEATÓRIO OPERADO POR CONVERSÃO
ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA

4.1	Introdução	46
4.2	Preparação das amostras	47
4.2	Aparato experimental	51
4.3	Resultados e discussão	53
4.4	Referências	67

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

5.1	Conclusões e perspectivas	69
5.2	Referências	71

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às muitas pessoas que contribuíram direta e indiretamente, cientificamente ou não, para que o trabalho desta tese fosse possível:

À minha mãe, por ter sido minha mentora, minha mãe, meu pai, minha amiga... Por que sem ela nada disso seria possível.

Ao meu pai (em memória), por que naqueles momentos de fraqueza eu o sentia acalmar minha alma e me dar paz interna.

À minha esposa por ter agüentado todo meu stress desde a época da graduação, e quando as coisas não davam certo no laboratório era ela quem sofria as conseqüências. Obrigado lindinha, minha amiga, minha namorada, minha esposa.

À minha “tia-madrinha-mãe” Solange, por sempre estar presente na minha vida, apoiando em todos os sentidos.

Aos meus irmãos, por me fazerem sentir como é bom ter uma família unida.

Às pessoas importantes que me ajudaram a seguir o caminho certo: Fernando; André e Salomé; Luís e Edileuza; avós; tios; primos; amigos...

Aos amigos do DF, em especial ao grande amigo Max, com quem convivi toda minha graduação e mestrado, obrigado pelos momentos de discussão científica e pelos conselhos de amigo.

Aos amigos de laboratório, Denise, Ernesto, Euclides, Gemima, Luis, Milena, Nick, Tâmara, pelas discussões do dia-dia de laboratório e pela boa convivência.

Ao professor Cid, por que também sem ele esse trabalho não seria possível. Obrigado por ter me dado o privilégio de trabalhar em seu laboratório, pelo aprendizado passado nesses anos de convivência e principalmente por ser tão otimista, pois nas horas em que eu pensava que

nada iria dar certo, suas palavras seguras me davam confiança para prosseguir.

A todos os professores do DF, em especial aos professores Celso Melo, Leonardo Menezes, Mauro Copelli e Maurício Coutinho.

A todos os funcionários do DF que faziam com que tivéssemos condições de trabalhar todos os dias.

Ao CNPq pelo apoio e pela bolsa de estudo concedida neste período de dois anos.

RESUMO

Nesta dissertação são apresentados resultados experimentais que demonstram a operação de um laser aleatório constituído por um meio fortemente espalhador que contém partículas dopadas com íons de neodímio. As partículas, de formas irregulares e tamanho da ordem de 30 μm , foram obtidas após pulverizarmos vidros fluoroindatos dopados com três diferentes concentrações em mol% de Nd^{3+} : 0,5; 1,0; e 3,0.

Apresentamos resultados de emissão por conversão ascendente de frequência envolvendo Nd^{3+} (processo anti-Stokes). O bombeamento óptico é feito por um laser de corante centrado em 575 nm (pulsos de 10 ns; taxa de repetição de 5 Hz), em ressonância com a transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$ do Nd^{3+} . A emissão do laser aleatório ocorre em 381 nm, sendo mais eficiente na amostra que contém 3% de Nd^{3+} . A emissão anti-Stokes ocorre devido a um processo de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} . Os comportamentos espectral e temporal são analisados para a caracterização do laser aleatório.

Palavras Chaves: Laser aleatório, processo anti-Stokes, vidro fluoroindato, terra rara, neodímio.

ABSTRACT

In this work we report experimental results that demonstrate a random laser based on a strongly scattering medium consisting of a neodymium doped glass powder. Powders, with particles of irregular shapes and mean size of 30 μm , were prepared by grinding Nd^{3+} -doped fluorindate glasses having three different Nd^{3+} concentrations in mol %: 0.5; 1.0; and 3.0.

The laser emission is due to a frequency upconversion process involving energy transfer between pairs of Nd^{3+} ions (anti-Stokes process). The optical pumping was obtained using a dye laser with central wavelength at 575 nm (pulses of 10 ns; repetition rate of 5 Hz), in resonance with the ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{G}_{7/2}$ transition of Nd^{3+} . The random laser emission occurred in 381 nm, and was better observed in the powder with grains doped by 3% of Nd^{3+} . The spectral and temporal behaviors of the random laser were characterized.

Keywords: Random laser, anti-Stokes process, fluorindate glass, rare earth, neodymium.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Nesta dissertação tratamos da emissão laser por um pequeno volume de partículas, aproximadamente 20 mm^3 , sem qualquer cavidade ou espelhos. Primeiramente proposto por Letokhov ^[1,2], o efeito de emissão estimulada com ganho, em um meio espalhador, continua sendo estudado por um grande número de pesquisadores. Os comprimentos de onda dos lasers aleatórios vão do ultravioleta ao infravermelho. Materiais para lasers aleatórios incluem, dielétricos inorgânicos ^[3-5], semicondutores ^[6-9], polímeros ^[10], e metais ^[9,11]. Alguns lasers aleatórios são baseados em soluções de corantes com partículas espalhadoras ^[12-14]. A maioria dos lasers aleatórios é de estado sólido ^[15], que é o foco desta dissertação. A discussão aqui está centrada em observações experimentais incluindo-se uma discussão fenomenológica sobre o processo de emissão. Mesmo com o grande número e a variedade de modelos teóricos que têm sido propostos nos últimos, parece existir uma teoria que descreve o comportamento dos lasers aleatórios de maneira geral. ^[16]

Durante a última década, laser aleatório tornou-se um campo crescente de pesquisa, o que é bem ilustrado pela Figura 1.1.1, que mostra o número de publicações em lasers aleatórios nos últimos anos. A pesquisa foi feita na ISI Web of Knowledge e as palavras-chave usadas foram: “Random Laser” e “Powder Laser”.

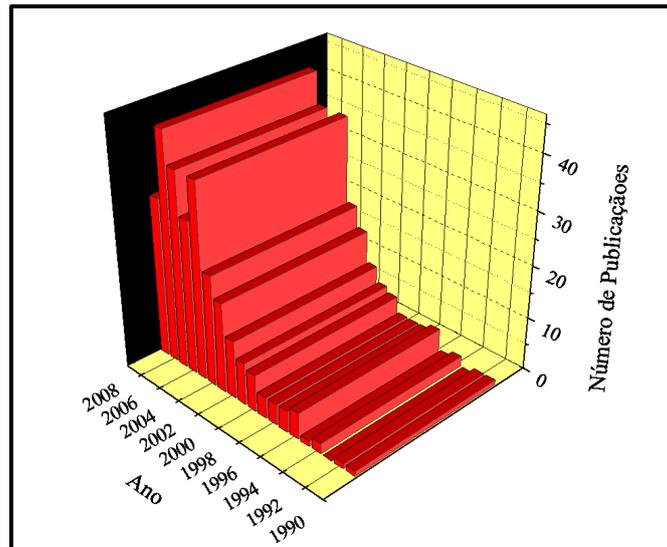


Figura 1.1.1 Resultado da pesquisa realizada na ISI Web of Knowledge para “Random Laser” e “Powder Laser”.

No capítulo 2 desta dissertação discutimos como o espalhamento de luz pode ser importante para viabilizar um laser aleatório, um laser não convencional cujo mecanismo de realimentação é baseado no espalhamento desordenado de luz. Discutimos detalhadamente como podem acontecer tais realimentações: se é uma realimentação de intensidade, laser aleatório com realimentação incoerente, que é o foco desta dissertação; ou se é uma realimentação de amplitude, laser aleatório com realimentação coerente. Concluímos este capítulo com uma abordagem geral da literatura existente para lasers em materiais contendo Nd^{3+} .

No capítulo 3 descrevemos as propriedades gerais das terras raras e em particular do neodímio, e como se comportam enquanto livres e em sólidos.

No capítulo 4 são apresentados todos os resultados obtidos, incluindo suas respectivas análises, além de uma descrição detalhada do aparato experimental utilizado. Por fim, no capítulo 5, é feita uma discussão conclusiva do capítulo anterior.

1.2 Referências

- [1] V. S. Letokhov. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. *JETP Lett.* **5**, 212 (1967).
- [2] V. S. Letokhov. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Sov. Phys. JETP.* **40**, 800 (1968).
- [3] V. M. Markushev, V. F. Zolin, Ch. M. Briskina. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. *Sov. J. Quantum Electron.* **16**, 281 (1986).
- [4] C. Gouedard, D. Husson, C. Sauteret, F. Auzel, A. Migus. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. *JOSA B* **10**, 2358 (1993).
- [5] M. A. Noginov, N. E. Noginova, H. J. Caufield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov. Short-pulsed stimulated emission in the powders of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, and $\text{Nd}:\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ laser crystals. *JOSA B* **13**, 2024 (1996).
- [6] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S. -H. Chan, S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu, R. P. H. Chang. Spatial Confinement of Laser Light in Active Random Media. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5584 (2000).
- [7] M. A. Noginov, G. Zhu, I. Fowlkes, M. Bahoura. GaAs random laser. *Laser Phys. Lett.* **1**, 291 (2004).
- [8] G. Zhu, C. E. Small, M. A. Noginov. Single- and two-photon excitation of a GaAs random laser. *Opt. Lett.* **33**, 920 (2008).
- [9] N. M. Lawandy. Localized surface plasmons singularities in amplifying media. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5040 (2004).
- [10] R. M. Balachandran, D. P. Pacheco, N. M. Lawandy. Laser action in polymeric gain media containing scattering particles. *Appl. Opt.* **35**, 640 (1996).

- [11] G. D. Dice, S. Mujumdar, A. Y. Elezzabi. Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticle-dye random laser. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 131105 (2005).
- [12] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain. Laser action in strongly scattering media. *Nature* **368**, 436 (1994).
- [13] W. L. Sha, C. -H. Liu, R. R. Alfano. Spectral and temporal measurements of laser action of Rhodamine 640 dye in strongly scattering media. *Opt. Lett.* **19**, 1922 (1994).
- [14] M. A. Noginov, N. E. Noginova, H. J. Caufield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov. Line narrowing in the dye solution with scattering centers. *Opt. Commun.* **118**, 430 (1995).
- [15] M. A. Noginov. *Solid-State Random Lasers*. (Springer, N.Y.,2005)
- [16] H. E. Türeci, Li Ge, S. Rotter, A.D. Stone. Strong Interactions in Multimode Random Lasers. *Science* **320**, 643 (2008).

CAPÍTULO 2

LASER ALEATÓRIO

2.1 Introdução

A teoria do laser convencional foi basicamente desenvolvida na década de 60 do século passado. O espalhamento de luz foi tradicionalmente considerado prejudicial à ação laser porque remove fótons do modo de uma cavidade laser convencional. No entanto em um meio de ganho fortemente espalhador a luz espalhada tem funções importantes: (i) múltiplos espalhamentos aumentam o caminho percorrido pela luz no meio ativo, desta forma, acentuando a amplificação da luz por emissão estimulada; (ii) luz reincidente espalhada fornece uma realimentação para a oscilação laser. Na seção 2.2 deste capítulo discutimos sobre espalhamento num meio aleatório.

A emissão laser por um meio desordenado representa o processo de amplificação de luz por emissão estimulada com realimentação fornecida por espalhamento induzido e desordenado. Existem dois tipos de realimentação: uma é a realimentação de intensidade ou energia que é incoerente e não-ressonante, e a outra é de amplitude ou campo que é coerente e ressonante, que serão abordadas respectivamente nas seções 2.3 e 2.4 deste capítulo. Na seção 2.5, estendemos a discussão para emissão laser em meios desordenados contendo Nd^{3+} .

2.2 Espalhamento de luz

A maior parte da luz que percebemos com nossos olhos não vem diretamente de suas fontes, mas indiretamente através do processo de espalhamento. O azul do céu, a coloração branca das nuvens e o arco-íris, são exemplos de fenômenos gerados por espalhamento de radiação eletromagnética, em particular da região espectral visível. O espalhamento é geralmente acompanhado por absorção. Como citado por van de Hulst ^[1], a folha de uma árvore apresenta cor verde porque ela espalha luz verde de forma mais eficiente do que a luz vermelha. A luz vermelha, por exemplo, incidente sobre a folha é absorvida, o que significa que essa energia foi convertida para alguma outra forma. Tanto o espalhamento quanto a absorção removem energia de um feixe de radiação que atravessasse esse meio, causando atenuação do feixe. Essa atenuação é caracterizada por um coeficiente de extinção. Num processo de absorção a radiação em determinado comprimento de onda é convertida em outra forma de energia, como a luz vermelha no exemplo da folha.

As propriedades de espalhamento de uma pequena partícula, como por exemplo uma gotícula de água, são complexas. O campo eletromagnético aplicado induz na partícula uma polarização elétrica. Essa polarização gera um novo campo eletromagnético dentro e ao redor da partícula. Esse novo campo eletromagnético total influencia novamente a polarização da partícula. Conseqüentemente o campo eletromagnético total espalhado pela partícula é o resultado de um processo recursivo complexo.

Se a luz for espalhada por um conjunto de partículas, não se pode simplesmente somar as intensidades espalhadas pelas partículas individuais, mesmo se a luz for espalhada em média apenas uma vez. A

intensidade total de espalhamento é determinada pelo quadrado do valor absoluto do campo elétrico total,

$$I(t, \mathbf{r}) = \frac{nc_0}{2} \left| \vec{E}_1(t, \mathbf{r}) + \vec{E}_2(t, \mathbf{r}) + \vec{E}_3(t, \mathbf{r}) \dots \right|^2, \quad [2.2.1]$$

onde $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$, são contribuições ao campo elétrico total de diferentes eventos de espalhamento, n é o índice de refração efetivo do sistema total. Por isso a soma é realizada antes de tomar o valor absoluto e o quadrado. Assim, efeitos de interferência entre diferentes campos são levados em consideração.

O fluxo total que é espalhado (ou absorvido) por uma partícula é convenientemente descrito pela seção de choque de espalhamento (ou absorção),

$$F_{E,(ABS)}(\omega) = \sigma_{E,(ABS)}(\omega) I_{IN}(\omega), \quad [2.2.2]$$

onde I_{IN} representa a intensidade incidente e $\sigma_E(\omega)$ (ou $\sigma_{ABS}(\omega)$) é a seção de choque de espalhamento (ou de absorção) na frequência angular ω . A extinção do feixe de luz é causada por ambos, espalhamento e absorção. A seção de choque de extinção é, portanto definida como a soma de ambas as seções de choque:

$$\sigma_{EXT} = \sigma_E + \sigma_{ABS}. \quad [2.2.3]$$

O padrão de espalhamento depende de algumas características das partículas que constituem o meio no qual a radiação se propaga. Uma dessas características é a razão entre o tamanho da partícula espalhadora e o comprimento de onda da radiação incidente.

Os comprimentos relevantes que descrevem o processo de espalhamento num meio desordenado são o livre caminho médio de espalhamento, ℓ_E , e o livre caminho médio de transporte, ℓ_T . O livre caminho médio de espalhamento é definido como a distância média que a luz viaja entre dois espalhamentos consecutivos. O livre caminho médio de

transporte é definido como a distância média que a onda viaja antes que sua direção de propagação torne-se completamente aleatória. Para um espalhamento isotrópico, temos $\ell_T = \ell_E$. [2.2.4]

A amplificação de luz por emissão estimulada é descrita pelo comprimento de ganho, ℓ_G , e pelo comprimento de amplificação, ℓ_{AMP} . O comprimento de ganho é definido como o caminho sob o qual a intensidade é amplificada por um fator de e , e o comprimento de amplificação é definido como o valor médio quadrático da distância entre os pontos final e inicial de ℓ_G . Em um meio homogêneo sem espalhamento, a luz viaja em uma linha reta, então $\ell_{AMP} = \ell_G$. No regime difusivo, $\ell_{AMP} = \sqrt{Dt}$ [2,3], onde D é o coeficiente de difusão, $t = \ell_G/v$, e v é a velocidade da luz no meio sem espalhadores. Em um sistema tridimensional, $D = \ell_T \cdot v/3$, então:

$$\ell_{AMP} = \sqrt{\frac{\ell_T \cdot \ell_G}{3}} . \quad [2.2.5]$$

O comprimento de ganho é o análogo do comprimento inelástico, ℓ_I , definido como o comprimento percorrido no qual a intensidade da luz é reduzida por um fator $1/e$ devido à absorção. Então, o comprimento de amplificação, ℓ_{AMP} , é o análogo do comprimento de absorção, ℓ_{ABS} .

$$\ell_{ABS} = \sqrt{\frac{\ell_T \cdot \ell_I}{3}} . \quad [2.2.6]$$

Um meio aleatório é caracterizado por sua dimensionalidade, d , e seu tamanho, L . O regime difusivo da luz, num meio desordenado tridimensional, tratado nesta dissertação é aquele no qual $L \gg \ell_T \gg \lambda$.

Numa distribuição aleatória de pequenas partículas, qualquer livre caminho médio, ℓ_x , pode em princípio ser escrito em termos da seção de choque, σ_x , através da relação

$$\ell_x = \frac{1}{n\sigma_x} , \quad [2.2.7]$$

onde n é a densidade de partículas espalhadoras.

O processo de espalhamento tratado nesta dissertação é aquele no qual a radiação é espalhada ou desviada da orientação original de propagação para outra orientação, de tal forma que a luz espalhada retorna para o meio de ganho.

2.3 Realimentação incoerente

Letokhov previu teoricamente ^[4,5] a possibilidade de gerar luz tipo laser por partículas espalhadoras com absorção negativa (ganho) quando o movimento do fóton devido ao espalhamento for difuso. No sistema proposto, o material espalhador tem ao mesmo tempo o papel de um meio ativo de laser e de um ressonador efetivo fornecendo uma realimentação não-ressonante, assim como no sistema estudado neste trabalho, Figura 2.3.1.

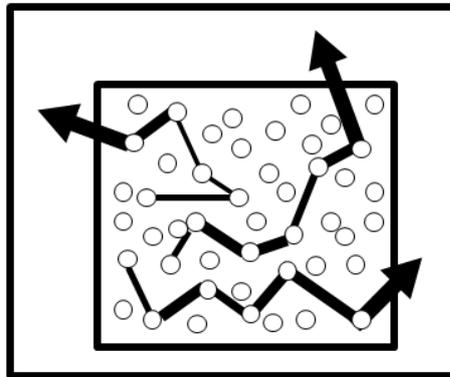


Figura 2.3.1 Um conjunto de partículas espalhadoras que têm ao mesmo tempo o papel de um meio ativo de laser e de um ressonador efetivo fornecendo uma realimentação não-ressonante

Ele verificou ^[4,5] que a solução da equação de difusão para propagação dos fótons emitidos em um meio amplificador diverge em alguns valores críticos de ganho, g , dependendo do tamanho característico do meio bombeado, B , e do coeficiente de difusão, D . O ganho crítico é dado por $g = D \cdot B^2$ onde B depende da forma do volume bombeado. O valor crítico de g foi associado com o limiar da emissão estimulada em um meio com ganho e espalhadores. Esta foi provavelmente a primeira discussão do que hoje chamamos de laser aleatório.

Supondo que a migração do fóton num meio espalhador seja difusa, Letokhov propôs que a seguinte equação que descreve a densidade de fluxo, $\Phi_\omega(\mathbf{r}, t)$, dos fótons emitidos num volume bombeado com alta concentração de espalhadores:

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \Phi_\omega(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \Phi_\omega(\mathbf{r}, t) + Q_\omega(\mathbf{r}, t) n_0 \Phi_\omega(\mathbf{r}, t), \quad [2.3.1]$$

onde D é o coeficiente de difusão, n_0 é a concentração de partículas com ganho, Q_ω é a seção de choque de absorção negativa, c é a velocidade da luz, \mathbf{r} é o vetor de posição, ω é a frequência da luz, e t é o tempo. A solução geral da equação [2.3.1] foi dada por:

$$\Phi_\omega(\mathbf{r}, t) = \sum_n a_n \psi_n(r) \exp [-(DB_n^2 - Q_\omega n_0)ct], \quad [2.3.2]$$

onde $\psi_n(r)$ e B_n são respectivamente as autofunções e os autovalores da equação:

$$\nabla^2 \psi_n(r) + B_n^2 \psi_n(r) = 0. \quad [2.3.3]$$

A condição de limiar, que vem da divergência da densidade de fluxo, vem da seguinte condição:

$$(DB_n^2 - Q_\omega n_0)ct \leq 0, \quad [2.3.4]$$

por isso o valor limiar de ganho $g = Q_0 n_0$ é dado por

$$Q_0 n_0 = DB^2, \quad [2.3.5]$$

onde $Q_0 = Q_{\omega_0}$, onde ω_0 é a frequência de ganho máximo e B é o menor autovalor B_n da equação [2.3.3]. Se a região ocupada pelo conjunto de partículas espalhadoras tem a forma de um cilindro de raio R e comprimento H , então

$$B = \left[\left(\frac{2,4}{R} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{H} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad [2.3.6]$$

Se supusermos que o ganho não varia no tempo, então a equação [2.3.2] prevê um aumento infinito da densidade de fluxo de emissão acima do limiar. Isto é análogo ao comportamento de explosão de uma bomba atômica por múltiplos espalhamentos da luz em um meio amplificador nos volume e ganho críticos. Seguindo Letokhov, muitos pesquisadores identificaram esta divergência do fluxo de emissão com o limiar do laser aleatório nos sistemas coerentes e incoerentes. No entanto, o ganho (ou a parte imaginária da permissividade das partículas, $\epsilon''(\mathbf{r}, t)$, que é função de $\Phi_\omega(\mathbf{r}, t)$), não é constante e de acordo com Letokhov^[4,5], é descrito pela equação,

$$\frac{\partial \epsilon''(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{T_1} \epsilon''(\mathbf{r}, t) = -2\sigma_0 \epsilon''(\mathbf{r}, t) \int a(\omega) \Phi_\omega(\mathbf{r}, t) d\omega + \frac{1}{T_1} \tilde{\epsilon}''(\mathbf{r}), \quad [2.3.7]$$

onde $\sigma_0 = \sigma_{(\omega_0)}$ é a seção de choque de emissão, T_1 é o tempo de decaimento espontâneo, $a(\omega)$ é a forma espectral da linha de emissão normalizada no máximo, e $\tilde{\epsilon}''(\mathbf{r})$ é o termo proporcional à intensidade de bombeamento. Portanto, acima do limiar, o crescimento exponencial da intensidade de emissão continua até que a redução no ganho (efeito de saturação do ganho) $\epsilon''(\mathbf{r}, t)$ torna-se forte e leva $\epsilon''(\mathbf{r}, t)$ a um valor menor que o limiar. Como consequência, a intensidade de emissão cai de repente, mas por causa do bombeamento $\tilde{\epsilon}''(\mathbf{r})$ o limiar é excedido novamente.

Historicamente a grande motivação para estudo dos lasers aleatórios veio a partir da identificação de algumas características do laser convencional. Numa emissão laser convencional, sua forte dependência com as propriedades da cavidade apresenta uma grande desvantagem para certas aplicações onde, por exemplo, alta estabilidade no comprimento de onda emitido é desejada. A frequência do laser convencional emitida é sensível ao alinhamento óptico, à expansão térmica do ressonador, às vibrações mecânicas, etc. A fim de superar essas e outras desvantagens

causadas pela coerência espacial do feixe laser, Ambartsumyan *et al* ^[6] propuseram um novo tipo de laser onde uma realimentação não-ressonante ocorre devido à substituição de um dos espelhos da cavidade por um meio altamente espalhador, Figura 2.3.2.

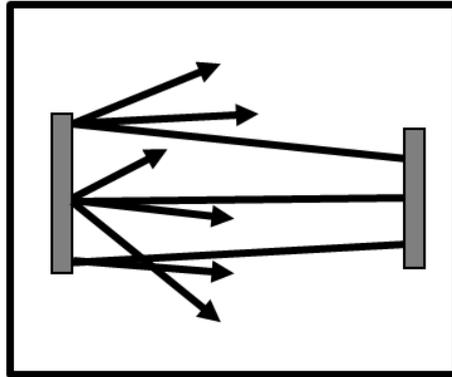


Figura 2.3.2 Laser com realimentação não-ressonante devido substituição de um dos espelhos da cavidade por um meio altamente espalhador ^[7].

A luz na cavidade sofre múltiplos espalhamentos e sua direção é mudada cada vez que é espalhada. Desta forma a luz não retorna à sua posição inicial após uma viagem completa entre os espelhos. As ressonâncias espaciais para o campo eletromagnético são ausentes neste tipo de cavidade e o tempo de permanência da luz na cavidade não é sensível à sua frequência. A realimentação neste tipo de laser é usada meramente para retornar parte da energia ou fótons para o meio de ganho, isto é, é uma realimentação de intensidade ou energia. A realimentação não-ressonante pode também 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 eficiências que se sobrepõem espectralmente e formam um contínuo, isto é, não contém componentes discretas de frequência e o único

elemento ressonante neste tipo de laser é a linha de amplificação do meio ativo.

Dentre as possíveis alternativas para se obter uma cavidade multimodos em que as condições de realimentação não-ressonante são satisfeitas ^[7], podemos destacar: (i) um ressonador quase-concêntrico formado por dois espelhos côncavos Figura 2.3.3(a) e (ii) uma cavidade com paredes internas irregulares e uma pequena abertura Figura 2.3.3(b).

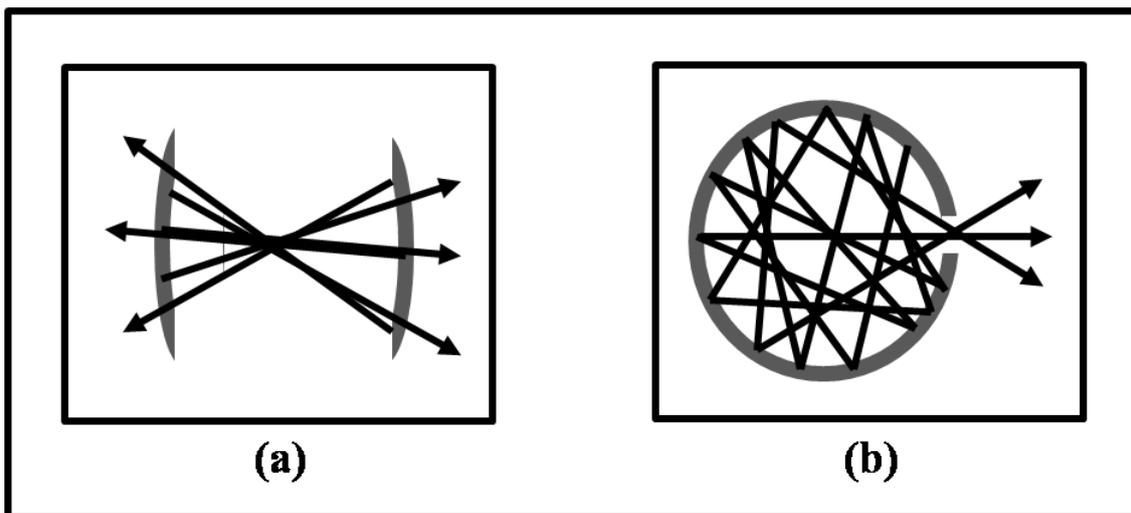


Figura 2.3.3 (a) Ressonador quase-concêntrico formado por dois espelhos côncavos, (b) Cavidade com paredes internas irregulares e uma pequena abertura. ^[7]

Um laser com realimentação não-ressonante 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 automodos da cavidade. Este tipo de laser não possui coerência espacial, não é estável em fase, sua estatística de fótons (Bose-Einstein) é muito diferente da de um laser mono-modo (Poisson) ^[8-10] 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. Com o aumento da intensidade de bombeamento, o

espectro de emissão estreita continuamente em direção ao centro da linha de amplificação, no entanto o estreitamento espectral é muito menor do que em lasers convencionais.

2.4 Realimentação coerente

Como foi comentado anteriormente, os dois componentes essenciais de um laser convencional são o meio de ganho e a cavidade óptica. O meio de ganho amplifica luz através da emissão estimulada, e a cavidade fornece uma realimentação positiva. Uma cavidade óptica convencional de laser é 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, $kL_c + \varphi_1 + \varphi_2 = 2\pi m$, 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 ^[11]. 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 $R_1 R_2 e^{2gL_c} = 1$, onde R_1 e R_2 são as refletâncias dos espelhos e g é o coeficiente de ganho que tem dimensão de [comprimento]⁻¹.

É possível operar um laser aleatório com realimentação coerente sem espelhos, como observado em 1998 por Cao *et al* ^[12], onde sua realimentação fornecida por reincidência da luz incidente é coerente e ressonante. Este tipo laser foi observado em vários tipos de meios desordenados. Embora os materiais sejam diferentes, os fenômenos envolvidos são similares. Nesta seção, iremos discutir as principais características de um laser aleatório ressonante mostrando os resultados obtidos por Cao *et al* ^[2,13,14].

Nos trabalhos realizados por Cao *et al*, nanopartículas de ZnO de aproximadamente 100 nm de diâmetro foram fabricadas por síntese química. A amostra, um filme fino com espessura de 6 μm feito dessas nanopartículas, foi opticamente excitado pelo terceiro harmônico, $\lambda=355$ nm, de um laser pulsado de Nd:YAG (pulsos com duração de 15 ps e taxa de repetição de 10 Hz). Os espectros de emissão para diferentes intensidades de bombeamento são mostrados na Figura 2.4.1 onde a intensidade de bombeamento varia de baixo para cima desde 400, 562, 763, 875, até 1387 kW/cm^2 .

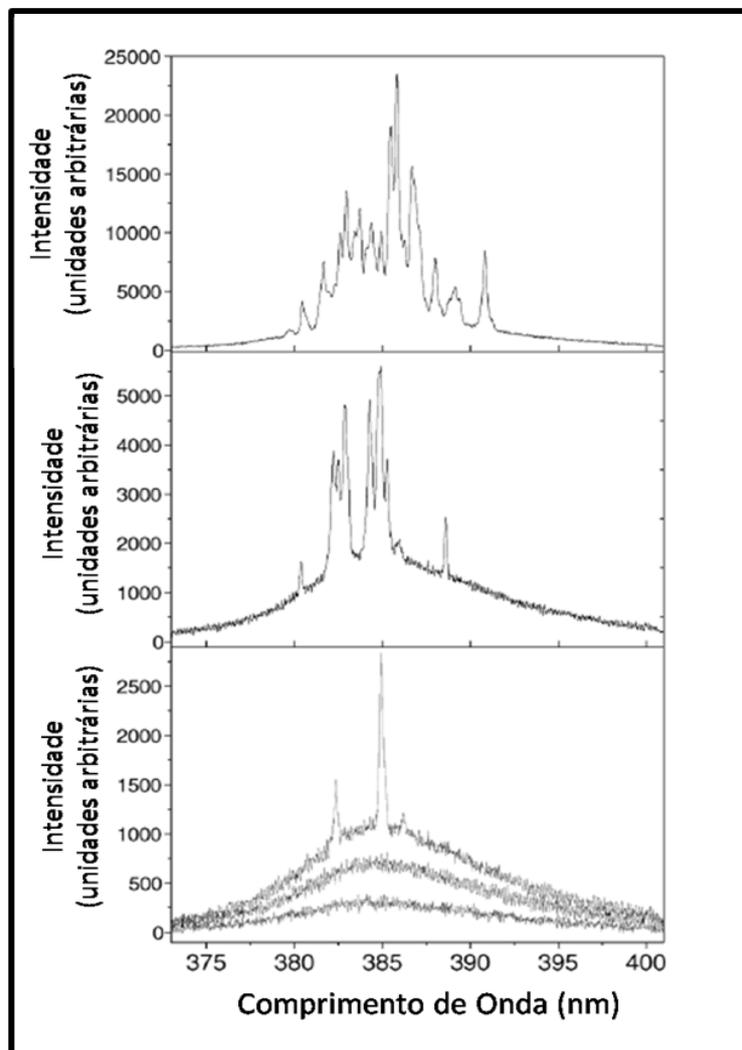


Figura 2.4.1 Espectros de emissão para diferentes intensidades de bombeamento onde a intensidade de bombeamento varia de baixo para cima desde 400, 562, 763, 875, até 1387 kW/cm^2 .^[13]

Em baixa intensidade, o espectro apresenta uma banda de emissão muito larga, com o aumento da intensidade a banda torna-se estreita devido à amplificação preferencial em frequências próximas ao centro da banda. Quando a intensidade de bombeamento excede o limiar, picos estreitos aparecem no espectro. A largura desses picos é menor que 2 Å. Quando a intensidade de bombeamento aumenta ainda mais, novos picos aparecem. As frequências desses picos dependem da posição do feixe de bombeamento na amostra, ou seja, quando se muda a posição do feixe na amostra as frequências destes picos estreitos mudam.

Devido à variação local da densidade de partículas e à distribuição espacial, existem regiões de mais forte espalhamento que outras, assim, a luz pode ser aprisionada nestas regiões através de múltiplos espalhamentos e interferência. Para uma determinada configuração de nanopartículas de ZnO, apenas a luz com determinadas frequências pode ser confinada pois os efeitos de interferência são sensíveis à frequência. Em diferentes regiões da amostra, as configurações das nanopartículas são diferentes, então diferentes frequências são confinadas. Em outras palavras, existem muitas cavidades ressonantes formadas por espalhamento reincidente.

Isto sugere que os picos discretos no espectro resultam de ressonância espacial para a luz nas amostras e tais ressonâncias estão relacionadas às configurações locais das nanopartículas de ZnO. Como as nanopartículas são muito pequenas para servirem como ressonadores, a possibilidade de ressonância intrapartícula por reflexão interna total pode ser ignorada. Assim, a origem da ressonância espacial vem do espalhamento interpartículas. Após muitos espalhamentos, devido o forte espalhamento, a luz retorna ao mesmo ponto então as condições de interferência construtiva selecionam as frequências de ressonância.

Para ilustrar a diferença entre as realimentações coerente e incoerente e ajudar na compreensão dos nossos resultados iremos mostrar os

resultados obtidos por Cao *et al* ^[14] em um meio aleatório de uma solução de rodamina 640 dissolvida em etanol contendo nanopartículas de ZnO.

O segundo harmônico ($\lambda=532$ nm) de um laser pulsado Nd:YAG (taxa de repetição de 10 Hz e pulsos de 20 ps de duração) foi usado para excitar as moléculas de corante na solução. A concentração de rodamina foi fixada em 5×10^{-3} M. O espectro de emissão foi obtido para cada pulso do laser. A Figura 2.4.2 mostra os espectros de emissão quando a concentração de nanopartículas de ZnO e a energia do pulso incidente variam da seguinte maneira: (a) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,68; 1,5; 2,3; 3,3 até 5,5 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. (b) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,74; 1,35; 1,7; 2,25 até 3,4 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. (c) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,68; 1,1; 1,3 até 2,9 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$.

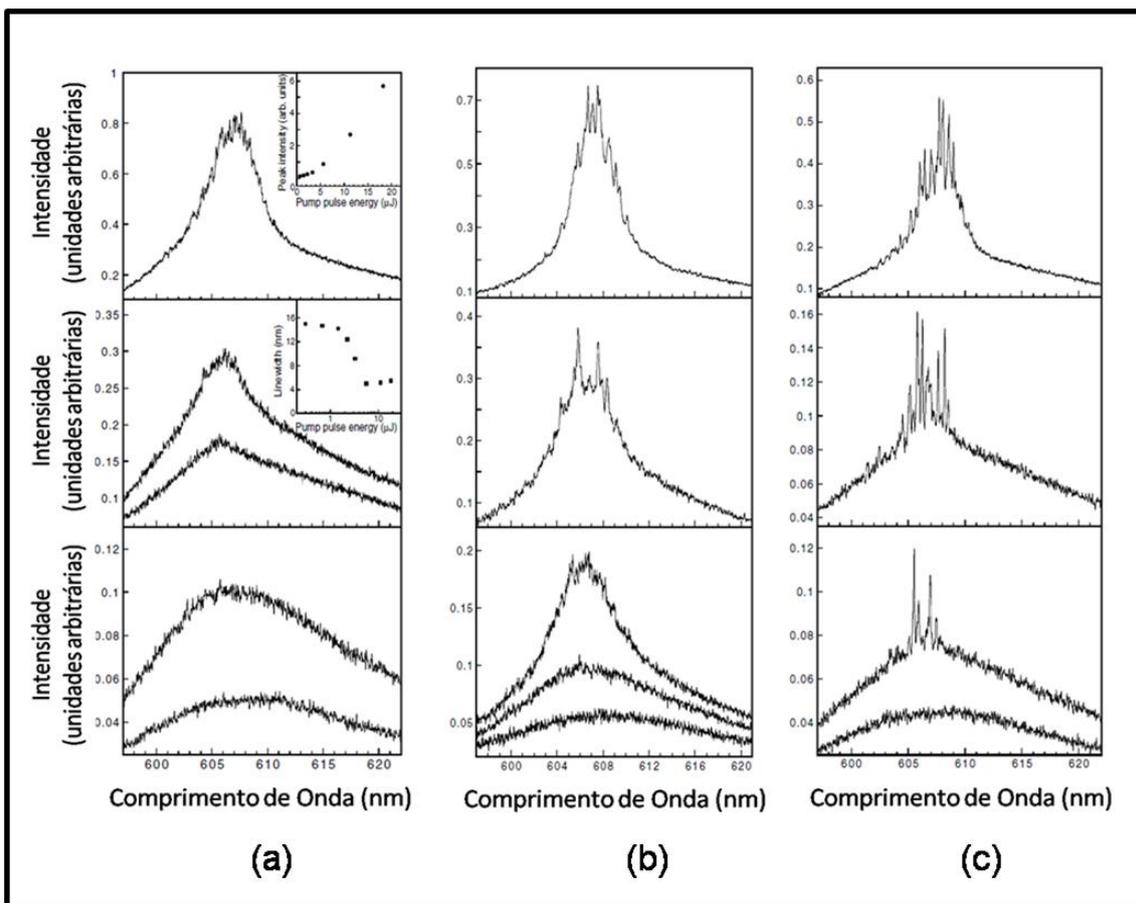


Figura 2.4.2 (a) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,68; 1,5; 2,3; 3,3 até 5,5 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. (b) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,74; 1,35; 1,7; 2,25 até 3,4 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. (c) A energia do pulso incidente varia de baixo para cima desde 0,68; 1,1; 1,3 até 2,9 μJ para uma mesma densidade de nanopartículas de ZnO, $\sim 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. [14]

Na Figura 2.4.2 (a) para uma intensidade de bombeamento maior que o limiar ocorre um grande estreitamento espectral e um aumento dramático na intensidade de emissão. Este fenômeno havia sido observado anteriormente por Lawandy *et al* [15]. Na Figura 2.4.2 (b) pode-se notar dois limiares: o primeiro limiar ocorre quando a intensidade de bombeamento aumenta e conseqüentemente observa-se um rápido estreitamento de linha; o segundo limiar se caracteriza pelo surgimento de picos discretos no espectro. O fenômeno do segundo limiar foi similar ao obtido para os

filmes finos de ZnO ^[13]. As partículas de ZnO podiam mover-se na solução e portanto, as cavidades aleatórias mudavam constantemente suas configurações. Então as frequências dos modos laser eram diferentes para cada pulso do feixe de bombeio. Os espectros na figura foram tomados depois de um único pulso do laser incidente. Finalmente a densidade de partículas de ZnO foi aumentada até aproximadamente 10^{12} cm^{-3} , Figura 2.4.2 (c), e picos discretos surgem antes mesmo de observar-se o rápido estreitamento de linha do espectro.

Segundo H. Cao ^[2], o fenômeno acima pode ser entendido em termos dos automodos das equações de Maxwell em um meio aleatório ^[16,17]. Como o meio aleatório é finito, as autoenergias são números complexos, cujas partes imaginárias representam as taxas de decaimento. Devido ao acoplamento com o meio externo, os automodos interagem uns com os outros. Fótons podem mudar de um modo para outro devido ao espalhamento na interface. Então os automodos são espectralmente sobrepostos dando um espectro de emissão contínuo. Quando o espalhamento é fraco, os automodos são fortemente acoplados. Devido à troca de fótons entre modos, as perdas para um conjunto de modos interagindo é mais baixa do que para um único modo. Em um meio ativo desordenado, quando o ganho óptico na frequência de ganho máximo de um conjunto de modos interagentes alcança as perdas, cresce o número total de fótons nesses modos. Este processo é conhecido com laser aleatório com realimentação incoerente ou não-ressonante. O aumento rápido do número de fótons na frequência de ganho máximo resulta em um repentino estreitamento espectral. No entanto, o forte acoplamento dos automodos evita que o número de fótons em um único modo se estabilize.

Com o aumento da quantidade de espalhadores ópticos, o tempo de permanência da luz no meio desordenado aumenta. O decréscimo desses acoplamentos com o meio externo enfraquece a interação entre os modos.

Quando o ganho óptico aumenta, primeiro alcança o limiar para laser em um conjunto de modos acoplados na frequência de ganho máximo. Quando o ganho óptico aumenta mais, alcança as perdas de um único modo com tempo de vida mais longo. Então laser ocorre neste modo. Quando o ganho óptico aumenta ainda mais, possibilita laser em mais modos de baixas perdas. A emissão laser desses modos nos dá os picos discretos no espectro de emissão.

Quando o espalhamento aumenta mais, ou seja, quando a concentração de espalhadores aumenta, o acoplamento entre os automodos continua diminuindo. Há um pequeno número de automodos com tempos de vida extremamente longos e quase desacoplados entre si. O limiar de ganho para laser nestes modos individuais torna-se menor que o limiar de ganho laser no conjunto de modos acoplados. Então ocorre primeiro laser com realimentação coerente. Por causa do fraco acoplamento dos modos laser, a flutuação do número de fótons é apagada pelo efeito de ganho saturado bem acima do limiar.

2.5 Laser aleatório de neodímio

O primeiro resultado experimental detalhado em laser aleatório contendo neodímio, em partículas policristalinas de $\text{Na}_5\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{MoO}_4)_4$, foi reportado por Markushev et al ^[18]. Neste experimento os tamanhos das partículas variavam entre 1 e 10 μm e a concentração de neodímio nas amostras variavam desde $x=0,01$ até $x=0,9$. As amostras foram bombeadas por um laser de rodamina 6G de aproximadamente 30 ns de duração de pulso entre 575 e 590 nm, e uma emissão laser em 1.06 μm foi observada. O experimento foi realizado a 77 K. Uma redução de aproximadamente quatro ordens de grandeza no tempo de emissão foi observada acima do limiar de aproximadamente 50 mJ/cm^2 .

Muitas pesquisas sucederam este trabalho ^[18]; desde então a lista de lasers aleatórios aumentou por causa do grande número de materiais pulverizados contendo neodímio. Uma lista contendo mais de 30 materiais diferentes, é mostrada na referência ^[7]. A maioria foi observada com partículas de formas irregulares, como mostrado na Figura 2.5.1 que mostra uma imagem de microscopia eletrônica de partículas de $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ obtidas após trituração de um cristal utilizando um almofariz. ^[19]

Observou-se que vários desses materiais mostraram comportamentos qualitativos similares. Um diagrama contendo os níveis de energia do Nd^{3+} e os processos de excitação e relaxação mais frequentes são mostrados na Figura 2.5.2. ^[20]

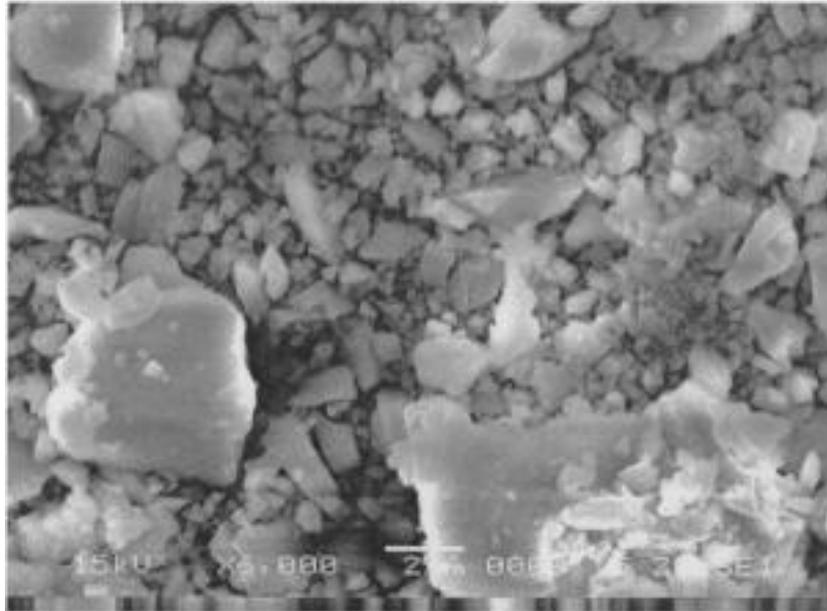


Figura 2.5.1 Imagem de microscopia eletrônica das partículas de $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$.^[19]

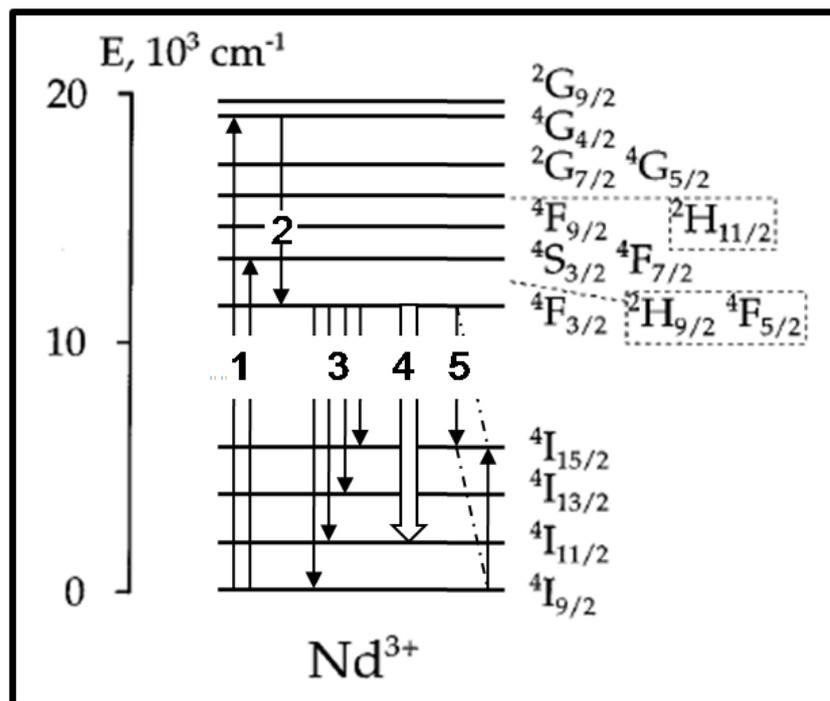


Figura 2.5.2 Diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} e os mais importantes processos de excitação e relaxação: (1) bombeamento; (2) relaxação por fônons, povoando o nível ${}^4\text{F}_{3/2}$; (3) radiação espontânea e relaxação por fônons do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$; (4) emissão estimulada na transição ${}^4\text{F}_{3/2} - {}^4\text{I}_{9/2}$; (5) relaxação cruzada. Os desdobramentos dos níveis de energia não são mostrados na figura.^[20]

Ainda na referência [19], entre outros fatores, estudaram-se a dependência da intensidade da emissão laser: com o tamanho das partículas, Figura 2.5.3; e com a energia de bombeamento, Figura 2.5.4.

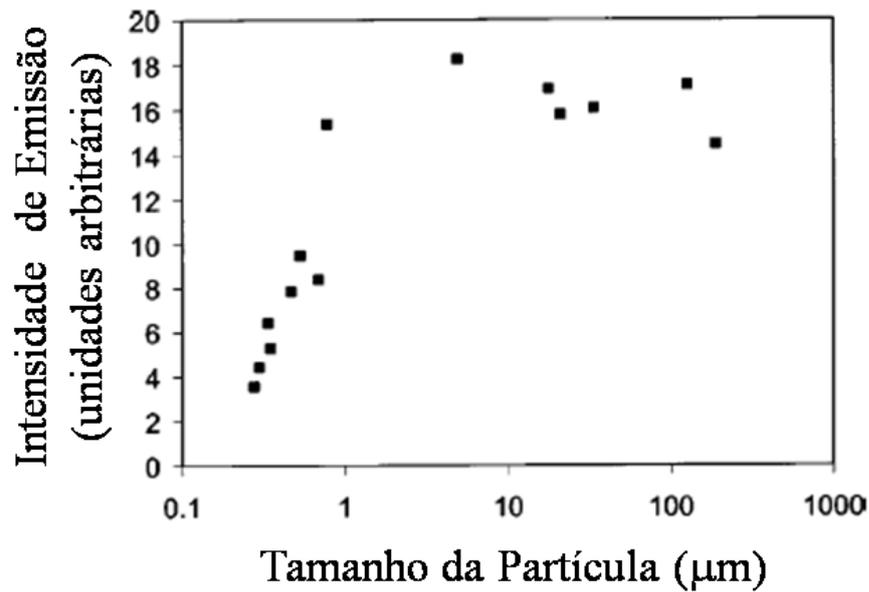


Figura 2.5.3 Intensidade de emissão laser como função do tamanho da partícula.^[19]

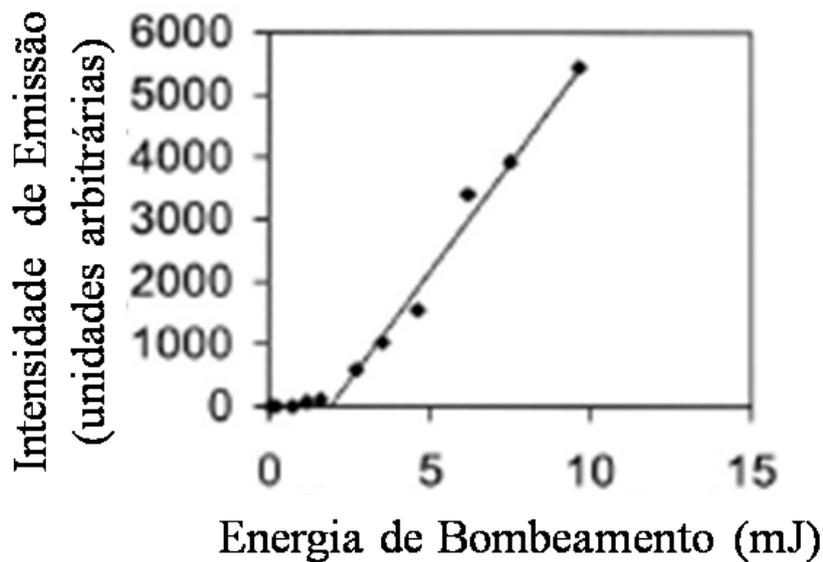


Figura 2.5.4 Curva típica da intensidade de emissão laser como função da energia de bombeamento.^[19]

Emissão laser na região ultravioleta do espectro já foi observada em um meio desordenado contendo neodímio ^[21]. Neste trabalho, foi reportada uma ação laser do nível $^2F_{5/2}$ do íon de Nd^{3+} em nanopartículas de $\delta-Al_2O_3$ de diâmetro médio de 27 nm contendo uma concentração de 10^3 ppm de Nd^{3+} . A amostra obtida após prensar essas nanopartículas foi bombeada por um feixe de elétrons com energia entre 2 - 10 KeV focalizado num diâmetro de 1 a 2 mm. Observou-se evidência de emissões estimuladas em 404.1, 408.1, e 409.6 nm quando a excitação é feita com corrente igual ou maior que $\approx 4\mu A$.

2.6 Referências

- [1] H. C. van de Hulst. Light Scattering by Small Particles. (Dover Publishing, New York, 1981).
- [2] H. Cao. Lasing in random media. *Waves Random Media* **13**, R1 (2003).
- [3] G. van Soest. Experiments on random laser. Tese de doutorado, Van der Waals-Zeeman Instituut (2001).
- [4] V. S. Letokhov. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. *JETP Lett.* **5**, 212 (1967).
- [5] V. S. Letokhov. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Sov. Phys. JETP* **40**, 800 (1968).
- [6] R. V. Ambartsumyan, N. G. Basov, P. G. Kryukov, V. S. Letokhov. Laser with non-resonant feedback. *JETP Lett.* **3**, 167 (1966).
- [7] M. A. Noginov. *Solid-State Random Lasers*. (Springer, New York, 2005).
- [8] R. V. Ambartsumyan, P. G. Kryukov, V. S. Letokhov, Yu. A. Matveets. Emission statistics of a laser with nonresonant feedback. *JETP Lett.* **5**, 312 (1967).
- [9] V. S. Letokhov. Quantum statistics of multi-mode radiation from an ensemble of atoms. *Sov. Phys. JETP* **26**, 1246 (1968).
- [10] J. W. Goodman. *Statistical Optics*. (Wiley, New York ,2000).
- [11] A. Yariv. *Quantum Electronics*. (Wiley, New York, 1989).
- [12] H. Cao, Y. G. Zhao, H. C. Ong, S. T. Ho, J. Y. Dai, J. Y. Wu, R. P. H. Chang. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3656 (1998).

- [13] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, R. P. H. Chang. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2278 (1999).
- [14] H. Cao, J. Y. Shu, S. -H. Chang, S. T. Ho. Transition from spontaneous to laser action in strongly scattering media. *Phys. Rev. E* **61**, 1985 (2000).
- [15] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, E. Sauvain. Laser action in strongly scattering media. *Nature* **368**, 436 (1994).
- [16] X. Jiang, C. M. Soukoulis. Localized random lasing modes and a path for observing localization. *Phys Rev. E* **65**, 025601 (2002).
- [17] A. Maitland, M. H. Dunn. *Laser Physics*. (North-Holland, Amsterdam, 1969).
- [18] V. M Markushev, V. F. Zolin, Ch. M. Briskina. Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. *Sov. J. Quantum Electron* **16**, 281 (1986).
- [19] M. A. Noginov, G. Zhu, A. A. Frantz, J. Novak, S. N. Williams, I. Fowlkes. Dependence of $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ random laser parameters on particle size. *J. Opt. Soc. Am B* **21**, 191 (2004).
- [20] M. A. Noginov, N. E. Noginova, H. J. Caufield, P. Venkateswarlu, T. Thompson, M. Mahdi, V. Ostroumov. Short-pulsed stimulated emission in the powders of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$, and $\text{Nd}:\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ laser crystals. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 2024 (1996).
- [21] B. Li, G. Williams, S. C. Rand, T. Hinklin, R. M. Laine. Continuous-wave ultraviolet laser action in strongly scattering Nd- doped alumina. *Opt. Lett.* **27**, 394 (2002).

CAPÍTULO 3

AS TERRAS RARAS

3.1 Introdução

Neste capítulo abordamos as propriedades gerais dos íons de terras raras e em particular do neodímio. Discutimos suas propriedades nos sólidos, e as razões pelas quais a maioria dos sólidos de interesse prático ultimamente, têm natureza amorfa ou vítrea, e não mais cristalina. Nos íons de terras raras os elétrons opticamente ativos são pouco afetados pelo campo cristalino dos hospedeiros, fato que torna as terras raras atrativas para o estudo em sólidos. Discutimos também como isso pode influenciar as propriedades espectroscópicas dos sólidos, como por exemplo, no espectro de absorção ou emissão em função da frequência do campo.

Discutimos as propriedades dos íons trivalentes de neodímio, Nd^{3+} , e em particular suas propriedades nos vidros fluoroindatos contendo pequenas concentrações (% mol) de neodímio, incluindo uma motivação para uso deste material na fabricação de laser aleatório.

3.2 Propriedades gerais

As terras raras, na sua classificação mais geral, são constituídas pelos lantanídeos (La-Lu), escândio (Sc) e ítrio (Y). Os lantanídeos formam uma série de 15 elementos ($Z=57$ a 71) na tabela periódica. No estado fundamental eles apresentam uma configuração eletrônica de camadas completas de xenônio [Xe] mais a subcamada $4f$ parcialmente preenchida com N elétrons ($[Xe]4f^N 5s^2 5p^6 6s^2$, $N=0,1,2,\dots,14$). Os números de oxidação assumidos pelos lantanídeos são $+2$, $+3$, $+4$. A configuração trivalente, na qual os dois elétrons da subcamada $6s$ e um da $4f$ são removidos, é a mais estável e da qual trataremos aqui, particularizando para o átomo de neodímio.

A distribuição radial de cargas eletrônicas nos estados $6s$, $5p$, $5s$ e $4f$ representada na figura 3.2.1, indica que os elétrons $4f$ estão protegidos do seu hospedeiro, pelas duas subcamadas eletrônicas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ com extensão radial maior. Situação análoga é observada para todos os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}).

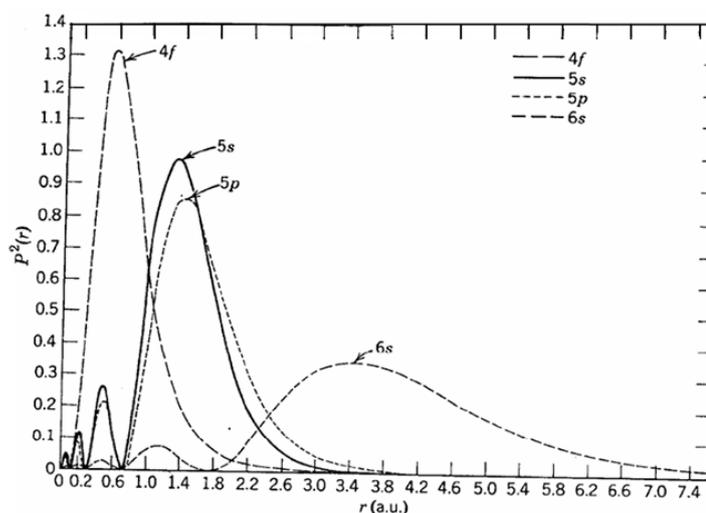


Figura 3.2.1 Distribuição radial dos elétrons das subcamadas $4f$, $5s$, $5p$ e $6s$ no íon de Gadolínio.^[4]

Como consequência, os estados eletrônicos associados à subcamada 4f são pouco afetados pelo campo eletrostático não homogêneo ou campo cristalino do hospedeiro. É devido a isto que as terras raras tornam-se atrativas para o estudo de sólidos e muitas de suas propriedades (inclusive espectroscópicas) podem ser compreendidas a partir de considerações para o íon livre. A explicação da intensidade destas transições é um aspecto delicado, pois as transições intraconfiguracionais 4f–4f de dipolo elétrico são proibidas pela regra da seleção de paridade.

A base teórica que explica as transições foi desenvolvida por Judd ^[1] e Ofelt ^[2] em trabalhos independentes e considera a mistura das funções de onda dos elétrons 4f como as funções de onda das configurações 5s e 5p. Esta mistura possibilita a ocorrência da transição por dipolo elétrico forçado com uma “força de oscilador” da ordem de 10^{-6} . Uma consequência disto são os longos tempos de vida (ms e μ s) dos níveis de energia dos Ln^{3+} .

3.3 O neodímio

O neodímio foi descoberto pelo barão Welsbach, um químico austríaco, em Viena no ano de 1885. Ele separou o neodímio, assim como o elemento praseodímio, de um material conhecido como didímio por meio de análises espectroscópicas. Porém, este metal não foi isolado na forma atual relativamente antes de 1925. O nome neodímio é derivado do grego "neos", novo, e "didymos", gêmeo, em virtude de sempre ser agregado ao praseodímio até as etapas finais de separação química. Nunca é encontrado na natureza como elemento livre, ocorre em minérios tais como a areia de monazita (um fosfato misto de cálcio, tório, cério, e vários outros lantanídeos) e bastnasita (um fluorocarbonato de lantânio e cério, com pequenas partes de neodímio e praseodímio).

Normalmente é obtido por um processo de troca iônica da areia monazita e através da eletrólise dos seus sais haletos. Alguns tipos de vidro contendo neodímio são usados para produzir rubis sintéticos utilizados em lasers. Alguns lasers de Nd são, por exemplo, o Nd: YAG (cristal de ítrio, oxigênio e alumínio), o Nd: YLF (fluoreto de ítrio e lítio) e o Nd: YVO (vanadato de ítrio). É usado em ímãs permanentes do tipo $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, muito poderosos. Estes ímãs são mais baratos do que os ímãs de samário-cobalto, e são comuns em produtos tais como fones de ouvido, alto falantes, disco rígido de computadores, acionadores de partidas de motores, sensores etc.

O neodímio natural é composto por 5 isótopos estáveis [^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd e ^{148}Nd , sendo ^{142}Nd o mais abundante] e dois radioisótopos [^{144}Nd e ^{150}Nd]. No total, 31 radioisótopos do neodímio foram caracterizados, sendo os mais estáveis ^{150}Nd com meia-vida ($T_{1/2}$) de $>1.1 \times 10^{19}$ anos, ^{144}Nd com meia-vida de 2.29×10^{15} anos, e ^{147}Nd com uma

meia-vida de 10.98 dias. Os demais isótopos radioativos têm tempos de meia-vida abaixo de 3,38 dias, e a maioria destes inferior a 71 segundos.

O pó de metal neodímio entra facilmente em combustão e é explosivo. Os compostos de neodímio como o de todos os metais terras raras apresentam toxicidade de moderada a baixa, entretanto, sua toxicidade não foi completamente investigada. A poeira de neodímio e os seus sais são muito irritantes aos olhos e mucosas, e irritam moderadamente a pele. Respirar o pó pode causar embolia pulmonar, e a exposição prolongada danifica o fígado. O neodímio age também como anticoagulante, especialmente quando dado por via endovenosa.

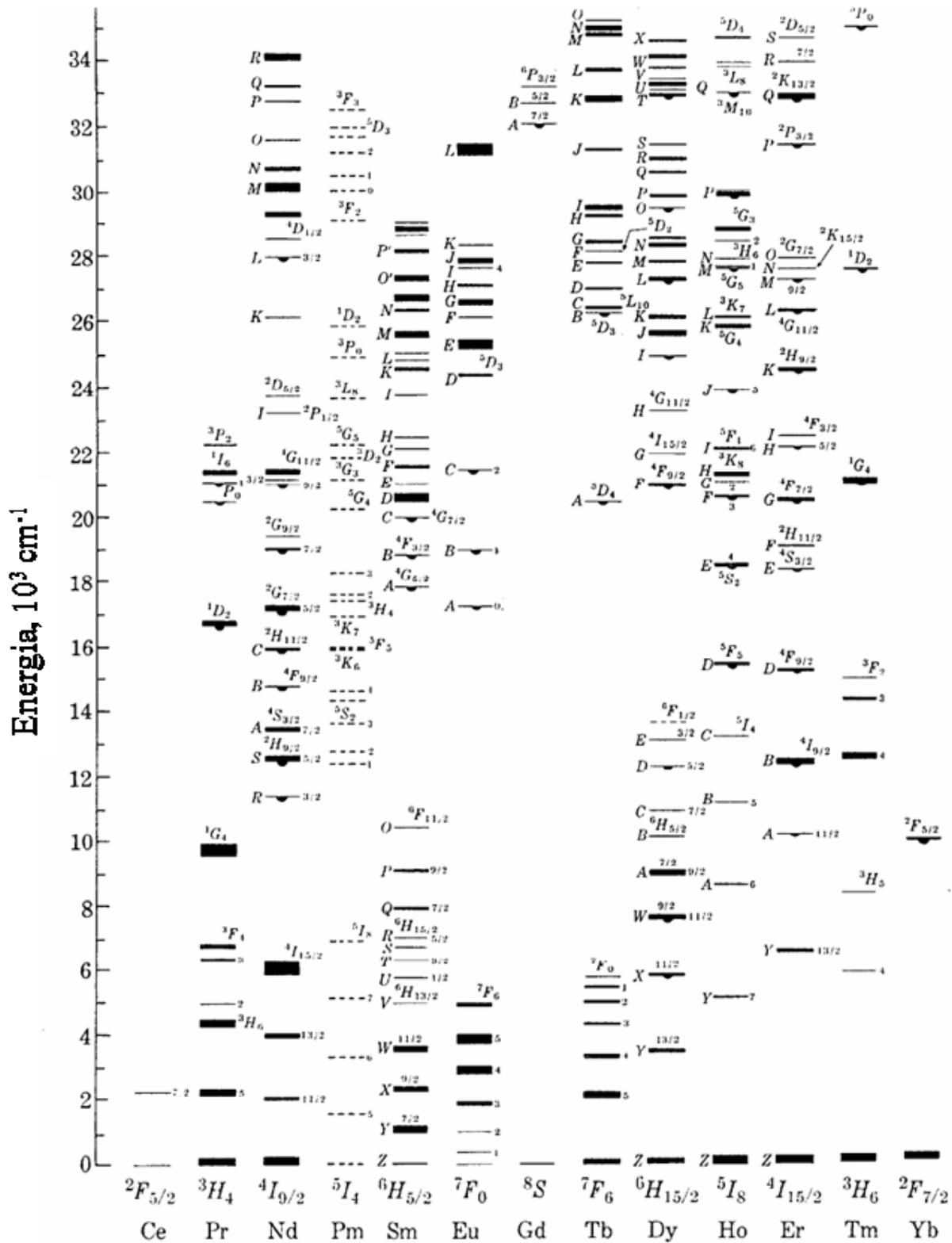
Quando o átomo de neodímio se ioniza assumindo valência 3+, ficam três elétrons opticamente ativos que geram 145 estados de ocupação compatíveis com o princípio de exclusão de Pauli, correspondentes aos multipletos que aparecem no diagrama de possíveis níveis de energia destes elétrons na subcamada 4f^[3]. Devido a argumentos ligados aos momentos angulares totais de alguns destes estados, elimina-se alguns destes multipletos e finalmente se determinam os possíveis níveis de energia para os elétrons opticamente ativos do neodímio trivalente^[4]:

$${}^2P_{3/2, 1/2} ; {}^2D_{3/2, 1/2} ; {}^2F_{7/2, 5/2} ; {}^2G_{9/2, 7/2} ; {}^2H_{11/2, 9/2} ; {}^2I_{13/2, 11/2} ; {}^2K_{15/2, 13/2} ; {}^2L_{17/2, 15/2} ; {}^4S_{3/2} ; {}^4D_{7/2, 5/2, 3/2, 1/2} ; {}^4F_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2} ; {}^4G_{11/2, 9/2, 7/2, 5/2} \text{ e } {}^4I_{15/2, 13/2, 11/2, 9/2} .$$

3.4 Íons de terras raras em sólidos

Houve uma época recente em que a maior parte dos estudos espectroscópicos era feita em cristais dopados com terras raras, por estes apresentarem bandas estreitas nestes hospedeiros. Porém, hoje em dia verifica-se que muitos dos sólidos de interesse prático têm natureza amorfa ou vítrea. Isto ocorreu quando se percebeu que os vidros dopados com terras raras poderiam ser usados como meios de ganho laser, incentivando o início de uma série de pesquisas na área de espectroscopia em meios desordenados. Obviamente, o fator preponderante na manutenção desta tendência é o preço das amostras vítreas, muito mais baixo que o das cristalinas, pois a dopagem de forma homogênea é facilmente obtida e a disponibilidade de espécimes de vários formatos e tamanhos é grande.

Logo no início das pesquisas com vidros verificou-se que a característica de transições estreitas apresentadas pelos cristais sumia, dando lugar a transições com larguras da ordem de 10 nm. Ao observarmos a Figura 3.4.1 notamos que a maior parte dos níveis de energia das terras raras nos sólidos se converte em bandas, que originam transições com grandes larguras espectrais.



O termo alargamento significa a largura espectral finita de sistemas atômicos e pode se manifestar, por exemplo, num gráfico de absorção em função da frequência do campo. O alargamento das linhas espectrais pode ser dividido em dois tipos: (i) alargamento homogêneo – neste caso os átomos são idênticos e as degenerescências são, por hipótese, completamente removidas. A forma das linhas nos espectros de emissão e absorção é representada por uma função lorentziana das frequências, Figura 3.4.2,

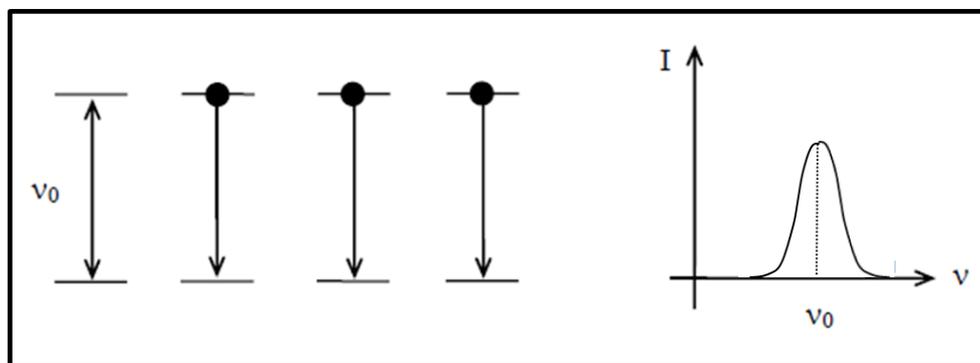


Figura 3.4.2 Ilustração da ocorrência do alargamento homogêneo. ^[4]

e como exemplos mais imediatos de fatores que influenciam neste alargamento, podemos citar a emissão espontânea do estado excitado e as interações com os fônons da rede; (ii) alargamento não-homogêneo – neste caso, os átomos são distinguíveis, distribuindo-se em grupos que se formam durante o processo de crescimento da amostra. São causas discriminatórias a presença de dislocações, de impurezas não intencionais e de falhas durante a formação do cristal ou vidro, originando níveis de energia ligeiramente diferentes. No caso dos vidros, a aleatoriedade do campo cristalino causa o alargamento, dando formato gaussiano às linhas de emissão e absorção, que neste caso representam a envoltória das várias linhas lorentzianas correspondentes a cada um dos grupos de átomos idênticos, Figura 3.4.3.

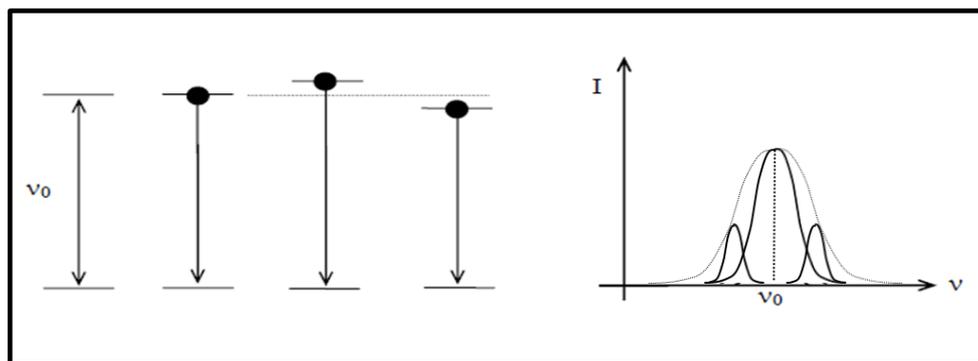


Figura 3.4.3 Ilustração da ocorrência do alargamento não homogêneo. ^[4]

3.5 Vidros fluorindatos dopados com Nd³⁺

Os vidros fluorindatos estudados têm composições complexas devido às sucessivas adições de agentes estabilizadores apresentando as seguintes composições (mol %): (39-x) InF₃ – 20 ZnF₂ – 20 SrF₂ – 16 BaF₂ – 2 GdF₃ – 2 NaF – 1 GaF₃ – x NdF₃, com x = 0,5; 1 e 3.

Os vidros fluorindatos dopados com Nd³⁺ na forma volumar já mostravam serem muito eficientes no processo de conversão ascendente e suas propriedades ópticas foram bastante estudadas no passado [4-8]. Em particular na referência [5], apresentaram ganho óptico em 382 e 414 nm, sendo mais intenso em 382 nm. Neste experimento, as amostras foram excitadas com diferentes feixes de bombeamento: 583; ou 532 nm. A emissão estimulada devido a um processo de conversão ascendente de frequência resultou num aumento dramático da luz nos comprimentos de onda acima citados.

O experimento consistiu em excitar as amostras com dois feixes: um feixe de prova (comprimento de onda: λ_1), proveniente de uma fonte de luz branca de baixa intensidade cujo comprimento de onda foi selecionado usando a grade de um monocromador; e um feixe de bombeamento de comprimento de onda λ_2 , proveniente do segundo harmônico de um laser de Nd:YAG ou de um laser de corante bombeado pelo segundo harmônico de um laser de Nd:YAG. As intensidades dos dois feixes, o de prova e o de bombeamento, foram moduladas mecanicamente por um modulador (“chopper”) nas frequências f_1 e f_2 respectivamente. O sinal de emissão foi detectado por uma fotomultiplicadora de arseneto de gálio conectada a um amplificador “lock-in”, que foi sincronizado por um sinal eletrônico gerado pelo modulador. A técnica de detecção usada foi baseada nas medidas da

componente de Fourier em $(f_1 + f_2)$ presente no feixe de prova transmitido devido à presença do feixe de bombeamento.

A propagação de um feixe com intensidade I através de um meio é dada por:

$$\frac{dI(z)}{dz} = -\alpha I(z), \quad [3.5.1]$$

cuja solução é
$$I(z) = I(0)e^{-\alpha z}, \quad [3.5.2]$$

onde α o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda do feixe incidente e $I(0)$ é a intensidade do feixe exatamente antes de penetrar na amostra. A intensidade do feixe transmitido através da amostra é dada por:

$$I(d) = (1 - R)I(0)e^{-\alpha d}(1 - R), \quad [3.5.3]$$

ou seja:
$$I(d) = I(0)(1 - R)^2 e^{-\alpha d}, \quad [3.5.4]$$

onde consideramos que há reflexão nas duas faces da amostra. O coeficiente de refletividade em cada face é representado por R , e a espessura da amostra é d .

A propagação do feixe de prova com intensidade I_1 através do meio não-linear excitado pelo feixe de bombeamento com intensidade I_2 pode ser descrito por:

$$\frac{dI_1(z)}{dz} = -\alpha_1 I_1(z) + \beta_{12} I_2^2(z) I_1(z), \quad [3.5.5]$$

pois a intensidade do feixe de prova é afetada pela presença do feixe de bombeamento e a dependência quadrática em I_2 vem do fato que dois fótons são necessários para originar a não-linearidade (processo de conversão ascendente de frequência por absorção de dois fótons).

Integrando a equação [3.5.5], e usando a equação [3.5.2] para $I_2(z)$, deduzimos que a intensidade do feixe de prova transmitido devido à presença do feixe de bombeamento é dada pela equação [3.5.6],

$$I_1(d) = (1 - R)^2 e^{-\alpha_1 d} I_1(0) \exp \left\{ \beta_{12} (1 - R)^2 I_2^2(0) \frac{[1 - e^{-2\alpha_2 d}]}{2\alpha_2} \right\}, \quad [3.5.6]$$

onde α_1 e α_2 são os coeficientes de absorção linear nos comprimentos de onda dos feixes de prova e de bombeamento respectivamente, e β_{12} é o coeficiente não-linear. Foram reportados valores de β_{12} em cm^3/W^2 , para as emissões em 382 ou 414 nm, como são mostrados na Tabela 3.5.1.

Bombeamento	532 nm		583 nm		
	382 nm	414 nm	382 nm	414 nm	
Emissão					
Concentração de Nd ³⁺	0,5	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(2.6 \pm 0.1) \times 10^{-7}$	$(2.0 \pm 0.1) \times 10^{-7}$
	1	$(5.3 \pm 0.2) \times 10^{-11}$	$(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(6.3 \pm 0.2) \times 10^{-7}$	$(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-7}$
(% mol)	3	$(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-11}$	$(4.4 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	$(3.1 \pm 0.1) \times 10^{-7}$

Tabela 3.5.1 Valores de β_{12} para as emissões em 382 e 414 nm para ambos os feixes fortes incidentes, 532 e 583 nm.^[5]

Os valores de β_{12} para bombeamento com 583 nm foram aproximadamente 10.000 vezes maiores que os valores obtidos para bombeamento com 532 nm. Este aumento ocorre porque o feixe forte em 583 nm está próximo da ressonância com a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ do Nd³⁺ e a força de oscilador da transição centrada em 577 nm é maior que para a linha de absorção centrada em 521 nm.^[5]

3.6 Referências

- [1] B. R. Judd. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev* **3**, 750 (1962).
- [2] G. S. Ofelt. Intensities of Cristal Spectra of Rare-Earth Ions. *J. Chem. Phys.* **37**, 511 (1962).
- [3] W. S. C. Chang. *Principles of Quantum Electronics*. (Addison Wesley, New York, 1969).
- [4] L. de S. Menezes. Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com neodímio. Tese de Mestrado-UFPE (1996).
- [5] G. S. Maciel, L. de S. Menezes, C. B. de Araújo. Violet and blue amplification in Nd³⁺-doped fluorindate glasses. *J. Appl. Phys.* **85**, 6782 (1999).
- [6] L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo. Thermally enhanced frequency upconversion in Nd³⁺-doped fluorindate glass. *J. Appl. Phys.* **90**, 4498 (2001).
- [7] L. de S. Menezes, G. S. Maciel, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter. Continuous wave ultraviolet frequency upconversion due to triads of Nd³⁺ ions in fluorindate glass. *Appl Phys Lett.* **70**, 683 (1997).
- [8] L. de S. Menezes, C. B. de Araújo, Y. Messaddeq, M. A. Aegerter. Frequency upconversion in Nd³⁺-doped fluorindate glass. *J. Non-Cryst. Solids* **213/214**, 256 (1997).

CAPÍTULO 4

LASER ALEATÓRIO OPERADO POR CONVERSÃO ASCENDENTE DE FREQUÊNCIA

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais de um laser aleatório incoerente, operado por um processo anti-Stokes, em partículas micrométricas de vidros fluorindatos contendo neodímio. Como falamos anteriormente, laser aleatório vem tornando-se um campo crescente de pesquisa, no entanto, existem até o momento dois artigos que descrevem lasers aleatórios operados por processos anti-Stokes ^[1,2]. Na referência ^[1], observou-se laser aleatório em ~885 nm devido um processo anti-Stokes em partículas micrométricas de GaAs. Na referência ^[2], foram observadas emissões laser nas regiões de 800 e 450 nm devido ao processo de conversão ascendente de frequência em uma mistura de partículas de vidros ZBLAN (dopados com túlio) com partículas de TiO₂. Neste trabalho as partículas de TiO₂ com tamanhos de ~300 nm foram adicionadas, como fortes espalhadores. As partículas do vidro ZBLAN tinham diâmetros de aproximadamente 1µm.

Os vidros fluorindatos foram considerados no presente trabalho, por terem apresentado alta eficiência no processo de conversão ascendente de frequência e ganho óptico em 382 nm quando bombeados na transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$ do Nd³⁺ ^[3].

4.2 Preparação das amostras

A síntese dos vidros fluoretos foi feita sob atmosfera de argônio numa câmara seca para evitar contaminação com O₂ ou H₂O. A mistura foi colocada num cadinho de platina e levada a 800 °C para fusão. Depois de passar por um processo de refinamento a 850 °C, o líquido é vertido num molde pré-aquecido à temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 260 °C para recozimento. Todo o processo de fabricação do vidro foi realizado pelo grupo de materiais do Instituto de Física e Química da USP, em São Carlos.

Na Figura 4.2.1 mostramos os espectros de absorção dos vidros fluorindatos na forma de paralelepípedos de aproximadamente (10x5x2) mm³ de volume, nas três concentrações de neodímio estudadas, obtidos com um espectrômetro Beckman no intervalo do comprimento de onda de 200 a 800nm. Os picos correspondem às transições do estado fundamental para os estados excitados do íon de Nd³⁺. Propriedades ópticas destas amostras foram estudadas anteriormente ^[3,4].

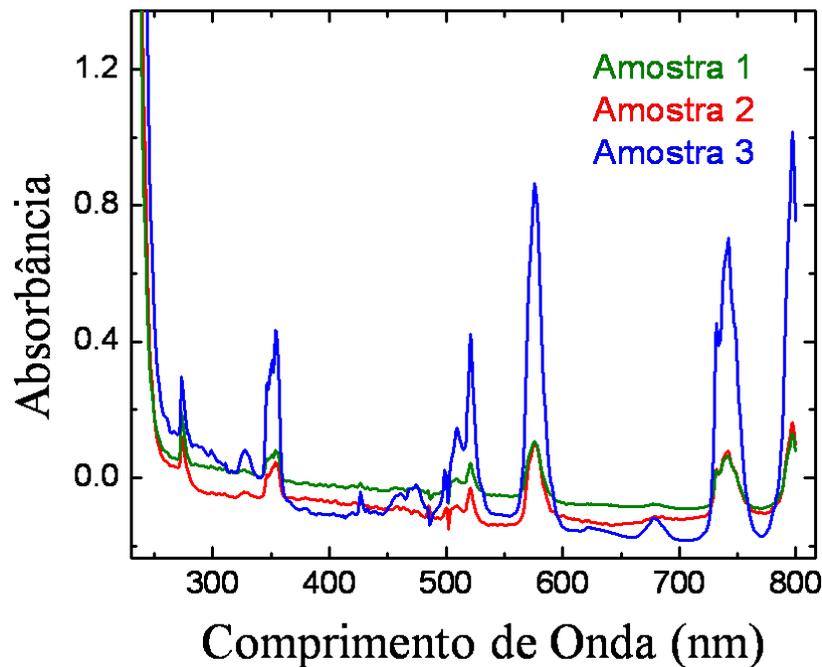


Figura 4.2.1 Espectros de absorção das três amostras estudadas com diferentes concentrações de neodímio, $x = 0,5$; $1,0$ e $3,0$ (mol %), para as amostras 1, 2 e 3 respectivamente.

Os níveis de energia do neodímio nos vidros fluorindatos, obtidos através do espectro de absorção, estão mostrados na Figura 4.2.2. Vale a pena ressaltar que estes valores de níveis de energia representam os baricentros das linhas de absorção e que, apesar de pouco sensíveis ao campo cristalino, pode ocorrer um deslocamento destes baricentros quando o íon de neodímio está em diferentes matrizes hospedeiras. Uma comparação pode ser feita entre a Figura 4.2.2 e a Figura 3.3.1.

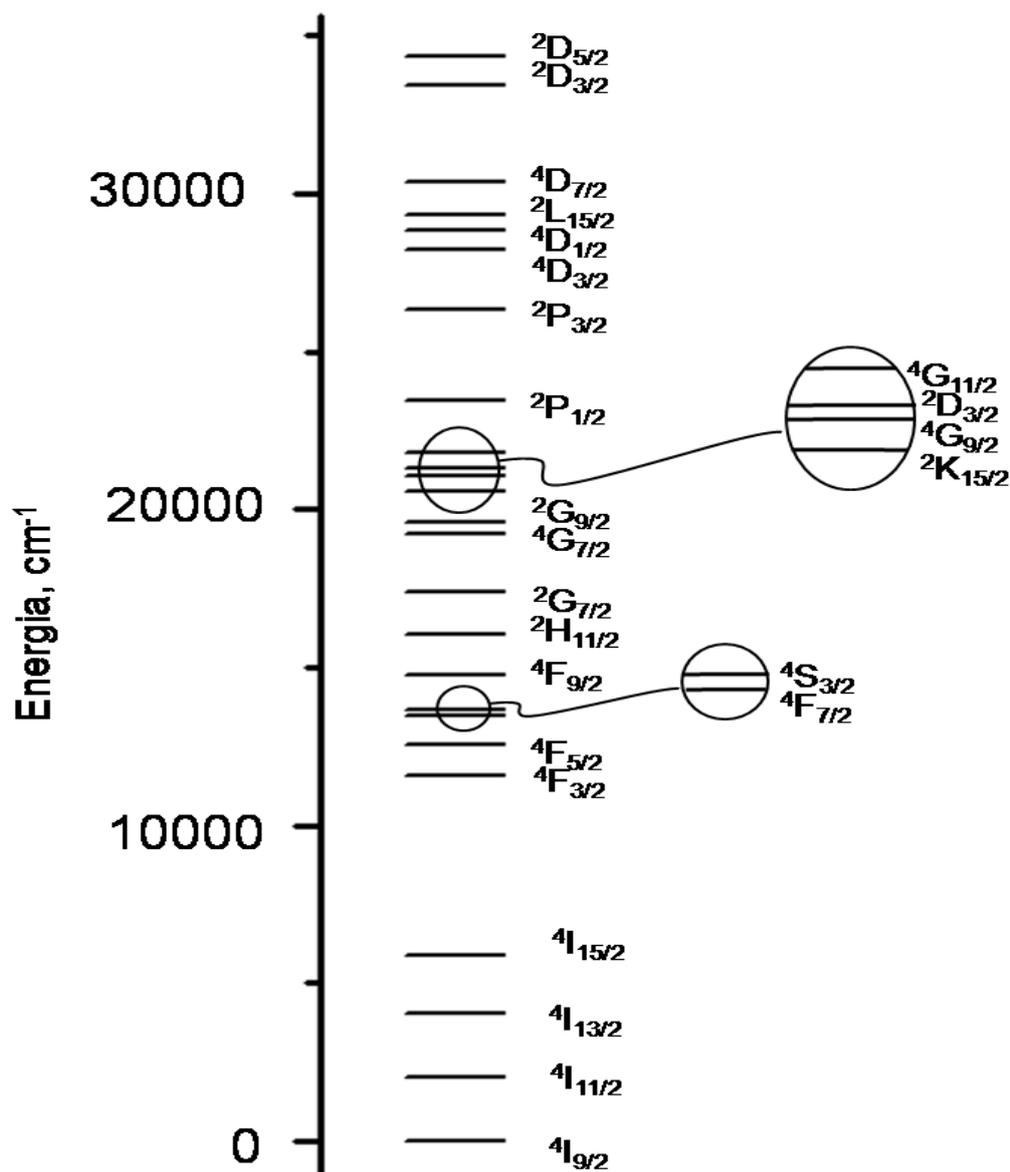


Figura 4.2.2 Diagrama dos níveis de energia do neodímio no vidro fluoroindato.

Os vidros fluoroindatos na forma de paralelepípedos foram pulverizados, utilizando um almofariz, de tal forma que amostras com diferentes concentrações de neodímio, passaram pelo mesmo processo de pulverização.

O processo de preparação das amostras pode ser resumido da seguinte maneira: inicialmente os vidros na forma de paralelepípedos, foram reduzidos a pequenas partículas usando-se um almofariz. Os grãos

do pó obtido foram selecionados usando-se peneiras cujas características são dadas na Tabela 4.2.1, de acordo com informações do fabricante (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.): os grãos passaram pela peneira 1, mas não passaram pela peneira 2.

Peneira	Abertura (μm)	Tolerância na Abertura		Diâmetro do Fio (μm)	Tolerância no Diâmetro do Fio	
		Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo
1	38	35,1	40,9	30	24	35
2	25	21	28	25	21	29

Tabela 4.2.1 Características das peneiras utilizadas de acordo com Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.

Desta forma, os pós que resultaram do processo possuíam grãos de formas irregulares assim como os pós mostrados na seção 2.5 desta dissertação. O diâmetro médio dos grãos variou entre ≈ 25 e $38 \mu\text{m}$. Uma imagem de microscopia eletrônica da amostra 2 é mostrada na Figura 4.2.3,

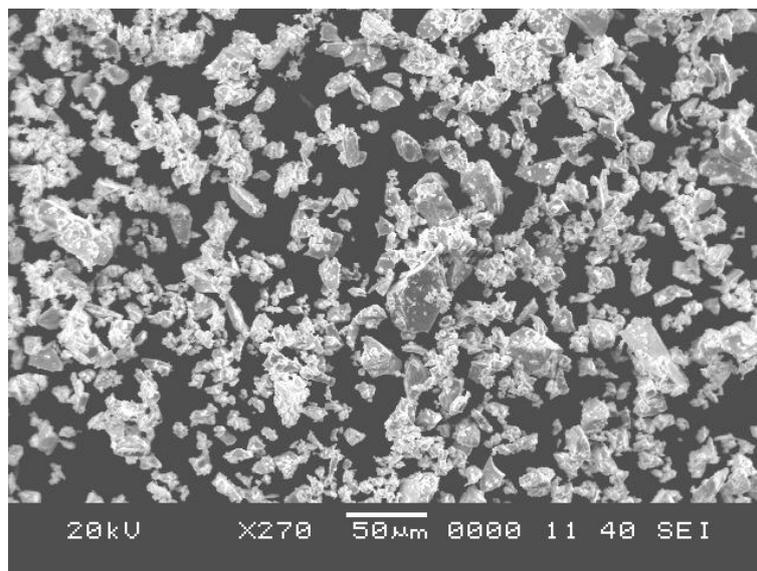


Figura 4.2.3 Imagem de microscopia eletrônica da amostra 2

4.3 Aparato Experimental

Foi utilizado o segundo harmônico em 532 nm de um laser Nd:YAG com pulsos de duração de 10 ns a uma taxa de repetição de 5 Hz para bombear transversalmente um laser de corante que operou em 575 nm. O meio ativo foi uma solução de rodamina 590 diluída em etanol. Aproximadamente 2 % do feixe resultante foi desviado para um detector rápido, com tempo de resposta menor que 10 ns, para monitoramento da intensidade. O restante, aproximadamente 98 %, foi focalizado na amostra por uma lente biconvexa de distância focal de 20 cm. O sinal emitido pela amostra era focalizado, por uma lente biconvexa de distância focal de 5 cm, na entrada de um espectrômetro SPEX Doublemate com fendas de 0,25 mm (resolução espectral de 0,5 nm) e uma fotomultiplicadora com tempo de resposta menor que 10 ns acoplada ao espectrômetro. O sinal então era enviado a um osciloscópio digital, Tektronix tds1012, que se comunicava com um computador através de uma placa GPIB.

Utilizamos um programa em turbo pascal, que controlava ao mesmo tempo, um motor de passos através da porta paralela e o osciloscópio através da GPIB, para adquirir os dados. O programa trabalhava em ciclos, movimentando o motor com um passo e adquirindo no osciloscópio a tensão pico a pico. O programa apresentava graficamente os resultados na tela do computador e salvava os dados em um arquivo de extensão.DAT, que possuía uma coluna com o comprimento de onda e outra com o valor da leitura da tensão pico a pico obtida no osciloscópio.

Um esquema da montagem experimental pode ser observado na Figura 4.3.1.

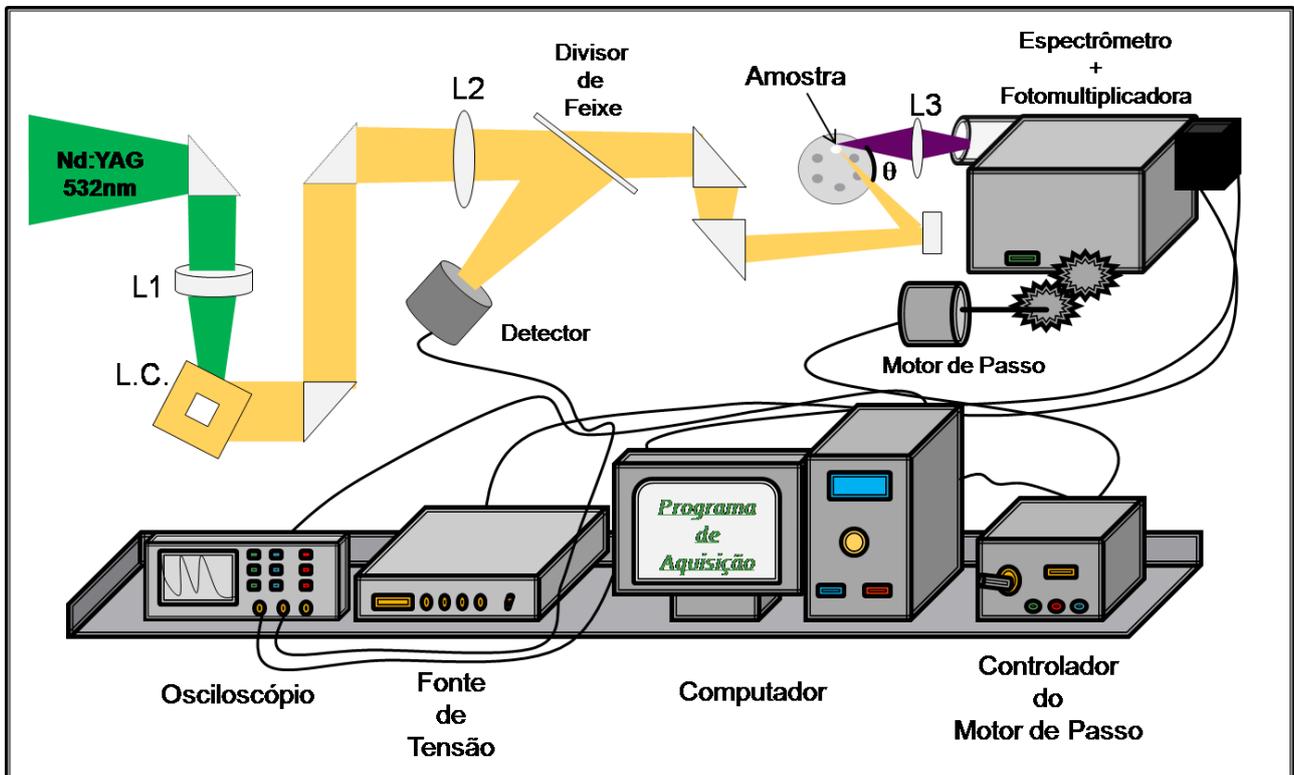


Figura 4.3.1 Esquema da montagem experimental, onde L1 é uma lente cilíndrica de distância focal 15 cm, L2 e L3 são lentes biconvexas de distâncias focais de 20 cm e 5 cm respectivamente e L.C. é o laser de corante.

As amostras estudadas foram obtidas após prensarmos as partículas obtidas do processo de pulverização num volume cilíndrico aproximadamente 20 mm^3 . Neste trabalho, $\theta \approx 45^\circ$ e não se observou variação na intensidade de emissão para pequenas variações em torno deste valor de θ .

4.4 Resultados e Discussão

Na Figura 4.4.1, mostramos os espectros obtidos normalizados em relação ao pico centrado em 381nm.

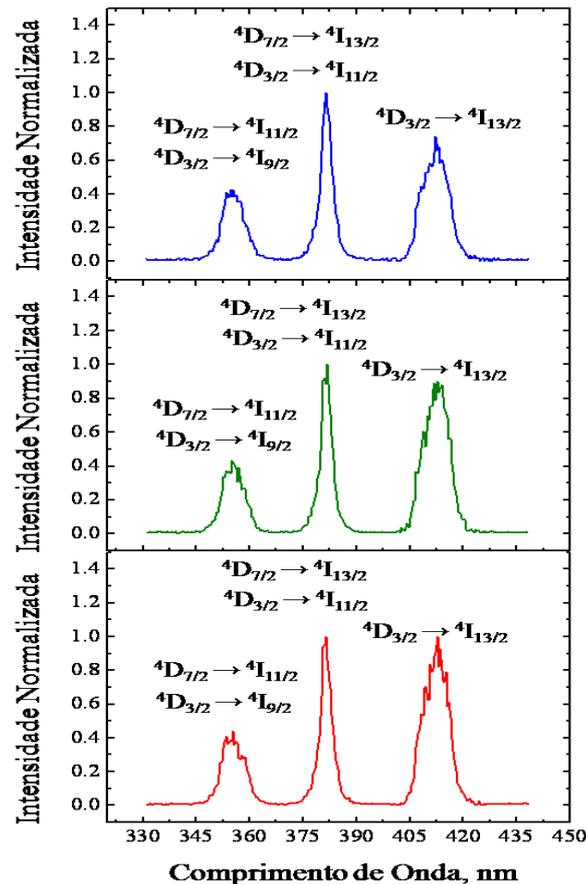


Figura 4.4.1 Espectros de emissão devido à conversão ascendente de frequência das amostras 1, 2, e 3 de baixo para cima.

Um estudo detalhado dessas emissões nos vidros fluorindatos, que inclui as equações de taxa e as dinâmicas das populações dos níveis emissores, foi realizado na referência [4]. No presente trabalho, os vidros fluorindatos na forma volumar também foram bombeados por um laser de corante pulsado em ressonância com os níveis ${}^2G_{7/2}$, ${}^4G_{5/2}$ (≈ 577 nm) e apresentaram as emissões de conversão ascendente de energia, centradas em 354 nm, 382 nm, 414 nm, e 449 nm. Em nossos espectros, não

observamos a emissão em 449 nm, pois os filtros de cor que utilizamos para evitar que luz espalhada do laser de bombeamento chegasse à fotomultiplicadora, também absorviam luz nessa região de 450 nm.

Na referência ^[4], a dinâmica da emissão centrada em 382 nm apesar de não ter sido bem caracterizada, foi melhor explicada considerando pares de íons isolados, Figura 4.4.2(a), e pares de íons sujeitos à migração de energia, Figura 4.4.2(b),

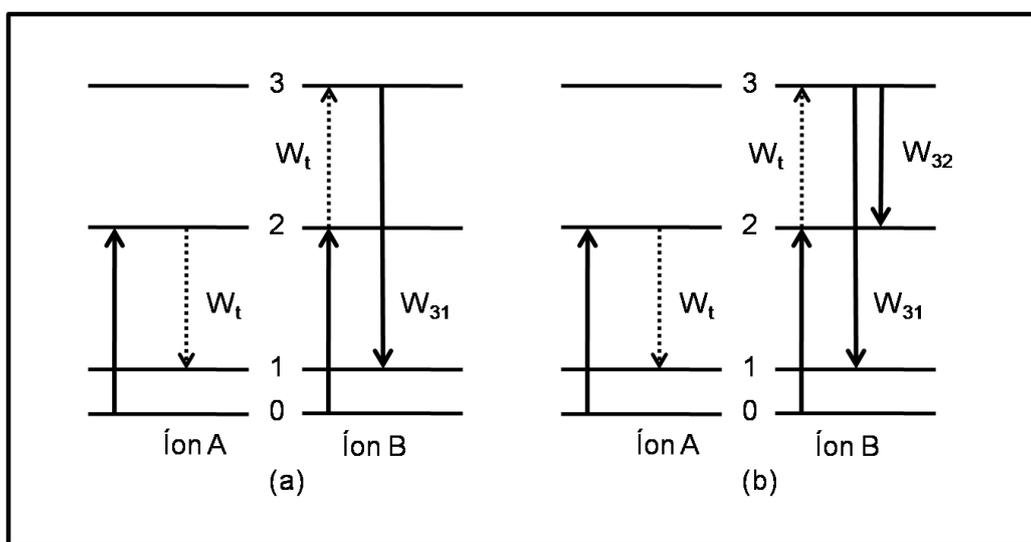


Figura 4.4.2. (a) transferência de energia em um par de íons isolados. (b) transferência de energia em presença de migração de excitação. O nível 0 é $^4I_{9/2}$, o nível 1 é $^4I_{13/2}$ (ou $^4I_{11/2}$), o nível 2 é $^2G_{7/2}$, e o nível 3 é $^4D_{7/2}$ (ou $^4D_{3/2}$).

onde W_{ij} são as taxas de transição do nível i para o nível j ($i \neq j$), e W_t é a taxa de transferência de energia.

Na Figura 4.4.2(a) o nível 3 poderia em princípio relaxar para qualquer nível. No entanto, como consideramos que a transferência de energia ocorre devido a um par de íons, se o nível 3 relaxar para 2 não dará condições de um novo processo de transferência de energia acontecer, e assim nenhum processo de conversão ascendente devido a este par será detectado. Já no caso da Figura 4.4.2(b) faz sentido falar na taxa de transição W_{32} , pois devido à interação com outros pares, a migração de

energia ocorre numa escala de tempo muito menor que as relaxações características do sistema. O nível 0 é ${}^4I_{9/2}$, o nível 1 é ${}^4I_{13/2}$ (ou ${}^4I_{11/2}$), o nível 2 é ${}^2G_{7/2}$, e o nível 3 é ${}^4D_{7/2}$ (ou ${}^4D_{3/2}$), como mostrado na Figura 4.4.2.

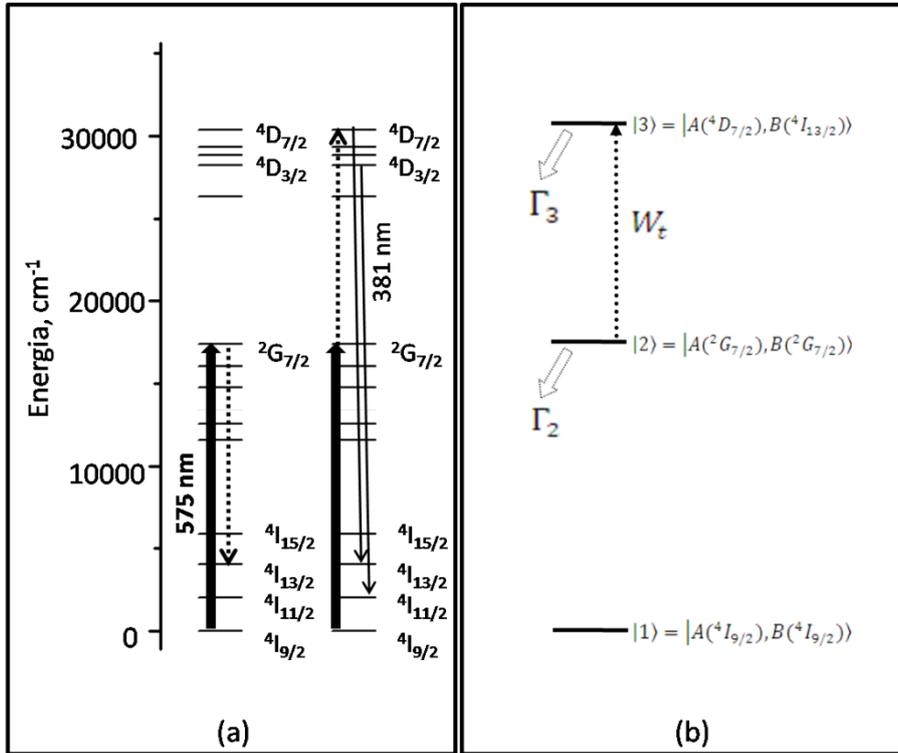


Figura 4.4.3 (a) Esquema do processo de transferência de energia que gera a emissão centrada em 381nm. (b) Estados de par de íons envolvidos no processo de transferência de energia, onde A e B são os íons formadores do par.

Para podermos explicar o processo de transferência de energia nos íons de neodímio, substituímos os níveis de energia de um único íon, mostrados na Figura 4.4.3(a), por estados de par de íons envolvidos no processo de transferência de energia, mostrados na Figura 4.4.3(b).

No caso de um par de íons isolados, a equação de taxa do estado $|3\rangle$ é dada por,

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = W_t N_2 - \Gamma_3 N_3, \quad [4.4.1]$$

onde, Γ_3 é a taxa de decaimento do estado $|3\rangle$ para os outros estados, considerando as restrições discutidas anteriormente. $N_2(t)$ é a população do estado $|2\rangle$, que obedece a equação

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -(\Gamma_2 + W_t)N_2 , \quad [4.4.2]$$

e Γ_2 é a sua taxa de decaimento. A equação [4.4.2] é resolvida trivialmente, e sua solução é dada por

$$N_2(t) = N_2(0) e^{-(\Gamma_2+W_t)t} . \quad [4.4.3]$$

Substituindo a equação [4.4.3] na equação [4.4.1], e supondo que $N_3(t)$ é do tipo $N_3(t) = q(t) e^{-\Gamma_3 t}$, temos,

$$\frac{dq(t)}{dt} e^{-\Gamma_3 t} = W_t N_2(0) e^{-(\Gamma_2+W_t)t} , \quad [4.4.4]$$

$$\text{e desta forma obtemos } q(t) = \frac{W_t N_2(0)}{\Gamma_2+W_t-\Gamma_3} [1 - e^{-(\Gamma_2+W_t-\Gamma_3)t}] , \quad [4.4.5]$$

$$\text{logo, } N_3(t) = \frac{W_t N_2(0)}{\Gamma_2+W_t-\Gamma_3} [e^{-\Gamma_3 t} - e^{-(\Gamma_2+W_t)t}] . \quad [4.4.6]$$

No caso da transferência de energia em presença de migração de energia, as equações de taxa podem ser escritas de forma análoga ao caso anterior.

$$\frac{dN_3(t)}{dt} = W_t N_2 - \Gamma_3 N_3 , \quad [4.4.6]$$

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = -(\Gamma_2 + W_t)N_2 + N_3 W_{|3\rangle,|2\rangle} , \quad [4.4.7]$$

onde $W_{|3\rangle,|2\rangle}$ é a taxa de transição do estado $|3\rangle$ para o $|2\rangle$. No entanto, este sistema de equações não tem solução analítica e deve ser integrado usando métodos numéricos. Nas referências ^[4,5] realizaram-se discussões

mais detalhadas, e soluções do tipo $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$ foram bem ajustadas, assim como no caso de par de íons isolados.

Para caracterizarmos a evolução temporal dos sinais, fixamos, no espectrômetro, o comprimento de onda no centro da banda de emissão e observamos o sinal na saída do osciloscópio Tektronix tds1012 usando em paralelo uma resistência de 50Ω , obtendo desta forma uma resolução temporal de aproximadamente 10 ns em nossas medidas.

Verificamos que existe um limiar, que será detalhado a seguir, a partir do qual a emissão centrada em 381 nm apresenta um comportamento de laser aleatório. Estudamos primeiramente a evolução temporal desta emissão abaixo do limiar, como mostradas nas Figuras 4.4.4 (a), (b) e (c) para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente, bombeadas com $\approx 15 \text{ KW/cm}^2$. Os sinais (linha contínua) foram ajustados por uma função do tipo $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$ (linha pontilhada).

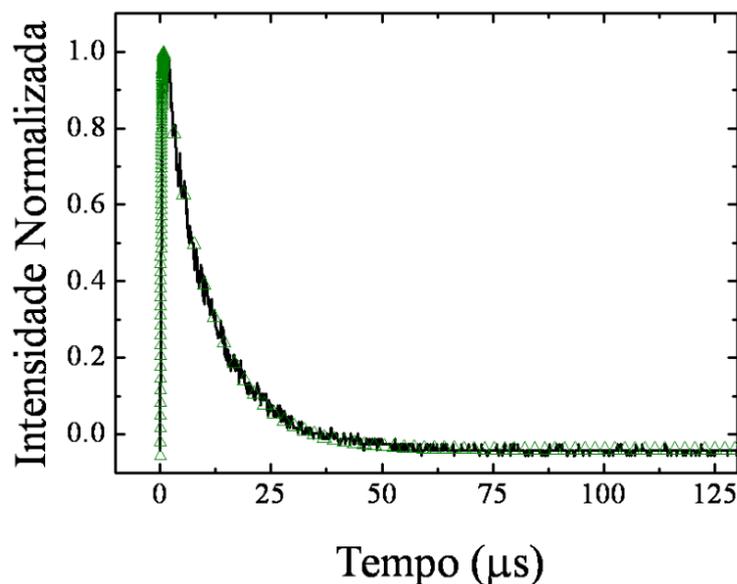


Figura 4.4.4(a) Evolução temporal do pico centrado em 381nm para a amostra 1, ajustada por $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$.

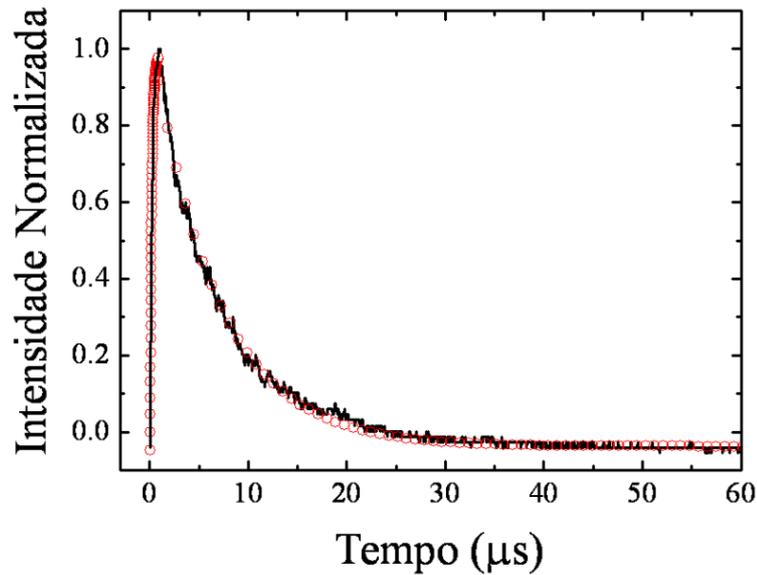


Figura 4.4.4(b) Evolução temporal do pico centrado em 381nm para a amostra 2, ajustada por $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$.

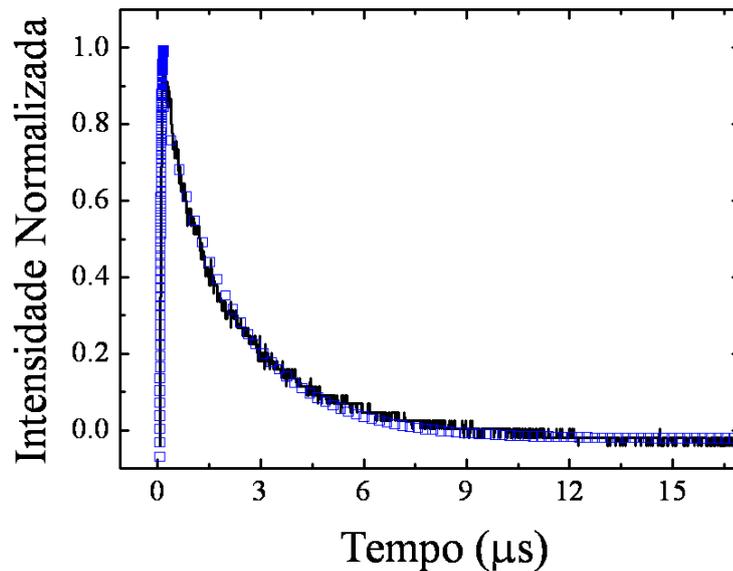


Figura 4.4.4(c) Evolução temporal do pico centrado em 381nm para a amostra 3, ajustada por $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$.

Através dos ajustes das evoluções temporais das três amostras por $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$ obtivemos os tempos característicos dos processos envolvidos, que são mostrados na Tabela 4.4.1.

	Amostra 1 (x = 0,5)	Amostra 2 (x = 1,0)	Amostra 3 (x = 3,0)
Tempo de Descida, (t_1)	10,5 μ s	6,6 μ s	2,1 μ s
Tempo de Subida, (t_2)	0,2 μ s	0,2 μ s	0,03 μ s

Tabela 4.4.1 Tempos característicos do pico centrado em 381nm, abaixo do limiar, obtidos através dos ajustes por $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$.

Pela lei do gap de energia ^[6], a soma das taxas de emissão multifonônica em vidros fluoretos na transição ${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$ do neodímio é aproximadamente 22 ns, concordando com o tempo de subida da emissão da amostra 3 abaixo do limiar, t_2 , mostrado na Tabela 4.4.1. Ou seja, abaixo do limiar a emissão multifonônica (${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4D_{3/2}$) predomina na subida e a descida é governada pela emissão espontânea do nível ${}^4D_{3/2}$ (${}^4D_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$). Pela lei do gap de energia o tempo de vida do nível ${}^4D_{3/2}$ é de $\approx 2 \mu$ s, e também está em concordância com o valor obtido para a amostra 3 na Tabela 4.4.1.

Acima do limiar, o comportamento da evolução temporal para a amostra 3 bombeada com 50 KW/cm², mostrado na Figura 4.4.5, é explicado considerando que uma realimentação incoerente fornecida pelo espalhamento de luz nas partículas possibilita uma emissão estimulada diretamente do nível ${}^4D_{7/2}$ (${}^4D_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Desta forma, a dinâmica da emissão é governada por uma emissão do tipo $g(t) \propto f_1(t) + f_2(t)$, onde $f_i(t)$ é uma função do tipo $f_i(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$, pois a emissão centrada em 381 nm agora é composta pelas emissões dos níveis ${}^4D_{7/2}$ e ${}^4D_{3/2}$. Como a taxa de transferência de energia, que ocorre em ressonância (${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, ${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4D_{7/2}$), entre os íons de Nd³⁺ é muito rápida, a dinâmica de subida é governada por este processo. A descida é governada pelas emissões dos

níveis ${}^4D_{7/2}$ e ${}^4D_{3/2}$, e seus tempos de vida obtidos pela lei do gap de energia, 22 ns e 2 μ s respectivamente, concordam com os tempos obtidos para a amostra 3 na Tabela 4.4.2, pelo ajuste da emissão acima do limiar, por uma função do tipo, $g(t) \propto [e^{-t/t_r} + e^{-t/t_l} - e^{-t/t_s}]$, onde $1/t_r$ é a taxa de transferência de energia, $1/t_l$ a taxa de decaimento do nível ${}^4D_{7/2}$ e $1/t_s$ a taxa de decaimento do nível ${}^4D_{3/2}$.

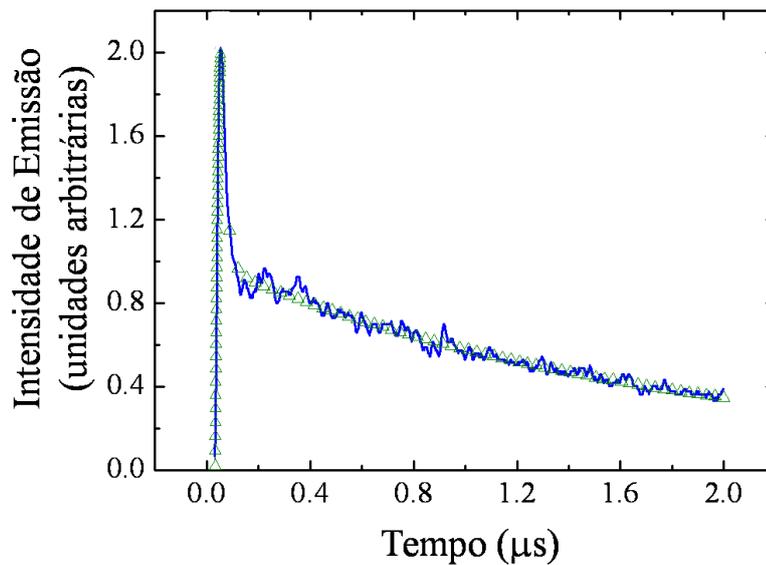


Figura 4.4.5 Evolução temporal do pico centrado em 381nm para a amostra 3, bombeada com 50KW/cm², acima do limiar.

	Tempo de Descida, (t_l)	Tempo de Descida, (t_r)	Tempo de Subida, (t_s)
Amostra 3 (x = 3,0)	2,1 μ s	0,02 μ s	0,01 μ s

Tabela 4.4.2 Tempos característicos do pico centrado em 381nm, acima do limiar, obtidos através dos ajustes por $g(t) \propto [e^{-t/t_r} + e^{-t/t_l} - e^{-t/t_s}]$.

A emissão rápida representa o processo de amplificação de luz por emissão estimulada com realimentação fornecida pelo espalhamento induzido e desordenado. Devido à forma, ao tamanho das partículas, e

principalmente aos espectros mostrados na Figura 4.1.1, a emissão rápida representa um laser aleatório com realimentação incoerente, como discutido na seção 2.3.

Então, estudamos como se comportava temporalmente essa emissão nas amostras com diferentes concentrações de neodímio. Com o objetivo de visualizar melhor o comportamento do decaimento rápido, normalizamos os três espectros pelo decaimento lento, Figura 4.4.6.

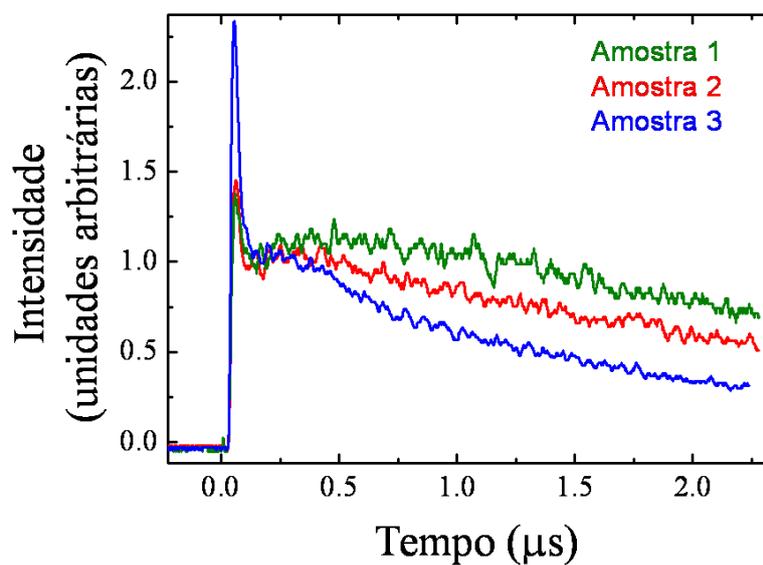


Figura 4.4.6 Evolução temporal do pico centrado em 381 nm para as três amostras bombeadas com 50 KW/cm².

Verificamos que a amostra 3 possui a emissão rápida mais intensa, mais eficiente, que a das amostras 1 e 2 para uma mesma intensidade de bombeamento, 50 KW/cm². Este resultado está em concordância com a análise feita até o momento, pois a amostra 3 por possuir maior concentração de Nd³⁺, 3 % , possui, conseqüentemente, maior probabilidade e maior eficiência, de transferência de energia entre íons.

Com o objetivo de identificar o limiar de emissão laser, focamos nossa atenção na amostra que apresentou maior eficiência nessa emissão, a amostra 3. Um limiar de intensidade de bombeamento da emissão laser de

$\approx 20 \text{ KW/cm}^2$, foi obtido no gráfico da intensidade de bombeamento em função da intensidade de emissão centrada em 381 nm, mostrado na Figura 4.4.7. Para intensidade de bombeamento (I_L) menor que 20 KW/cm^2 a intensidade de emissão varia quadraticamente com I_L , indicando um processo que envolve dois fótons, como se pode observar na extremidade superior esquerda da Figura 4.4.7 (gráfico menor inserido na figura).

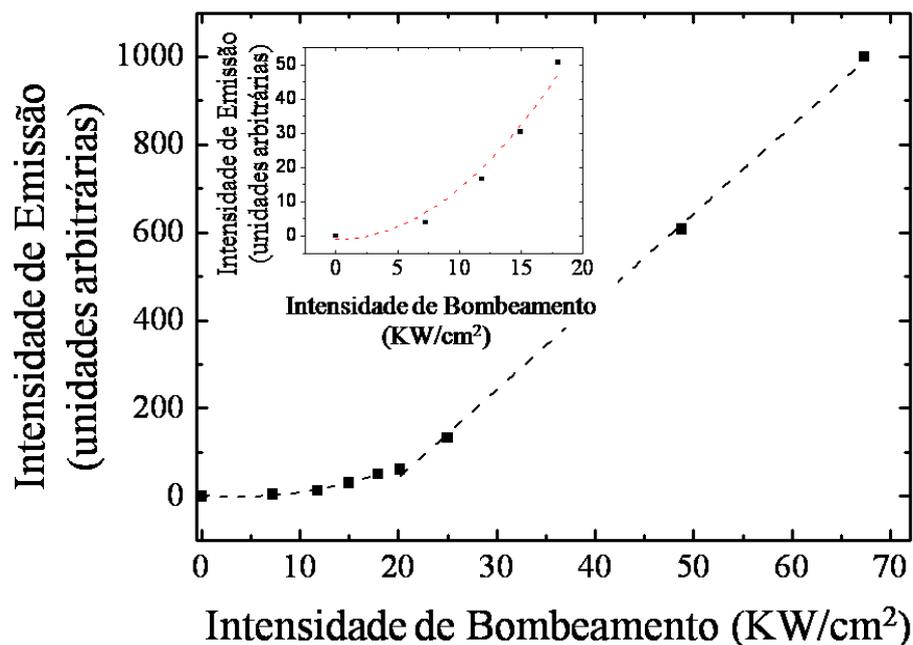


Figura 4.4.7 Gráfico da intensidade de bombeamento em função da intensidade de emissão centrada em 381 nm, e o comportamento antes do limiar no gráfico menor na extremidade superior esquerda.

Na Figura 4.4.8, ainda para a amostra 3, ilustramos a evolução temporal da emissão centrada em 381 nm em função da intensidade de bombeamento. Os três sinais foram normalizados pelo pico mais lento assim como fizemos na Figura 4.4.4. A intensidade de bombeamento variou de 20 até 50 KW/cm^2 e, como esperávamos, o decaimento devido à emissão estimulada só surge para intensidades de bombeamento acima do limiar de 20 KW/cm^2 .

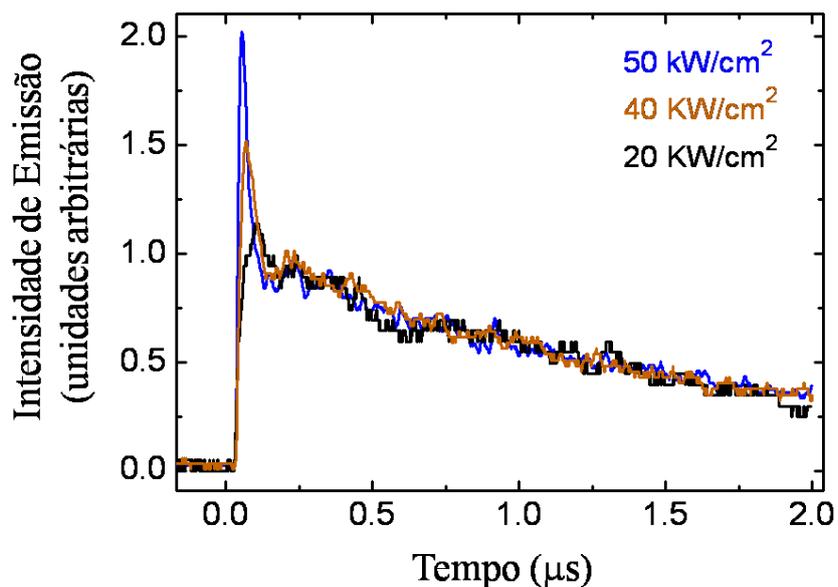


Figura 4.4.8 Evoluções temporais para a amostra 3 bombeadas com 50; 40; e 20 KW/cm^2 , normalizadas pela intensidade de emissão lenta.

Na Figura 4.4.9 apresentamos apenas a intensidade da emissão devido à emissão estimulada em função da intensidade de bombeamento.

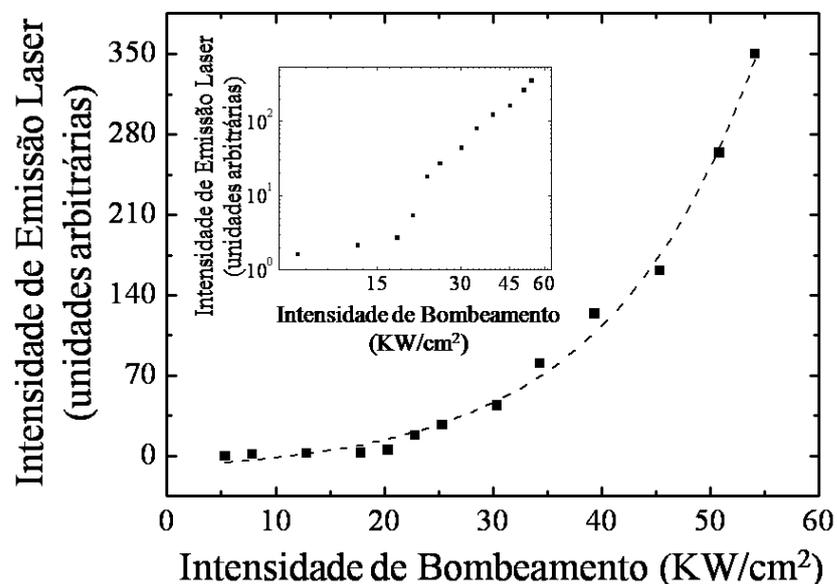


Figura 4.4.9 Curva da intensidade de emissão laser em função da intensidade de bombeamento para a amostra 3 na escala linear, e na extremidade superior esquerda na escala logarítmica.

Percebemos que de fato a intensidade cresce rapidamente acima do limiar observado. Aumentando a intensidade de bombeamento menos de três vezes, de 20 até 55 KW/cm^2 , a intensidade de emissão aumenta aproximadamente 70 vezes. Um comportamento similar foi observado na referência ^[2], e indica um comportamento de emissão laser do meio aleatório.

Para melhor visualizarmos as características temporais da emissão estimulada, subtraímos o sinal correspondente a 20 KW/cm^2 (abaixo do limiar) do sinal obtido para 50 KW/cm^2 (acima do limiar). Obtendo, desta forma, apenas a emissão estimulada correspondente à transição ${}^4\text{D}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, que ocorre devido à realimentação incoerente fornecida pelo espalhamento de luz nas partículas, como mostrado na Figura 4.4.10. Medimos sua largura à meia altura de ≈ 29 ns e comparamos com o sinal abaixo do limiar, mostrado no gráfico menor inserido na extremidade superior direita da Figura 4.4.10, observamos uma redução de aproximadamente duas ordens de grandeza no tempo de emissão.

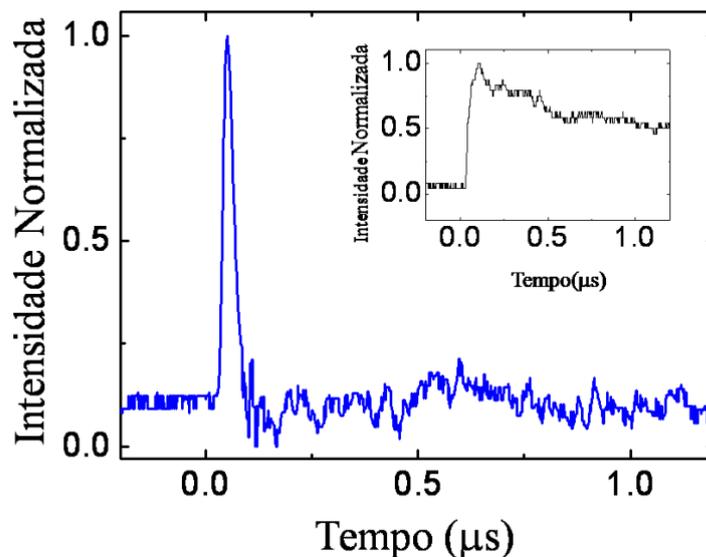


Figura 4.4.10 Evolução temporal da emissão laser (linha azul) e no gráfico menor inserido na extremidade superior direita, a emissão abaixo do limiar (linha preta).

Também bombeamos nossas amostras com 532 nm e obtivemos alguns resultados que estão de acordo com os resultados apresentados nesta seção e na seção 3.5. Neste caso mantivemos inalterados todos os fatores geométricos de detecção, e estudamos o comportamento da emissão em 381 nm para a amostra 3 bombeada com 575 nm e com 532 nm em função da intensidade de bombeamento. Ambos os sinais são mostrados na mesma Figura 4.4.11.

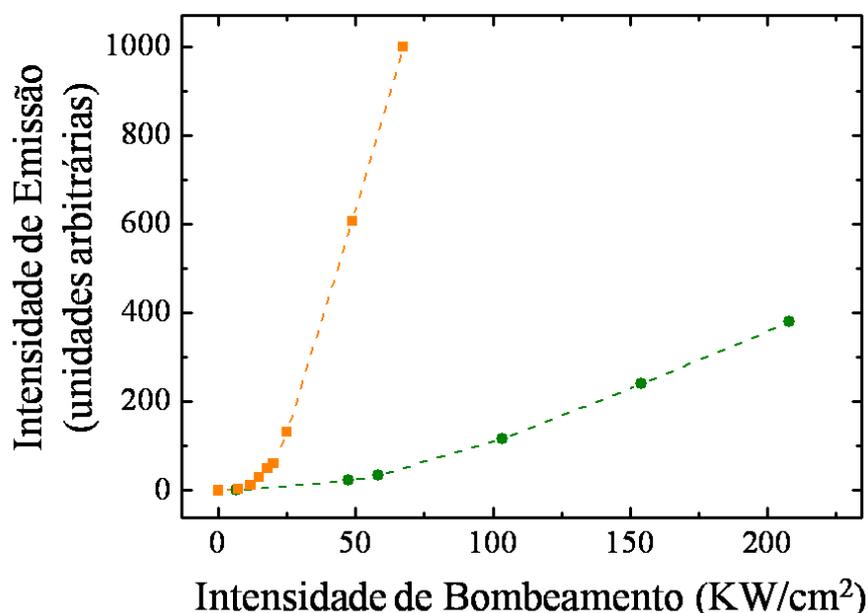


Figura 4.4.11 Comparação entre as intensidades de fluorescência centradas em 381 nm em função da intensidade de bombeamento para excitação com 532 nm (linha verde) e 575 nm (linha laranja).

A intensidade de emissão por bombeamento com 575 nm (representada pela linha laranja), até 70 KW/cm² cresceu aproximadamente 20 vezes mais que a intensidade de emissão por bombeamento com 532nm (representada pela linha verde). Este resultado está em concordância com aqueles obtidos na seção 3.5, onde foi comentado que este aumento ocorre porque o feixe de excitação tem frequência próxima da ressonância com a transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}$ do Nd³⁺; a força de oscilador da transição centrada

em 577 nm é maior que para a linha de absorção centrada em 521 nm, como pode ser observado na Figura 4.2.1.

Espectros de emissão por bombeamento com 30 KW/cm^2 em 575 e 532 nm também foram adquiridos e observou-se uma preferência pela frequência central da linha de amplificação no espectro de emissão para excitação com 575 nm (representado pela linha laranja) em relação à excitação com 532 nm (representado pela linha verde) como mostrado na Figura 4.4.12.

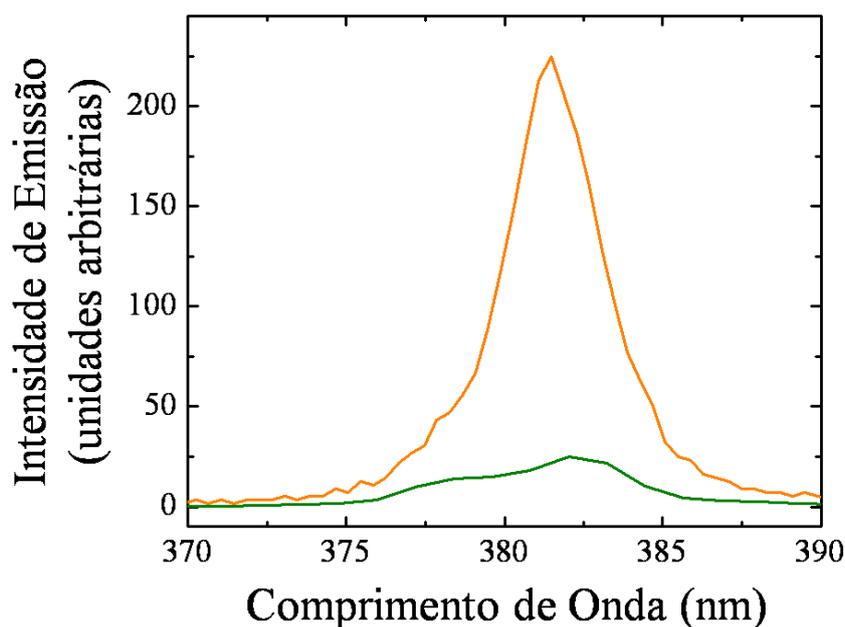


Figura 4.4.12 Espectro de emissão para excitação com 575 nm (linha laranja) e com 532 nm (linha verde).

Como comentado na seção 2.3, o espectro de emissão estreita em direção ao centro da linha de amplificação, neste caso, 381 nm. No entanto nenhum estreitamento espectral foi observado com o aumento da intensidade de bombeamento, pois no caso dos vidros, principalmente após passarem pelo processo de pulverização ao qual nós os submetemos, a aleatoriedade do campo cristalino causa um alargamento não-homogêneo.

4.5 Referências

- [1] G. Zhu, C. E. Small, M. A. Noginov. Single- and two-photon excitation of a GaAs random laser. *Opt. Lett.* **33**, 920 (2008).
- [2] H. Fujiwara, K. Sasaki. Observation of Upconversion Lasing within a Thulium-Ion-Doped Glass Powder Film Containing Titanium Dioxide Particles. *Japan. J. Appl. Phys.* **43**, L1337 (2004).
- [3] G. S. Maciel, L. de S. Menezes, C. B. de Araújo. Violet and blue amplification in Nd³⁺-doped fluorindate glasses. *J. Appl. Phys.* **85**, 6782 (1999).
- [4] L. de S. Menezes. Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com neodímio. Tese de Mestrado-UFPE (1996).
- [5] L. -S. Lee, S. C. Rand, A. L. Schawlow. Cooperative energy transfer among Pr³⁺ ions in LaF₃. *Phys. Rev. B* **29**, 6901 (1984).
- [6] V. A. J. Martinez. Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com túlio. Tese de Mestrado-UFPE (2002).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5.1 Conclusões e perspectivas

Os vidros fluoroindatos na forma volumar já haviam mostrado ser muito eficientes no processo de conversão ascendente e também haviam apresentado ganho óptico em 381 nm ^[1]. Associando isto ao fato de possuírem baixas energias de fônons características de $\approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ^[2], se mostraram como fortes candidatos para o desenvolvimento de lasers aleatórios de estado sólido. No entanto, até o estudo realizado nesta dissertação, não se havia observado laser aleatório em vidros fluoretos contendo neodímio.

Os vidros fluoroindatos foram então transformados em partículas de formas irregulares e tamanho médio entre ≈ 25 e $38 \mu\text{m}$, e a emissão centrada em 381 nm devido a um processo de conversão ascendente de frequência por transferência de energia entre íons de neodímio apresentou uma nova contribuição por emissão estimulada do nível $^4D_{7/2}$ na transição $^4D_{7/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Essa emissão de luz por emissão estimulada ocorreu devido a uma realimentação incoerente fornecida pelo espalhamento induzido e desordenado, e foi caracterizada por uma redução no tempo de vida de aproximadamente 100 vezes e por um aumento dramático na intensidade de emissão, acima de um limiar de bombeamento de $\approx 20 \text{ KW/cm}^2$.

Realizamos um estudo da dinâmica temporal do nível emissor do sinal de conversão ascendente e concluímos que o processo de transferência de energia, seja ele por pares de íons isolados, por migração de excitação ou por ambos, é bem ajustado por uma função $f(t) \propto [e^{-t/t_1} - e^{-t/t_2}]$. A dinâmica proposta é capaz de explicar ainda como os tempos de subida e de descida da emissão centrada em 381 nm são modificados pela presença de uma realimentação incoerente fornecida pelo

espalhamento de luz devido à transformação dos vidros em partículas espalhadoras.

Um grande número de aplicações para lasers aleatórios de estado sólido pode ser encontrado na referência [3]. Todas as aplicações são beneficiadas pelo baixo custo dos materiais e pela simplicidade da operação. A baixa coerência dos lasers aleatórios com realimentação incoerente pode ser vantajosa no transporte de energia em fibras para aplicações médicas, e outras aplicações, onde as propriedades de coerência dos lasers convencionais apresentam grande desvantagem por degradarem a uniformidade do feixe.

Uma grande motivação para o doutorado é o desenvolvimento de fibras ópticas de boa qualidade, baseadas na inclusão de partículas de vidros fluorindatos em fibras fotônicas, permitindo assim, lasers de fibra operados por conversão ascendente. Um laser baseado nas fibras fotônicas com rodamina e partículas de TiO_2 foi recentemente demonstrado [4].

A exploração de outros íons de terras raras e outros esquemas de excitação constitui também outra janela de oportunidades. Diferentes mecanismos de bombeamento e diferentes processos de transferência de energia podem ser explorados em futuras experiências.

5.2 Referências

- [1] G. S. Maciel, L. de S. Menezes, C. B. de Araújo. Violet and blue amplification in Nd³⁺-doped fluorindate glasses. *J. Appl. Phys.* **85**, 6782 (1999).
- [2] L. de S. Menezes. Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos dopados com neodímio. Tese de Mestrado-UFPE (1996).
- [3] M. A. Noginov. *Solid-State Random Lasers*. (Springer, New York, 2005).
- [4] C. J. S. de Matos, L. de S. Menezes, A. M. Brito-Silva, M. A. M. Gámez, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo. Random Fiber Laser. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 153903 (2007).