

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WESLEY QUEIROZ SANTOS

**INVESTIGAÇÕES DE PERDAS POR DOWN-CONVERSION E UPCONVERSION
EM MATERIAIS LASER DOPADOS COM Nd³⁺ USANDO A TÉCNICA DE LENTE
TÉRMICA**

Maceió

2011

WESLEY QUEIROZ SANTOS

**INVESTIGAÇÕES DE PERDAS POR DOWN-CONVERSION E UPCONVERSION
EM MATERIAIS LASER DOPADOS COM Nd³⁺ USANDO A TÉCNICA DE LENTE
TÉRMICA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas, como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Mestre em
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva.

Maceió

2011

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S237i Santos, Wesley Queiroz.
Investigação de perdas por down-conversion e upconversion em materiais lasers dopados com Nd³⁺ usando a técnica de lente térmica / Wesley Queiroz Santos. – 2011.
118 f. : il., grafs.

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

Inclui bibliografia.

1. Óptica não linear. 2. Lente térmica. 3. Neodímio. 4. Lasers. 5. Down-conversion. 6. Upconversion. I. Título.

CDU: 535.2/.3



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

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

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

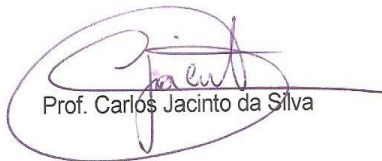
**“Investigação de perdas por down-conversion e upconversion em
materiais lasers dopados com Nd^{3+} usando a
técnica de lente térmica”.**

por

Wesley Queiroz Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Carlos Jacinto da Silva (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Nelson Guilherme Castelli Astrath, do Departamento de Física da Universidade Federal Estadual de Maringá e Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 28 de fevereiro de 2011


Prof. Carlos Jacinto da Silva


Prof. Nelson Guilherme Castelli Astrath


Prof. Pedro Valentim dos Santos

Aos meus queridos pais:

Ailton Lessa dos Santos,

Maria Zilda Queiroz Santos.

AGRADECIMENTOS

A Deus e ao Bom Jesus, por essa graça alcançada. Pelo dom da Vida e por dar-nos sentido a ela.

Aos meus queridos e amados pais, Ailton Lessa dos Santos e Maria Zilda Queiroz Santos, pela formação baseada nos princípios cristão e pela dedicação em minha vida acadêmica.

Às minhas irmãs, pelo amor, união e ajuda nos momentos de dificuldade.

À Jaqueline, pelos momentos felizes, apoio e compreensão.

Ao professor Dr. Carlos Jacinto, pela orientação desse trabalho. Por toda dedicação, paciência e pelas orientações acadêmicas e humanas. Pelos momentos de felicidades, os passeios sempre acompanhados de uma boa conversa.

Ao professor Marcos Vermelho, pela atenção e auxílio no laboratório.

Aos professores Carlos Jacinto, Dilson Pereira, Evandro Gouveia, Glauber Tomaz que ministraram os cursos com muito empenho.

À Ester, pela sua dedicação na secretaria da pós-graduação.

Aos colegas de curso de pós-graduação Ueslén, Carlos Alberto, Rafael, Eliel, Diego, Hemerson Pablo, Thaila, Enrique, Lidiane Omena, Cícero Julião, Felipe Doria, Ana Paula, Frede, Enrique, Samuel e Cícero Rita, Obrigado! Pelo apoio e amizade.

Aos professores Wagner Ferreira e Elton Malta, pelo apoio e amizade.

À FAPEAL e à CAPES pelo apoio financeiro no projeto **PEB-2009-03-015 (04)**.

A todos aqueles que colaboraram diretamente e/ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado, meu grato e sincero muito obrigado.

*“Se queres ser feliz, ame e faça o que queres, pois,
se amas corretamente tudo quanto fazas será bom.”*

(Santo Agostinho)

RESUMO

Neste trabalho investigamos as propriedades térmicas (difusividade (D), condutividade (K), variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), etc) e processos de perdas devido a interações entre íons, em materiais lasers dopados com Nd^{3+} , especificamente cerâmica de YAG e cristal CGGG. Desde que a eficiência quântica de fluorescência, η , está diretamente relacionada com esses mecanismos que levam a supressão da luminescência, os estudos foram realizados principalmente observando os efeitos desses agentes sobre η . Para esse propósito, usamos principalmente a técnica de lente térmica e espectroscopia convencional. Na cerâmica de Nd:YAG investigamos as perdas por *down-conversion* ou, como é melhor conhecidas, *quenching* de concentração que são basicamente relaxação cruzada (RC) e migração de energia (ME). Nesses resultados concluímos que a principal fonte de supressão da luminescência é RC e que o valor de ds/dT baixo juntamente com a concentração ótima alta apresentam esse material com boas perspectivas de aplicações. No cristal Nd:CGGG estudamos os processos de perdas por *upconversion* ou, como é melhor conhecido, conversão ascendente Auger (CAA) ou conversão ascendente por transferência de energia, os quais são importantes em sistemas lasers de alta potência e/ou altas concentrações de íons dopantes. Com a presença dos processos de CAA é adicionado mais um canal de decaimento não radiativo. E como resultado foi observado uma diminuição de η e conseqüentemente um aumento da carga térmica (φ). O conhecimento dos processos investigados nesta dissertação é de importância fundamental para a engenharia e caracterização de matérias lasers.

Palavras-chave: Óptica não linear. Lente térmica. Neodímio. Materiais lasers. Upconversion. Down-conversion.

ABSTRACT

In this work, we have investigated the thermal properties (diffusivity (D), conductivity (K), temperature coefficient of the optical path length change (ds/dT), etc) and loss processes owing to the ion-ion interactions, in Nd^{3+} doped laser materials, specifically YAG ceramic and CGGG crystal. Since the fluorescence quantum efficiency, η , is directly related to these mechanisms that lead to luminescence quenching, the studies were carried out mainly observing the effects of these processes on η . To this goal we used mainly the thermal lens technique and conventional spectroscopy. In Nd:YAG ceramic, we have investigated the losses due to down-conversion or, as they are well known, concentration quenching that are basically cross relaxation (CR) and energy migration (EM). From these results, it was concluded that the main source of luminescence quenching is CR and that the small ds/dT value together with the high optimum concentration put this material as candidate for several applications. In Nd:CGGG crystal, we have studied the loss processes owing to upconversion or, as is better known, upconversion Auger (UA) or energy transfer upconversion, which are important in laser systems of high .

Keywords: Nonlinear optics. Thermal lens. Rare earths. Lasers materials. Upconversion. Down-conversion.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Diagrama de energia obtido por Diex e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de LaCl_3 24
- Figura 2.2 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde temos Indicado os desdobramentos da configuração $4f^3$ devido às interações Coulombiana (H_{Coul}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo cristalino (H_{CF}). É apresentado também o espectro de emissão e absorção numa matriz vítrea de fosfato juntamente com a atuação do laser de diodo..... 26
- Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde é apresentado o processo De perda de energia não radiativa assistida por fônons 30
- Figura 2.4 – Diagrama simplificado de níveis de energia para a cerâmica de Nd:YAG apresentando os processos de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} pelos mecanismos de RC e ME..... 31
- Figura 2.5 - Diagrama esquemático do processo de upconversion Auger em íons de Nd^{3+} . (a) Inicialmente dois íons de Nd^{3+} no estado $^4F_{3/2}$ interagem não radiativamente. (b) Após a transferência de energia um íon é levado para o estado inferior enquanto o outro é promovido para estados superiores de onde retorna para seu estado excitado inicial..... 34
- Figura 2.6 - Representação de um sistema em que ocorre transferência de energia entre os íons doador (D) e aceitador (A), juntamente com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas. 36
- Figura 3.1 - Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ da LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c onde t_c é a constante de tempo característica da formação da LT. 52
- Figura 3.2 - Configuração dos feixes de excitação e prova para o experimento de LT com dois feixes no modo descasado. L_1 e L_2 são as lentes convergentes, w_e e w_p são, respectivamente, os raios dos feixes de excitação e prova na posição da amostra e Z_1 a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova. 54

Figura 3.3 – Transientes típicos de LT. (a) Formação de lente térmica convergente em que ds / dT ou $dn/dT > 0$. (b) Formação de lente térmica divergente, ds / dT ou $dn/dT < 0$	57
Figura 3.4 - Arranjo experimental da técnica de LT com dois feixes, onde E_i são espelhos, D_i são detectores e L_i são lentes. O ângulo entre os feixes de excitação e prova é representado por α	58
Figura 3.5 - Potência em função da posição para o laser de excitação (Ti:Safira @ 808 nm). A linha sólida é o ajuste teórico usando a Eq. (2.9) considerando $M^2=1$	60
Figura 3.6 - Potência em função da posição para o laser de prova (HeNe @ 632,8 nm).	61
Figura 3.7 - Quadrado do raio do feixe de HeNe (@ 632,8 nm) em função da distância de uma lente convergente de foco $f \approx 20$ cm.	62
Figura 3.8 - Sinal transiente de LT para amostra de Soda Lime utilizada como referência para calibração da técnica de LT.....	63
Figura 4.1 - Decaimento temporal da luminescência do nível ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} na cerâmica de Nd^{3+} :YAG. Resultados para quatro concentrações são apresentados.....	69
Figura 4.2 - Pontos: tempo de vida de fluorescência em função da concentração de Nd^{3+} ; linha sólida: ajuste teórico usando a equação 4.3.	71
Figura 4.3 - Difusividade térmica versus a concentração de íons de Nd^{3+} para a cerâmica de Nd:YAG.	74
Figura 4.4 - Gráfico de ΘD em função de $\Gamma(N)$ para a cerâmica de YAG dopada com Nd^{3+} .76	
Figura 4.5 - Gráfico da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração de Nd^{3+}	77
Figura 4.6 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Nd^{3+}	78
Figura 4.7 - Espectro de seção de choque de absorção do íon Nd^{3+} na cerâmica YAG.....	79

Figura 4.8 - (a) Sobreposição espectral da seção de choque de absorção e a seção de choque de emissão. (b) Comparação do produto das seções de choque de emissão e absorção obtidas pelos dois métodos apresentados anteriormente.	79
Figura 4.9 - Gráfico da eficiência quântica de fluorescência em função da dopada com Nd^{3+} . Os pontos são dados experimentais obtidos com a técnica de LT e a linha sólida é o ajuste usando a Eq.(4.10).	81
Figura 4.10 - Gráfico de ηN em função da concentração de Nd^{3+} em cerâmica Nd:YAG	82
Figura 5.1 - Simulação do decaimento da fluorescência em escala logarítmica para Vários valores de β onde foi considerada a fração de população no estado excitado inicial como $n_e(0) = 0,5$ e $\tau = 300 \mu s$	91
Figura 5.2 - Curvas transientes do decaimento temporal da luminescência, em escala logarítmica, observadas em baixas e altas intensidades de bombeio para alguns vidros dopados com Nd^{3+}	92
Figura 5.3 - Simulação do sinal de LT normalizado pela potência absorvida em função do parâmetro de saturação S para $C = 4 W^{-1}$, $\langle \lambda_{em} \rangle = 1060 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$ [19].	94
Figura 5.4 - Amplitude da fase θ em função do parâmetro de saturação S . Comprimento de onda de excitação usado foi 808 nm. A linha sólida é apenas uma reta para melhor visualizarmos o desvio linear de θ	95
Figura 5.5 - Sinal de LT dividido pela potência absorvida (θ) em função do parâmetro de saturação S . A linha sólida é o ajuste teórico com a Eq. (5.8). O comprimento de onda de excitação usado foi 808 nm.	96
Figura 5.6 - Tempo de vida de fluorescência do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd^{3+}	97
Figura 5.7 - Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e fração de energia absorvida e convertida em calor (φ) em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 1 at.% de Nd^{3+}	98

Figura 5.8 - Amplitude da fase θ da LT em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+} . Alinha sólida é apenas uma reta para indicar o desvio linear de θ	00
Figura 5.9 - Sinal de LT dividido pela potência absorvida (Θ) em função do parâmetro de saturação S , para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+} . A linha sólida é o ajuste usando a Eq. (5.8).....	99
Figura 5.10 - Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e fração de energia absorvida e convertida em calor (φ) em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+}	100

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1 - Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$). 21
- Tabela 3.1 - Tabela apresentando os valores obtidos para os parâmetros utilizados no experimento de LT. 61
- Tabela 5.1 - Parâmetros β e γ para os cristais CGGG, YLF e YAG e os vidros Q-98 e ZBLAN (fluorindato) dopados com Nd^{3+} . São apresentados também os valores de τ e η_0 101

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	15
2	CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	19
2.1	Características dos Íons Terras Raras	19
2.1.1	História dos Íons Terras Raras	19
2.1.2	Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras	20
2.1.3	Sistemas Dopados com Nd ³⁺	25
2.2	Mecanismos de Perdas no Nível Emissor	26
2.2.1	Transições Radiativas	26
2.2.2	Relaxação por Multifônons	28
2.2.3	Conversão Ascendente Auger	33
2.3	Transferência de Energia Entre íons de Nd³⁺	34
2.3.1	TE não Radiativa Ressonante	35
2.3.2	Modelo de Kushida para TE por Interação Multipolar	42
2.3.3	TE com Muitos Passos	43
3	ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (LT)	50
3.1	Espectroscopia de Lente Térmica	50
3.1.1	Efeito Térmico	50
3.1.2	Modelo Teórico de Lente Térmica	53
3.1.3	Montagem Experimental da Técnica de LT no Modo Descasado	57
3.1.4	Determinação dos Parâmetros Experimentais da Técnica de LT	59
3.2	Materiais Estudados	63

3.2.1	Cerâmica de YAG Dopada com Nd ³⁺	63
3.2.2	Cristal de CGGG Dopado com Nd ³⁺	64
4	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Nd³⁺ SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DA CERÂMICA TRANSPARENTE DE Nd:YAG.	67
4.1	Introdução	67
4.2	Propriedades Termo-ópticas e Quenching de Concentração em Cerâmica de Nd:YAG.	68
4.3	Determinação da Eficiência Quântica de Fluorescência do Nível ⁴ F _{3/2} de Íons de Nd ³⁺ em Cerâmicas Altamente Dopadas e Transparentes de Nd:YAG.	71
4.4	Micro-parâmetros de Transferência de Energia	77
4.5	Conclusões do Capítulo	83
5	INVESTIGAÇÃO DE PERDAS POR CONVERSÃO ASCENDENTE AUGER EM CRISTAIS GARNETES CGGG DOPADOS COM Nd³⁺, USANDO A TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.	87
5.1	Conversão Ascendente Auger (<i>Upconversion Auger</i>)	87
5.2	Fundamentos Teóricos da CAA	88
5.3	Utilização da Técnica de LT para Obtenção do Parâmetro de CAA	93
5.4	Conclusões do Capítulo	101
6	CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	105

1 INTRODUÇÃO GERAL

Ao longo dos séculos, muito esforço tem sido feito pela ciência na busca de novos conhecimentos científicos e tecnológicos em pró do bem estar de nossa sociedade. A dedicação de pessoas determinadas em compreender melhor a natureza, tem levado a grandes avanços científicos e tecnológicos que resultaram em toda essa gama de tecnologia ao nosso dispor. Dentre tais contribuições se destaca, sem sombras de dúvidas, a criação do LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) que hoje se faz presente em grande parte das atividades humanas, sejam elas na pesquisa científica, na indústria, na medicina e até mesmo em nossos momentos de lazer como no escutar de uma música ou ver um filme.

O surgimento do primeiro laser de estado sólido na década de 60 se deu pela contribuição de vários estudos sobre a interação da luz com a matéria. Com a previsão de Albert Einstein em 1916, em que embora já fosse conhecido que os elétrons podiam absorver e emitir luz espontaneamente em vários comprimentos de onda, ele deduziu que os mesmos poderiam também ser estimulados a emitir em um único comprimento de onda [1, 2]. Outra contribuição importante veio em 1940 por Charles H. Townes, Nikolai G. Basov e Alexandre M. Prokhorov, que juntos dividiram o prêmio Nobel por seus trabalhos iniciais que levaram a invenção do laser. Esses pesquisadores foram responsáveis pelo desenvolvimento do MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [1, 2]. Alguns anos depois, exatamente em 1954 James P. Gordon, em colaboração com Townes, construíram um maser de amônia. E finalmente, em 1960, Theodore H. Maiman construiu o primeiro maser óptico, ou seja, o primeiro laser [3].

O laser construído por Maiman tinha como base o cristal sintético de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) e operava em 694,3 nm. Desde seu surgimento vários materiais passaram a ser estudados como candidatos a aplicações lasers, impulsionando assim vários estudos sobre a fabricação e caracterização de novos materiais, sobretudo para serem usados como meio ativo em laser de estado sólido [4-6]. Atualmente, dentre os lasers de estado sólido mais utilizados destacam-se os baseados em cristais e vidros dopados com íons terras raras trivalentes. Dentre estes íons, o Nd^{3+} passou a ser o mais estudado devido à sua distribuição de níveis de energia que constitui um sistema laser ideal de quase quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser [2]. Este e outros fatores como, por exemplo, as características da matriz, fizeram com que o laser de Nd:YAG (*yttrium aluminum garnet*) se tornasse um dos mais

conhecidos e, desde seu descobrimento em 1964, o cristal Nd:YAG tem sido objeto de varias pesquisas e amplamente utilizado como meio laser ativo [7-9]. No entanto, cerâmicas transparentes de Nd:YAG têm apresentado boas perspectivas para específicas aplicações, mostrando grandes vantagens quando comparado ao cristal de Nd:YAG [10].

O princípio básico de funcionamento dos primeiros lasers é baseado no bombeamento dos níveis de energia dos íons emissores por uma radiação proveniente de uma lâmpada flash, e a subsequente emissão em um comprimento de onda maior [3]. Porém, a utilização destas lâmpadas provoca um aquecimento indesejável no meio laser ativo, tornando necessário a utilização de refrigeração, que normalmente é feita usando a circulação de água em um suporte envolvendo o meio ativo. Isso acaba limitando a dimensão total pequena desejável do sistema laser, além de comprometer a performance do mesmo.

Para fins de melhor entender como se dá a geração de calor no sistema laser, em 1965, Gordon *et al.* (onde estão dois brasileiros: R. C. C. Leite e S. P. S. Porto) [11], começaram a explorar a geração de calor no meio laser para assim determinar suas propriedades térmicas. Esta técnica ficou conhecida como lente térmica (LT), e ao longo dos anos foi sendo aprimorada tornando-se cada vez mais sensível. Atualmente a técnica de LT está sendo amplamente utilizada para caracterizar os mais diversos tipos de materiais, sejam eles fluorescêntes ou não [12].

As principais propriedades termo-ópticas que se consegue determinar utilizando a técnica de LT são: Condutividade térmica (K); Difusividade térmica (D); Coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT); Coeficiente de absorção óptica (A_e), e para o caso de amostras que luminescem, a eficiência quântica de fluorescência (η) e interações entre íons. A eficiência quântica de fluorescência, que descreve o quanto de energia absorvida do feixe incidente no material está sendo emitida em forma de luz, é uma das propriedades ópticas mais significantes de materiais luminescentes, uma vez que ela, juntamente com outros parâmetros, é usada para determinar a energia armazenada, eficiências lasers, coeficientes de ganho bem como taxas de deposição de energia térmica [12, 13]. A técnica de LT pode ser usada também para determinar o parâmetro de conversão ascendente por transferência de energia, também conhecida como conversão ascendente Auger (CAA). Os processos de CAA são mais um canal de decaimento não radiativo e se tornam mais críticos no regime de alta potência [14-16].

É bem conhecido que para se obter uma emissão laser eficiente, e assim uma maior eficiência do sistema laser, algumas condições como qualidade óptica e estrutural, seção de choque de absorção e emissão altas, além de baixa probabilidade de decaimento não radiativo, bem como dos processos que a contribuem, devem ser satisfeitas pelo sistema laser emissor. Processos de transferência de energia entre íons, tais como migração de energia e relaxação cruzada, também podem contribuir para a geração de calor no sistema laser uma vez que provocam perdas no nível laser emissor.

Portanto, a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons de um determinado sistema laser, assim como dos parâmetros termo-ópticos citados anteriormente, é de fundamental importância para a caracterização e produção de materiais lasers no sentido de otimizar a eficiência de emissão, bem como minimizar a carga térmica gerada, uma vez que estes processos e parâmetros determinam o desempenho do sistema.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação concentra-se em determinar as propriedades termo-ópticas de cristais e cerâmicas garnets dopados com íons de Nd^{3+} para caracterizar as fontes de perdas do nível laser emissor por *upconversion* e *dow-conversion*. Para isso foi utilizada as técnicas de espectroscopia de lente térmica e espectroscopia de fluorescência, absorção e dinâmica da luminescência.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Hecht, D.T., LASER Supertoll of the 1980s, Ticknor & Fields, New York, 1982.
- [2] K. Iga, Fundamentals of Laser Optics, Plenum Press, New York, 1994.
- [3] Maiman, T.H., Stimulated Optical Radiation in Ruby. Nature, 1960. **187**(4736): p. 493-494.
- [4] Andrade, A.A., et al., Thermal lens measurements of fluorescence quantum efficiency in Nd^{3+} -doped fluoride glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **284**(1-3): p. 255-260.
- [5] Campbell, J.H. and T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **263**(1-4): p. 318-341.
- [6] Baesso, M.L., et al., Neodymium concentration dependence of thermo-optical properties in low silica calcium aluminate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **219**: p. 165-169.

- [7] R. Braunstein, Phys. Rev. 99 (1955) 1982.
- [8] J. Nishizawa and Y. Watanabe, Jap. Patent 373217, 1957.
- [9] N. G. Basov, B.M.V., Y. M. Popov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **3**(1959): p. 587.
- [10] Ikesue, A., Polycrystalline Nd : YAG ceramics lasers. Optical Materials, 2002. **19**(1): p. 183-187.
- [11] Gordon, J.P., et al., Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(1).
- [12] Jacinto, C., Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [13] Svelto, O., Principles of Lasers. fourth ed. 1998, New York: Springer.
- [14] Pilla, V., et al., Fluorescence quantum efficiency measurements in the presence of Auger upconversion by the thermal lens method. Optics Letters, 2003. **28**(4): p. 239-241.
- [15] Doualan, J.L., et al., Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers. Physical Review B, 2000. **62**(7): p. 4459-4463.
- [16] Payne, S.A., et al., Auger up-Conversion Losses in Nd-Doped Laser Glasses. Optics Communications, 1994. **111**(3-4): p. 263-268.

2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo serão apresentados os requisitos teóricos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Em termos gerais, inicialmente será apresentada de forma resumida a história dos íons terras raras e sua configuração eletrônica. Na sequência é feita uma abordagem dos processos de transferência de energia entre íons dopantes e suas influências sobre as propriedades termo-ópticas da matriz hospedeira.

2.1 Características dos Íons Terras Raras

2.1.1 História dos Íons Terras Raras

A descoberta dos elementos Terras Raras (TR) teve início no final do século XVIII quando um mineral incomum foi descoberto e então se iniciou a difícil tarefa para época de isolar dele óxidos de metais, os quais eram denominados pelos cientistas como “terra”, por acreditarem que estes eram elementos simples [1].

Em 1794, o químico finlandês J. G. Gadolin descobriu, em um mineral extraído da Suécia, um novo óxido o qual chamou de Yterbia em referência a Ytterby, local onde foi extraído o mineral, e posteriormente de Yttria. Em sua homenagem, a partir de 1800 este mineral passou a ser conhecido como Gadolinita. Deste mineral foi descoberto em 1803 o Céria. Posteriormente, C. G. Mosander, químico sueco, descobriu que Yttria e Céria eram na verdade uma mistura de óxidos. O tratamento do Gadolinita conduziu ao isolamento dos elementos Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Lutécio, Túlio e Disprósio. E da Céria puderam ser isolado o Cério, Lantânio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio [2].

Devido à grande dificuldade de extrair os óxidos, ou “terras”, dos minerais em que são encontrados, esses óxidos passaram a ser chamados de “terras raras”. Assim, ao contrário do que é geralmente atribuído a raro, o termo “rara” não está relacionado a escasso, uma vez que esses minerais são encontrados em grandes quantidades e de fácil acesso em toda a crosta terrestre. O elemento encontrado em maior quantidade na crosta terrestre é o Cério (Ce), tão abundante quanto o Boro, o Cobalto, o Germânio, o Chumbo, o Estanho e o Urânio, enquanto que o mais raro é o Túlio (Tm), no entanto é encontrado em maior quantidade do que a prata. Os terras raras podem ser encontrados em mais de 150 diferentes minerais já catalogados,

todavia, poucos são processados industrialmente, dos quais se destacam a xenotima (YPO_4), a monazita (TRPO_4) e a bastinazita (TRFCO_3) [3].

Somente no ano de 1908, foi observado por J. Becquerel [4] o primeiro espectro de compostos TR, onde se observou larguras de linhas tão estreitas quanto às linhas encontradas no espectro de átomos ou moléculas livres. Desta forma, seus níveis de energia puderam ser descritos com uma boa aproximação por um modelo de único íon, isto devido ao fato dos íons TR interagirem fracamente com o campo cristalino [4, 5].

2.1.2 Estrutura de Níveis dos Íons Terras Raras

Os elementos terras-raras estão, em sua maioria, distribuídos em dois grupos da tabela periódica, os lantanídeos e os actinídeos. Os lantanídeos carregam em suas características o preenchimento progressivo das subcamadas 4f de sua configuração eletrônica, em que estão compreendidos entre o elemento Lantânio, cujo número atômico Z é igual a 57 e o Lutécio (Lu), com número atômico igual a 71. Os actinídeos preenchendo a subcamada 5f se iniciam com o Tório (Th), com $Z=90$, e finalizam com o Lawrêncio (Lr) com $Z=103$.

Os TR, em sua totalidade, podem formar cátion trivalente, com configuração eletrônica $4f^{n-1} 5s^2 5p^6$, sendo que alguns podem formar cátion bivalente, $4f^n 5s^2 5p^6$, e tetravalente. Uma característica dos íons terras raras, é que os lantanídeos, com exceção do Escândio ($[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$) e o Ítrio ($[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$), em sua forma trivalente, possuem uma estrutura eletrônica característica do gás nobre Xenônio ($[\text{Xe}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) [5], dada por $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n varia de 0 a 14. Todos os TR possuem a mesma estrutura eletrônica nas camadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas. O número de elétrons da camada 4f, os quais não são os elétrons mais externos, governam as características ópticas dos íons TR.

Outra característica dos lantanídeos com a subcamada 4f semi preenchida, é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico [6]. Este comportamento é atribuído ao fato de que, com o aumento da carga nuclear efetiva, promovida pelo aumento do número de elétrons, ocorre uma maior atração dos elétrons pelo núcleo, resultando assim em uma redução no volume da configuração $4f^n$, e conseqüentemente, do raio iônico. Esta redução é conhecida como contração lantanídea sendo considerada, entre as propriedades

ópticas e eletrônicas, uma das características mais importante dos íons TR [7]. Na Tabela 2.1 é apresentada a estrutura eletrônica dos íons TR.

Com a contração lantanídea, os elétrons da subcamada 4f são eletrostaticamente blindados pelas camadas $5s^2 6p^6$ que possuem funções de onda com maior extensão radial que os orbitais 4f. Desta forma, os elétrons do nível 4f, protegidos por essa blindagem, sofrem menos interações com o campo cristalino e suas variações, de forma que os níveis de energia dos íons TR sofrem uma perturbação muito pequena do meio externo. Deste modo, uma boa aproximação de ordem zero para suas funções de onda, são as funções de onda dos íons livres.

Tabela 2.1 - Número atômico, estrutura eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR ([Xe] representa a configuração do Xenônio que é: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$).

Nº Atômico Z	Elemento	Configuração Eletrônica Neutra	Raio Iônico TR ³⁺ (Å) [4]	Raio Iônico TR ³⁺ (Å) [8]	TR ³⁺
57	La – Lantânio	[Xe] $6s^2 4f^0 5d$	1,15	1,060	f ⁰
58	Ce – Cério	[Xe] $6s^2 4f 5d$	1,02	1,034	f ¹
59	Pr – Praseodímio	[Xe] $6s^2 4f^3$	1,00	1,013	f ²
60	Nd – Neodímio	[Xe] $6s^2 4f^4$	0,99	0,995	f ³
61	Pm – Promécio	[Xe] $6s^2 4f^5$	0,98	-	f ⁴
62	Sm – Samário	[Xe] $6s^2 4f^6$	0,97	0,964	f ⁵
63	Eu – Európio	[Xe] $6s^2 4f^7$	0,97	0,950	f ⁶
64	Gd – Gadolínio	[Xe] $6s^2 4f^7 5d$	0,97	0,938	f ⁷
65	Tb – Tércbio	[Xe] $6s^2 4f^9$	1,00	0,923	f ⁸
66	Dy – Disprósio	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	0,99	0,908	f ⁹
67	Ho – Hólmio	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	0,97	0,894	f ¹⁰
68	Er – Érbio	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	0,96	0,881	f ¹¹
69	Tm – Túlio	[Xe] $6s^2 4f^{13}$	0,95	0,870	f ¹²
70	Yb – Itérbio	[Xe] $6s^2 4f^{14}$	0,94	0,930	f ¹³
71	Lu – Lutécio	[Xe] $6s^2 4f^{14} 5d$	0,93	0,850	f ¹⁴

Fonte: P. Urquhart, 1988 [5].

Esta blindagem tem efeitos também nas linhas de emissão dos íons TR, uma vez que a mesma impede que os eletros da subcamada 4f sofram grandes interações com o campo

cristalino, diminuindo assim as perturbações dos seus níveis de energia resultando em transições eletrônicas discretas na camada 4f. Com isso, as linhas de emissão dos íons TR não são significativamente alteradas quando inseridos em redes hospedeiras diferentes. No entanto, quando as formas de linhas são medidas experimentalmente, tem-se um comportamento não só de um, mas de vários átomos interagindo entre si e com sua vizinhança, acarretando em um alargamento das linhas medidas. Este alargamento é tão intenso quanto maior for o número de átomos interagindo e maior for a não uniformidade do campo cristalino na matriz hospedeira. Como exemplo, temos que os íons TR quando inseridos em uma rede hospedeira amorfa apresentam larguras de linhas maiores do que quando inseridos em uma rede cristalina. Isto porque na rede amorfa cada íon sofre uma perturbação produzida pelo campo cristalino da vizinhança diferente um do outro e essa diferença de perturbação sofrida pela vizinhança não é apreciável na rede cristalina.

Em 1937, Van Vleck realizou um estudo sobre as linhas de emissão dos íons TR trivalentes. Neste estudo ele as considerou provenientes tanto das transições dentro da configuração $4f^n$ quanto das transições entre esta configuração e a configuração $4f^{n-1}5d$. Com base na regra de seleção de paridade da mecânica quântica ($\Delta l=0,\pm 1$), as transições entre a configuração $4f^n$ e a configuração $4f^{n-1}5d$ eram atribuídas a processos de dipolo elétrico permitidos, enquanto que, as transições dentro da configuração $4f^n$ seriam originadas apenas de mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Com base em cada um desses mecanismos Van Vleck calculou as intensidades esperadas e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquelas observadas experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições f-d), qualquer um dos outros mecanismos poderiam ocorrer.

Depois do trabalho de Van Vleck, vários estudos bem sucedidos, que posteriormente culminaram no desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt [9, 10], mostraram que na verdade as transições $4f^n$ dos íons TR trivalentes não seriam puros, mas sim, uma mistura de suas funções de onda com aquelas da configuração $4f^{n-1}5d$, e assim, a paridade dos estados desta mistura deixariam de ser bem definidas, ao contrario das paridades para seus estados puros. Com isso, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo elétrico forçado.

Em 1963, Dieke e Crosswhite [11] considerando as interações entre os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron, juntamente com a regra de Hund para distribuir os

níveis de energia dentro da camada em que estes elétrons estão inseridos, e as influências do campo cristalino, montaram o espectro dos níveis $4f^n$ para os íons de TR. Na Figura 2.1 apresentamos o diagrama de níveis de energia dos íons TR em sua forma trivalente encontrado por Diexe e Crosswhite em um cristal de LaCl_3 .

Considerando que todas as camadas eletrônicas acima da configuração $4f^n$ sejam esfericamente simétricas, de modo que seus efeitos sobre as configurações $4f^n$ sejam iguais, podemos escrever o Hamiltoniano que descreve os níveis de energia das configurações eletrônica $4f^n$, como:

$$H = \overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i}}^{H_{CC}} + \overbrace{\sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_C} + \overbrace{\sum_{i=1}^N \zeta(r_i) S_i \cdot L_i}_{H_{SO}}. \quad (2,1)$$

Onde N é o número de elétrons na camada $4f$, Z^* e a carga blindada (efetiva) do núcleo, uma vez que desprezamos as camadas eletrônicas fechadas, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons i e j , L_i e S_i são o momento angular e spin do elétron i e $\zeta(r_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita dado por:

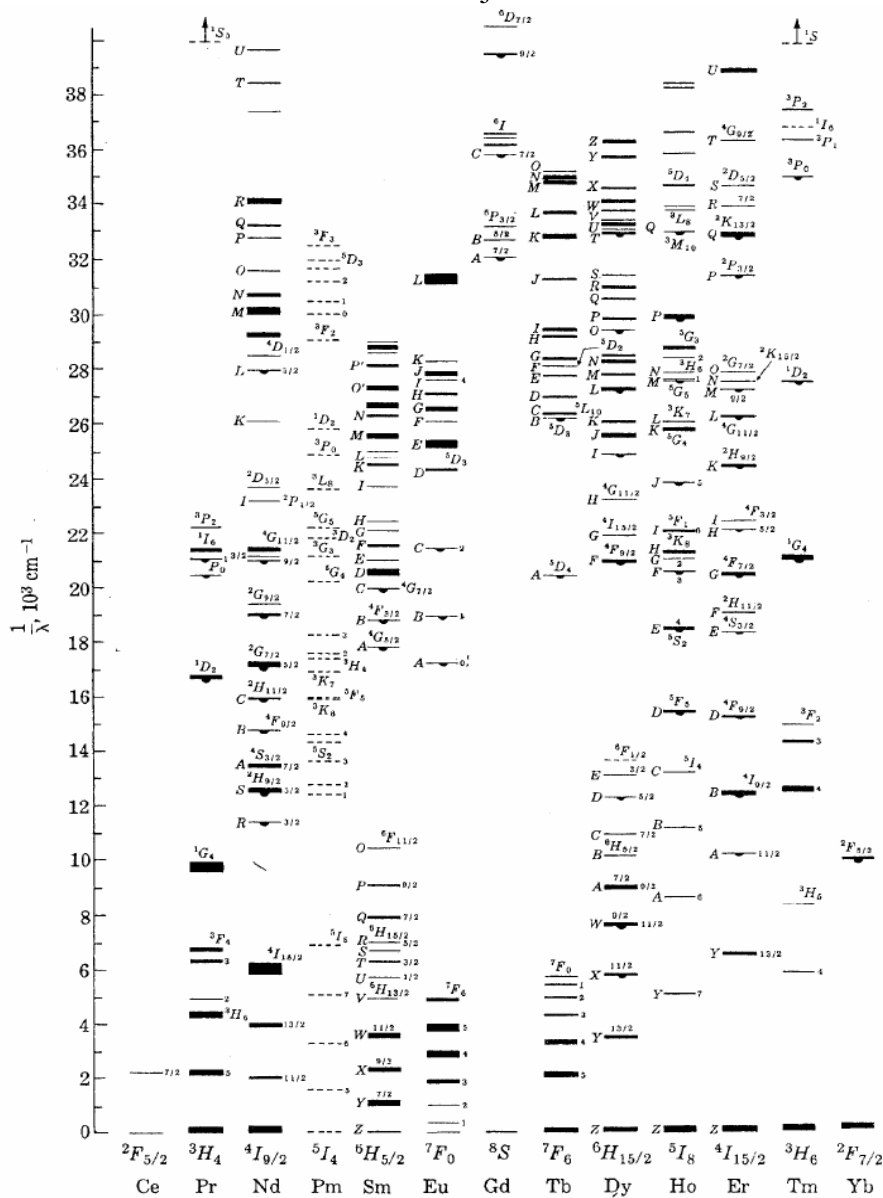
$$\zeta(r_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}, \quad (2.2)$$

onde $U(r_i)$ é o potencial em que os elétrons estão submetidos.

Na Eq. (2.1), o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons da camada $4f$, e o segundo termo sua interação Coulombiana com o núcleo, denotados por H_{CC} . A estrutura dos níveis de energia das configurações $4f^n$ está diretamente ligada aos dois últimos termos desta equação, os quais representam a repulsão da interação Coulombiana mútua dos elétrons $4f$ e sua interação spin-órbita, denotados respectivamente por H_C e H_{SO} . Existem dois casos limites que envolvem estas interações [4]: O caso em que $H_C \gg H_{SO}$ chamado de acoplamento

LS, ou acoplamento Russel-Saunders, onde a interação spin-órbita é apenas uma pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia; E o caso onde $H_{SO} \gg H_C$, em que a interação dominante é a interação spin-órbita, apresentando maior intensidade que a interação Coulombiana, conhecido como acoplamento j-j. A interação dos elétrons da camada 4f com as camadas fechadas não modifica a simetria do segundo termo da Eq. (2.1), apenas sua magnitude. Com isso, a carga real do núcleo pode ser substituída pela carga blindada, ou efetiva Z^*e . Os dois primeiros termos não removem qualquer degenerescência nas configurações $4f^n$, uma vez que os mesmos são esfericamente simétricos.

Figura 2.1 - Diagrama de energia obtido por Dieke e Crosswhite para alguns íons TR em sua forma trivalente em um cristal de $LaCl_3$



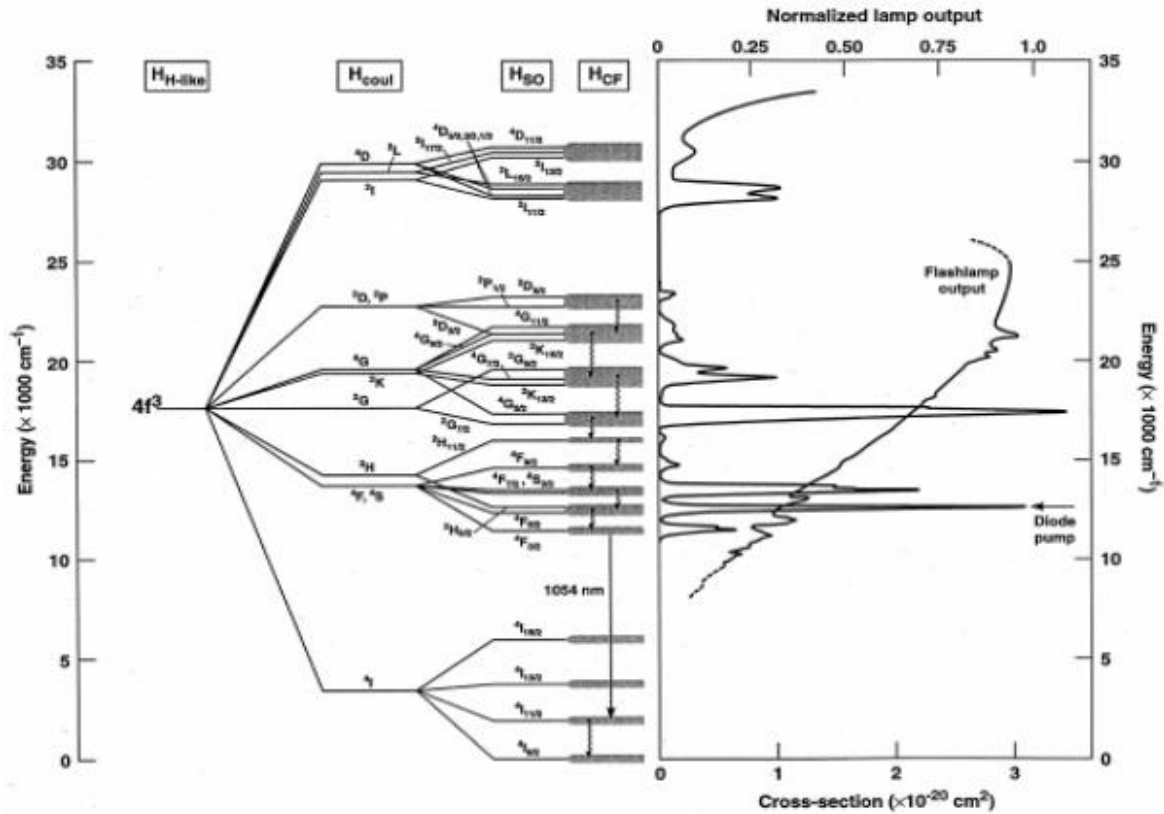
Fonte: Dieke; Crosswhite, 1993 [11].

2.1.3 Sistemas Dopados com Nd^{3+}

O primeiro laser de Nd foi desenvolvido em 1961 por L. F. Johnson *et. al.* [12], apenas um ano após a invenção do primeiro laser por Maiman [13], operando em regime de onda contínua (cw) à temperatura ambiente em uma matriz vítrea de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$. Com seu surgimento, vários estudos em diferentes tipos de amostras hospedeiras dopadas com Nd^{3+} foram desenvolvidos no intuito de observar suas propriedades espectroscópicas, visto que este íon apresentava boas perspectivas de ação laser. Certamente, desde então o Nd^{3+} passou a ser um dos íons TR mais estudados, estando entre os principais íons ativos para laser de estado sólido, e de fato é o que mais se observa ação laser em diversos tipos de matrizes hospedeiras [14]. Esta característica é atribuída ao seu sistema de níveis de energia que, quando inseridos em uma matriz vítrea ou cristalina, apresenta um sistema de apenas quatro níveis, o qual tem maior probabilidade de emissão laser quando comparado ao de três níveis, uma vez que sistemas de três níveis apresentam grande reabsorção de fótons emitidos entre o nível metaestável e o nível fundamental. Nos sistemas de quatro níveis esta ocorrência de reabsorção apresenta uma menor probabilidade devido à sua transição ocorrer entre um nível metaestável e outro intermediário.

As principais emissões lasers de sistemas dopados com Nd^{3+} são em torno de 900, 1060, 1340 e 1850 nm provenientes das transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente, e sua emissão laser principal é em torno de 1060 nm. Em sua forma de ionização trivalente o Nd apresenta configuração eletrônica $4f^3$, enquanto que seu átomo neutro possui configuração eletrônica $4f^4 6s^2$. Na Figura 2.2 apresentamos o diagrama de níveis de energia do Nd^{3+} , onde podem ser observados os desdobramentos da configuração $4f^3$ devido às interações Coulombiana (H_{Coul}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo cristalino (H_{CF}) [15].

Figura 2.2 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde temos indicado os desdobramentos da configuração $4f^3$ devido às interações Coulombiana (H_{Coul}), acoplamento spin-órbita (H_{SO}) e campo cristalino (H_{CF}). É apresentado também o espectro de emissão e absorção numa matriz vítrea de fosfato juntamente com a atuação do laser de diodo [15].



Fonte: J. H. Campbell; T. I. Suratwala, 2000 [15].

Devido sua principal emissão laser ser em torno de 1060 nm, somado ao fato de ter uma de sua principal absorção próximo do nível emissor, e esta ser ressonante com a emissão dos lasers comerciais de diodo, o Nd se tornou o mais importante íon TR utilizado em pesquisas científicas e aplicações industriais [16].

2.2 Mecanismos de Perdas no Nível Emissor

2.2.1 Transições Radiativas

Albert Einstein, estudando o processo de transição radiativa para interação do tipo dipolo elétrico, descreveu a probabilidade de emissão espontânea, ou taxa de emissão

espontânea, para uma transição radiativa entre o estado inicial a e final b , equacionando-a da seguinte forma:

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

Na Eq. (2.3) ν é a frequência da transição entre os estado a e b , que pode ser obtida por $\frac{E_a - E_b}{h}$, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, m e e são respectivamente a massa e a carga do elétron, n é o índice de refração, c é a velocidade da luz e $f(ab)$ é a força de oscilador, a qual é dada por:

$$f(ab) = \frac{1}{g_a} \sum_{a,b} \frac{8\pi^2 m \nu}{3h e^2} |(b|D|a)|^2, \quad (2.4)$$

onde D é o operador dipolo elétrico, g_a a degenerescência do estado inicial e h a constante de Planck.

A taxa de emissão espontânea pode ser escrita em termo do tempo de vida radiativo do estado metaestável (τ_r),

$$W_r = \frac{1}{\tau_r} = \sum_{ij} A_{ij}, \quad (2.5)$$

em que,

$$A_{ij} = \frac{8\pi c n^2 g_j}{\lambda_{ij}^4 \rho g_i} \int \alpha(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi c n^2 \sigma_{em}(\lambda)}{\lambda_{ij}^4 P(\lambda)}, \quad (2.6)$$

onde $\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção, λ_{ij} é o comprimento de onda correspondente ao máximo da absorção de uma dada transição i e j , ρ (íons/cm³) é a densidade de íons dopantes, g_i e g_j são respectivamente as degenerescências dos níveis inferior e superior, $P(\lambda)$ é a função do perfil de linha normalizada da fluorescência e $\sigma_{em}(\lambda)$ é a seção de choque de emissão do máximo da banda.

O tempo de vida radiativo do estado excitado, para uma transição do tipo dipolo elétrico permitida, pode variar para os íons TR de microssegundos até milissegundo (10^{-5} a 10^{-3} s). Esta variação é devido ao fato de que nem todas as transições entre o estado metaestável e o estado inferior, ou fundamental, ocorrem com emissão de fótons, podendo ocorrer de forma não radiativa e na presença dos processos de transferência de energia. Os principais mecanismos que contribuem para esta variação são: relaxação por multifônons, transferência de energia por relaxação cruzada ou migração de energia e conversão ascendente de energia.

2.2.2 Relaxação por Multifônons

O processo não radiativo por multifônons é um mecanismo de perda resultante da interação dos íons com os fônons da rede que consiste em transições eletrônicas que envolvem assistência de fônons. Em uma transição eletrônica assistida por fônons, o sistema pode criar fônons quando existir a necessidade de dissipar uma determinada quantidade de energia que estiver em excesso, ou absorver fônons da rede para suprir a falta de energia suficiente para que a transição possa ocorrer [17-20]. Este processo independe da concentração de íons e de impurezas presente na matriz [21]. Uma consequência de sua existência é a redução dos tempos de vida dos níveis emissores. A probabilidade de transição não radiativa por multifônons (W_{mf}) tem sido foco de vários estudos que mostraram uma dependência exponencial de W_{mf} com a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos na transição, denominada de lei do *gap*, onde W_{mf} pode ser obtida de forma empírica através da seguinte equação [15, 22-24]:

$$W_{mf} = W_0(\bar{n}(T) + 1)^g e^{-\alpha_{ef}\Delta E} . \quad (2.7)$$

onde W_0 e α_{ef} são parâmetros que dependem apenas da natureza da matriz, ΔE é a diferença de energia entre os níveis de energia envolvidos na transição e deve ser maior que a energia de um único fônon, g é o número de fônons exigidos no *gap* de energia da transição sendo dado por $g = \frac{\Delta E}{h\nu_f}$, e $\bar{n}(T)$ é o número de ocupação de Bose-Einstein para o modo de fônon efetivo que carrega uma dependência com a temperatura dada por,

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{(h\nu_f/kT)} - 1} , \quad (2.8)$$

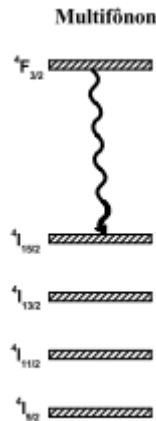
em que k é a constante de Boltzmann. Na Eq. (2.7) os parâmetros W_0 , α_{ef} e g podem ser obtidos experimentalmente.

Outra forma de se obter a taxa de relaxação por multifônons é através do tempo de vida total do nível metaestável usando a seguinte relação:

$$W_{mf} = \frac{1}{\tau} - W_r , \quad (2.9)$$

onde $W_r = \frac{1}{\tau_r}$, em que τ_r e τ são, respectivamente, os tempos de vida radiativo e total do nível metaestável na ausência de transferência de energia. Na Figura 2.3 ilustramos o processo de relaxação assistido por fônons em um íon de Nd^{3+} .

Figura 2.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de Nd^{3+} onde é apresentado o processo de perda de energia não radiativa assistida por fônons.



Fonte: C Jacinto, Tese, 2006 [7].

Para a maioria dos materiais dopados com íons de Nd^{3+} , a taxa de relaxação por multifônons é geralmente encontrada na ordem de centenas de Hz chegando a variar de 100 a 500 Hz, o que acaba dificultando sua medição direta na maioria desses materiais.

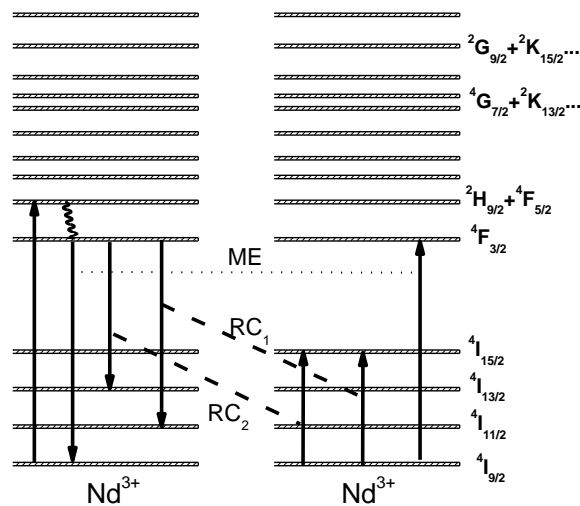
Migração de Energia e Relaxação Cruzada

Geralmente é observada uma redução do tempo de vida do nível laser emissor quando a concentração de íons dopantes na matriz aumenta. Esta diminuição é atribuída aos processos de transferência de energia não radiativos que provocam supressão (*quenching*) da luminescência, comportamento este denominado de *quenching devido à concentração* (ou simplesmente, *quenching de concentração*), pois estes processos são dependentes da concentração de íons. Portanto, *quenching* de concentração é caracterizado pela diminuição do tempo de vida do nível emissor, e conseqüentemente da eficiência quântica de fluorescência (η), com o aumento da concentração de íons dopantes de mesma natureza presentes na matriz.

Os principais processos de TE que ocasionam uma redução da eficiência quântica de fluorescência são os mecanismos de Relaxação Cruzada (RC) e Migração de Energia (ME), os quais dependem da distância entre os íons e conseqüentemente de sua concentração. Estes processos são ilustrados na Figura 2.4 onde são apresentadas suas ocorrências em um íon de Nd^{3+} . Na RC a energia de excitação, originada do sistema de bombeio e inicialmente

localizada em um íon, é parcialmente transferida para um íon vizinho deixando ambos em estados de menores energias de onde decaem rapidamente para seus respectivos estados fundamentais, ou seja, um íon no estado ${}^4F_{3/2}$ decai não radiativamente para o estado inferior (${}^4I_{13/2}$ ou/e ${}^4I_{11/2}$) transferindo estas energias para outro íon de sua vizinhança e promovendo-o para os níveis de energia ${}^4I_{13/2}$ e/ou ${}^4I_{15/2}$. Desses estados ambos os íons decaem não radiativamente para seus estados fundamentais [25]. Já na migração de energia, a energia de excitação inicialmente localizada em um íon é totalmente transferida para o íon vizinho de modo que ao final do processo há apenas uma trasladação da energia de um íon para o outro. Desta forma, o processo de ME por si só não provoca perdas de energias no nível laser emissor. No entanto, sua ocorrência contribui para o processo de RC, uma vez que permite a circulação de excitações para sítios com maior probabilidade dela ocorrer.

Figura 2.4 - Diagrama simplificado de níveis de energia para a cerâmica de Nd:YAG apresentando os processos de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} pelos mecanismos de RC e ME.



Fonte: Autor, 2011.

Os efeitos dos processos não radiativos sobre o tempo de vida de um determinado nível foram largamente estudados resultando em uma relação empírica que o relaciona com a concentração de íons. Stokowski *at. al.* [26] estudaram os processos de transferência de energia entre íons de Nd^{3+} e apresentaram uma equação que relaciona o tempo de vida do

nível de interesse com a concentração de íons. Outro modelo equivalente foi também encontrado por Miniscalco [27] utilizando medidas de tempo de vida em função da concentração de íons TR. Esta relação empírica, comumente usada para descrever o comportamento do tempo de vida em função da concentração em amostras vítreas e cristalinas, em que considera como principal mecanismo de TE a relaxação cruzada, é dada por [26-28]:

$$\tau_{exp} = \frac{\tau_0}{1 + \left(\frac{N_t}{Q}\right)^p}, \quad (2.10)$$

onde τ_{exp} é o tempo de vida experimental, τ_0 é o tempo de vida no limite de concentração zero, ou seja, é o tempo de vida na ausência de TE, Q é a concentração de *quenching* que é definida como a concentração de íons na qual o tempo de vida experimental se iguala a metade de τ_0 , $\tau(Q) = \frac{\tau_0}{2}$, e p é um parâmetro ajustável que, em princípio, está relacionado com a quantidade de íons interagindo, por exemplo, $p = 2$ é geralmente obtido em interação dipolo-dipolo.

Outra forma de analisar o *quenching* de concentração é através da eficiência quântica de fluorescência do nível em questão, uma vez que ela pode ser escrita como a razão entre os tempos de vida experimental e radiativo,

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}}. \quad (2.11)$$

Assim, podemos obter uma relação da eficiência quântica de fluorescência, η , de um determinado nível com a concentração de íons de Nd^{3+} , pela seguinte equação:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{N_t}{Q}\right)^p}, \quad (2.12)$$

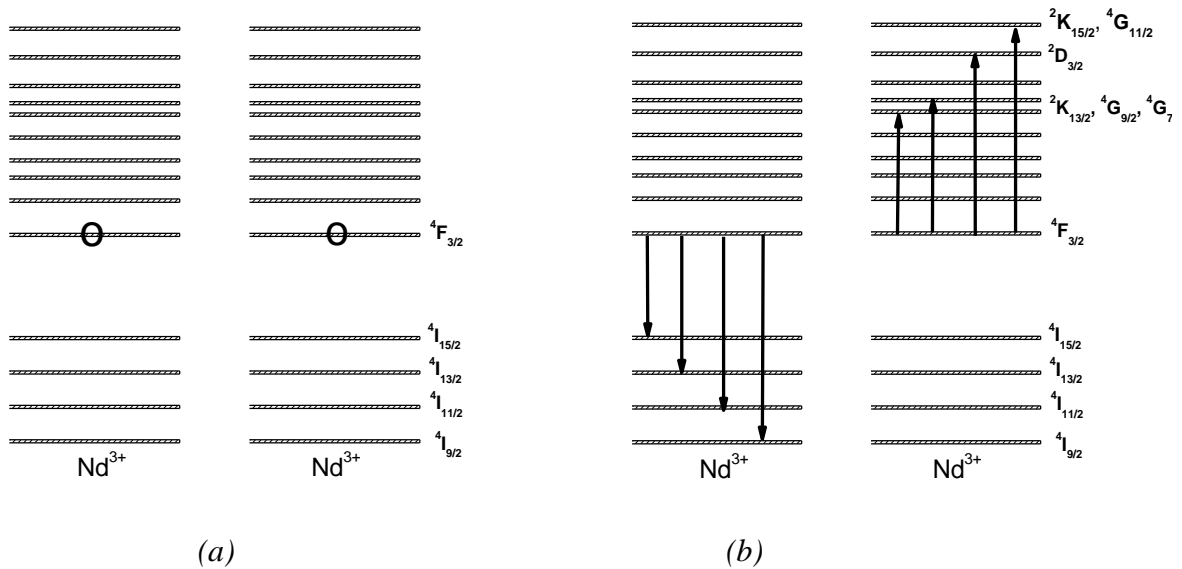
onde η_0 é a eficiência quântica de fluorescência na ausência dos processo de TE. Desta forma é possível obter a concentração de *quenching*, juntamente com os demais parâmetros encontrados na Eq. (2.12), analisando η em função da concentração de íons de Nd^{3+} .

2.2.3 Conversão Ascendente Auger

A conversão ascendente Auger (CAA), ou *upconversion Auger*, é um processo que envolve transferência de energia entre dois íons provocando perdas de energia no nível emissor e levando a considerável geração de calor. Este processo ocorre com a interação não radiativa de dois íons vizinhos inicialmente no estado excitado, onde a energia de excitação de um deles é transferida para o outro de modo que o íon que cede energia é então levado para seu estado metaestável inferior de onde decai rapidamente para seu estado fundamental. O íon que ganha energia é promovido à um estado excitado superior de onde decai rapidamente para o nível em que estava inicialmente. Ao final do processo temos apenas um único íon no estado excitado inicial, e uma quantidade de energia originada do sistema de bombeio convertida em calor.

Para o caso de um sistema dopado com Nd^{3+} temos dois íons inicialmente no estado $^4\text{F}_{3/2}$ onde um deles transfere energia para o outro promovendo-o para um dos estados acima do nível $^4\text{F}_{3/2}$, os quais podem ser $^4\text{G}_{7/2}$, $^2\text{K}_{13/2}$, $^4\text{G}_{3/2}$, $^2\text{D}_{3/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ ou $^2\text{K}_{15/2}$, de onde decai rapidamente por relaxação multifonônica para o estado metaestável inicial $^4\text{F}_{3/2}$. Já o íon que cede energia é levado para o nível $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e/ou $^4\text{I}_{9/2}$. Na Figura 2.5 apresentamos o diagrama simplificado de níveis de energia do Nd^{3+} mostrando o processo de CAA.

Figura 2.5 - Diagrama esquemático do processo de upconversion Auger em íons de Nd^{3+} . (a) Inicialmente dois íons de Nd^{3+} no estado ${}^4\text{F}_{3/2}$ interagem não radiativamente. (b) Após a transferência de energia um íon é levado para o estado inferior enquanto o outro é promovido para estados superiores de onde retorna para seu estado excitado inicial.



Fonte: Autor, 2011.

Como podemos ver, o processo de CAA está diretamente relacionado com a população do estado excitado. Uma vez que a população do estado excitado é diretamente proporcional a concentração de íons presentes na matriz hospedeira e da intensidade de excitação, este fenômeno se torna mais crítico no regime de altas concentrações e/ou altas potências de bombeio. Ou seja, quanto maior for a concentração e/ou a intensidade de bombeio mais pronunciado será o processo de *upconversion Auger*, bem como as perdas não radiativas e a geração de calor promovida por ele.

2.3 Transferência de Energia Entre íons de Nd^{3+}

Estudos sobre os processos de TE entre íons têm mostrado grande relevância destes mecanismos na caracterização de materiais, sendo de fundamental importância tanto para pesquisa básica quanto para pesquisa aplicada. Ao se almejar uma maior eficiência de ação laser de um material os mecanismos de TE devem ser levados em consideração, uma vez que, dependendo do material, sua ocorrência pode acarretar em uma diminuição da população do nível laser emissor ou do nível laser inferior. Desta forma, como a emissão laser é

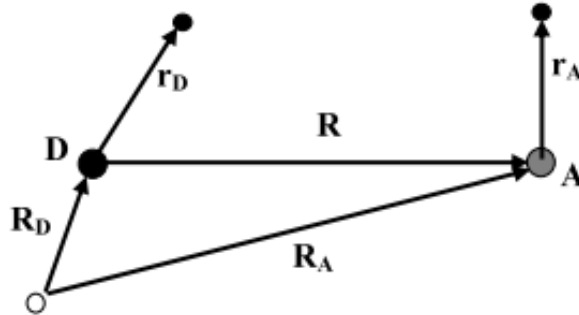
essencialmente influenciada pela existência de uma inversão de população entre os níveis laser emissor e inferior do sistema, apesar de existirem métodos em que se obtém ação laser sem a inversão de população, os mecanismos de TE entre íons podem favorecer a ação laser quando desocupa o nível laser inferior, ou provocar perdas em sua eficiência quando diminui a população do nível laser emissor [29].

2.3.1 TE não Radiativa Ressonante

Em 1948 Förster [30] propôs um modelo pioneiro para descrever a TE não radiativa ressonante entre íons para interação dipolo-dipolo elétrico por um único passo, também conhecido como TE *estática*. Posteriormente, em 1952 Dexter [31] estendeu a teoria de Förster para interações multipolares de mais altas ordens. Após isso a TE não radiativa estática passou a ser normalmente referida como um processo de Förster-Dexter (F-D).

Neste modelo a sensibilização de um íon dopante denominado doador (D), seguida da transferência de energia para um íon dopante chamado aceitador (A) em uma matriz hospedeira isolada, onde os íons D e A possam ser da mesma espécie ou não, é descrita assumindo que as concentrações de íons D e A são baixas o suficiente para que não haja formação de agregados ou pares de íons na matriz hospedeira. Um modelo simplificado é apresentado na Figura 2.6 onde são considerados apenas os íons D e A. No entanto, é importante salientar que para o cálculo da probabilidade de transferência de energia será feita uma média sobre a concentração total de íons presente no sistema. Consideremos que os íons isolados D e A estejam separados por uma distância R na matriz e cada um possua um elétron, conforme mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Representação de um sistema em que ocorre transferência de energia entre os íons doador (D) e aceitador (A), juntamente com seus respectivos elétrons e coordenadas relativas.



Fonte: C. Jacinto, Tese, 2006[7].

Podemos separar as funções de onda dos estados inicial e final do sistema em produtos de funções de onda do doador (D) e do aceitador (A) bem como as coordenadas dos elétrons em coordenadas dos núcleos [28, 32, 33]. Desta forma, temos,

$$\begin{aligned}\psi_i(r_D, r_A; R_D, R_A) &= \psi_D^*(r_D; R_D)\psi_A(r_A; R_A), \\ \psi_f(r_D, r_A; R_D, R_A) &= \psi_D(r_D; R_D)\psi_A^*(r_A; R_A),\end{aligned}\tag{2.13}$$

onde $\psi_{D,A}$ e $\psi_{D,A}^*$ são as funções de onda do D e A nos estados fundamental e excitado, respectivamente. Com base na regra de ouro de Fermi a taxa de TE é dada por [28, 34, 35]:

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | H_{DA} | \psi_i \rangle|^2 \rho(E_f) \delta(E_f - E_i).\tag{2.14}$$

Em que ψ_f e ψ_i são respectivamente as funções de onda dos estados final e inicial do sistema, as quais possuem energias E_f e E_i e a Delta de Dirac $\delta(E_f - E_i)$ garante a conservação da energia. O estado inicial corresponde à configuração na qual o íon doador encontra-se em seu estado excitado e o íon aceitador em seu estado fundamental. Já o estado final é aquele em que temos, após a transferência de energia, D em seu estado fundamental e

A promovido para o estado excitado. $\rho(E_f)$ é a densidade de estados finais, H_{DA} é o Hamiltoniano correspondente às interações Coulombianas entre as distribuições de cargas dos íons, sendo dado por [28, 35],

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon} \left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A - \vec{r}_D|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_A|} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_D|} + \frac{1}{|\vec{R}|} \right). \quad (2.15)$$

Sendo \vec{r}_A e \vec{r}_D as coordenadas dos elétrons de A e de D, respectivamente, e ε a constante dielétrica do meio. Os últimos termos da Eq. (2.15) não contribuem para a taxa de TE, uma vez que a interação Coulombiana entre os dois núcleos e entre os núcleos com os elétrons resulta em elementos de matrizes nulos devido à ortogonalidade das funções de onda. Desta forma, expandindo o primeiro termo da Eq. (2.15) em séries de potências de R , obtemos para segunda ordem o termo correspondente à interação dipolo-dipolo dado por:

$$H_{DA} = \frac{e^2}{\varepsilon R^3} [\vec{r}_D \cdot \vec{r}_A - 3(\hat{r}_D \cdot \hat{R})(\hat{r}_A \cdot \hat{R})]. \quad (2.16)$$

Fazendo a média sobre todos os estados iniciais e orientações de R na Eq. (2.14), obtém-se a probabilidade de transição,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{2\pi}{3\hbar\varepsilon^3 R^6} \int dE [|\langle E_A + \Delta E | r_A | E_A \rangle|^2 \rho(E_A + \Delta E) \cdot W_A(E_A)] \\ \cdot \int dE_D^* [|\langle E_D + \Delta E | r_D | E_D^* \rangle|^2 \rho(E_D^* + \Delta E) \cdot W_D(E_D^*)], \quad (2.17)$$

na qual o primeiro termo entre colchetes corresponde à absorção de um fóton com energia ΔE pelo aceitador (transferência não radiativa), e o segundo termo à emissão de um fóton com energia ΔE pelo doador. Na Eq. (2.17), $W_A(E_A)$ e $W_D(E_D^*)$ são as funções de normalização que levam em conta a não homogeneidade do meio, o qual é responsável pelo alargamento

das bandas de absorção e emissão, e $\rho(E_D^* - \Delta E)\rho(E_A^* - \Delta E) = \rho(E_f)$. Definindo as funções de linha de emissão e absorção normalizadas [$f(E)$], temos:

$$f_D(\Delta E) = \tau_D \int dE_D W_D(E_D) P_D(\Delta E), \quad (2.18)$$

$$f_A(\Delta E) = \frac{1}{Q_A} \int dE_A W_A(E_A) P_A(\Delta E). \quad (2.19)$$

Onde P_A e P_D são respectivamente as probabilidades de emissão e absorção de um fóton de energia ΔE pelo doador e pelo aceitador, τ_D é o tempo de vida de D na ausência de A, Q_A é a seção de choque eficaz de absorção de A [36]. Substituindo as Eqs. (2.18) e (2.19) em (2.17) obtém-se a probabilidade de transição em termos das funções de linhas de emissão e absorção,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A}{4\pi n^2 R^6 \tau_D} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^4} dE. \quad (2.20)$$

Outra forma de escrever a probabilidade de transição é reescrever a Eq. (2.20) em termos da seção de choque de emissão do doador da seguinte forma,

$$W_{DA}^{dd} = \frac{3\hbar c^2 Q_A Q_D}{4\pi n^2 R^6} \int \frac{f_D(\Delta E) f_A(\Delta E)}{E^2} dE. \quad (2.21)$$

Onde n é o índice de refração da matriz, R a distância entre o íon doador e aceitador, Q_A e Q_D são as seções eficazes de emissão e absorção definidas respectivamente como as áreas sobre as curvas de seção de choque de emissão de D e de absorção de A, e o sobrescrito $d-d$ indica interação dipolo-dipolo.

A seção de choque de absorção correspondente a uma dada transição pode ser facilmente obtida com base na Lei de Beer-Lambert, onde o decréscimo da intensidade dos

fótons, I , ao atravessar um meio de espessura L é descrito por $\frac{dI}{dL} = -\alpha_{abs}I$, cuja solução para uma frequência específica é dada por $I(L) = I(0)e^{(-\alpha_{abs}L)}$, onde α_{abs} (cm^{-1}) é o coeficiente de absorção.

Com a absorvância A , definida como $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$, a qual pode ser relacionada com o coeficiente de absorção por $\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{2,303}{L}A(\lambda)$, podemos obter a seção de choque para uma dada transição relacionando-a com o espectro de absorção através da relação,

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}(\lambda)}{N_t}, \quad (2.22)$$

onde N_t é a concentração total de íons.

Uma maneira de se obter a seção de choque de emissão para uma determinada transição eletrônica $i-j$ é através da expressão de Fouchtbauer-Lundenburg [37] que relaciona o tempo de vida do nível laser emissor em questão e a razão de ramificação para a transição eletrônica $j-i$ com a seção de choque de emissão que se deseja obter, através da seguinte equação,

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \int \nu^2 \sigma_{em}^{j-i}(\nu) d\nu. \quad (2.23)$$

Onde τ é o tempo de vida experimental do nível emissor, n é o índice de refração da amostra, c a velocidade da luz, ν a frequência do fóton em s^{-1} e $\sigma_{em}^{j-i}(\nu)$ a seção de choque de emissão em cm^2 . Com a finalidade de calibração do aparato experimental utilizado na medida de fotoluminescência, multiplicamos o numerador e o denominador da Eq. (2.23) por γ de modo que o espectro de emissão obtido pelo aparato experimental seja dado por $I_{em}^{j-i}(\nu) = \gamma \sigma_{em}^{j-i}(\nu)$, onde $I_{em}^{j-i}(\nu)$ é sua intensidade para uma determinada frequência. Dessa forma temos:

$$\beta_{j-i} \frac{1}{\tau} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{1}{\gamma} \int v^2 \gamma \sigma_E^{j-i}(v) dv.$$

(2.24)

e, portanto, γ pode ser encontrado pela seguinte expressão:

$$\gamma = \frac{8\pi n^2}{c^2 \beta_{j-i}} \int v^2 I_{em}^{j-i}(v) dv.$$

(2.25)

Por fim, uma vez conhecendo o parâmetro γ que proporciona a calibração do espectro de luminescência, podemos obter a seção de choque de emissão para uma dada transição $i-j$ através da seguinte equação:

$$\sigma_{em}^{j-i}(v) = \frac{I_{em}^{j-i}(v)}{\gamma}.$$

(2.26)

Existem vários métodos propostos na literatura para se obter a seção de choque de emissão. Um deles é o bastante conhecido método de McCumber [38] que, conforme mostrado por Miniscalco e Quimby [37], é equivalente ao método de Fouchtbauer-Lundenburg. Outro método também baseado na equação de Fouchtbauer-Lundenburg para se obter a seção de choque de emissão é dado pela expressão:

$$\sigma_{em}^{j-i}(\lambda) = \frac{\beta_{j-i} \lambda^5}{8\pi n^2 c \tau_r} \frac{I_{em}^{j-i}(\lambda)}{\int \lambda I_{em}^{j-i}(\lambda) d\lambda}.$$

(2.27)

Para fim de comparação, utilizaremos em nosso trabalho as Eqs. (2.26) e (2.27) para obter o espectro de seção de choque de emissão.

Para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, são definidos dois parâmetros microscópicos: O micro-parâmetro de transferência de energia entre íons doadores e entre íons doador-aceitador, C_{DD} e C_{DA} ; e o raio crítico de interação R_c que é a distância na qual a probabilidade de transferência de energia é igual à probabilidade de decaimento radiativo do doador. Estes parâmetros são dados por:

$$C_{DD} = W_{DD}^{dd} R^6, C_{DA} = W_{DA}^{dd} R^6 \quad (2.28)$$

e

$$R_c = (C_{DA} \tau_r^D)^{\frac{1}{6}}. \quad (2.29)$$

Onde a distância média R entre os íons pode ser relacionando com a concentração N de íons, considerando o volume médio ocupado por um íon na matriz como aquele de uma esfera cujo raio é igual a distancia média até o íon mais próximo, sendo estimada aproximadamente por $R = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{\frac{1}{3}}$ [39].

Uma forma bastante usada na literatura para se obter os micro-parâmetros de TE entre íons doador-doador, C_{DD} , e doador-aceitador, C_{DA} , é através da seguinte equação,

$$C_{DX} = \frac{R_{DX}^6}{\tau_r^D} = \frac{3c}{8\pi^4 n^2} \int \sigma_D^{em}(\lambda) \sigma_X^{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (2.30)$$

em que são obtidos calculando-se a área sob a sobreposição espectral da seção de choque de emissão do doador σ_D^{em} e seção de choque de absorção do aceitador σ_A^{abs} . Uma observação importante é que as Eqs. (2.28) e (2.30) são validas apenas para interações do tipo dipolo-

dipolo elétrico, uma vez que as mesmas foram obtidas utilizando apenas o primeiro termo da Eq. (2.15).

2.3.2 Modelo de Kushida para TE por Interação Multipolar

As equações apresentadas na subseção anterior para o cálculo dos parâmetros microscópicos de TE, C_{DA} e C_{DD} , são válidas apenas para transições devido às interações do tipo dipolo-dipolo elétrico ($d-d$). Apesar deste tipo de interação ser bastante observado em grande parte dos íons TR, é conhecido na literatura que para íons TR trivalentes quando pelo menos uma das transições envolvida na TE for permitida por quadrupolo elétrico, a TE por dipolo-quadrupolo elétrico ($d-q$) e quadrupolo-quadrupolo elétrico ($q-q$) é bastante provável [33, 40]. Para as transições de mais alta ordem os micro-parâmetros de TE, C_{DA} e C_{DD} , podem ser encontrados de forma análoga à apresentada anteriormente. No entanto, torna-se necessário a obtenção da seção de choque de absorção e de emissão somente por quadrupolo elétrico, fazendo com que o modelo de Dexter apresente dificuldades para cálculos de ordens superiores à $d-d$.

Para evitar esta dificuldade Kushida [41] propôs um método alternativo para os cálculos dessas probabilidades, onde os parâmetros microscópicos, C_{DA} e C_{DD} , podem ser obtidos para diferentes ordens de interações a partir dos parâmetros de intensidades Ω_λ de Judd-Ofelt [9, 10]. Neste modelo Kushida obteve as seguintes equações para as interações $d-d$, $d-q$ e $q-q$:

$$C_{DA}^{dd} = \left(\frac{2}{3}\right) \frac{2\pi e^4}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D | U^{(\lambda)} | J_D \rangle^2 \right] \left[\sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{A\lambda} \langle J_A | U^{(\lambda)} | J_A \rangle^2 \right] S, \quad (2.34)$$

$$C_{DA}^{dq} = \frac{2\pi e^4 \langle 4f | r_A^2 | 4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \langle f | C^2 | f \rangle^2 \langle J_A | U^{(\lambda)} | J_A \rangle^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{D\lambda} \langle J_D | U^{(\lambda)} | J_D \rangle^2 S, \quad (2.35)$$

$$C_{DA}^{qq} = \left(\frac{14}{5}\right) \frac{2\pi e^4 \langle 4f|r_A^2|4f \rangle^2 \langle 4f|r_D^2|4f \rangle^2}{\hbar(2J_D + 1)(2J_A + 1)} \langle f|C^2|f \rangle^2 \langle J_D|U_D^{(2)}|J_D \rangle^2 \langle J_A|U_A^{(2)}|J_A \rangle^2 S. \quad (2.36)$$

Onde J_A e J_D são os momentos orbital total do nível inicial dos íons A e D, respectivamente. $\Omega_{D\lambda}$ são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt correspondentes ao íon doado, $\langle |U^{(\lambda)}| \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos das transições envolvidas, $\langle 4f|r_D^2|4f \rangle^2$ é a integral radial dos íons doador e $\langle f|C^2|f \rangle = \sqrt{1.87}$ [42]. $S = \int \frac{f_D(\Delta E)f_A}{E^2} dE$ é a integral de superposição entre a emissão do íon doador e absorção do íon aceitador.

2.3.3 TE com Muitos Passos

O modelo de Förster-Dexter e o modelo de Kushida são válidos somente para o caso em que a transferência de energia entre íons doador-doador for muito menor que a TE entre íons doador-aceitador, ou seja, quando os processos de migração são desprezíveis quando comparados com a TE entre D-A ($C_{DD} \ll C_{DA}$). Para a situação em que a TE entre íons D-D torna-se comparável à TE D-A, onde os processos de migração não podem ser mais desprezados, temos o modelo de Yokota-Tanimoto [43, 44] e o modelo de Burstein [45] que são aplicados em condições específicas.

O modelo de Burstein descreve a ME por um mecanismo discreto de saltos, onde considera que a energia de excitação pula de um íon D para outro até interagir com um íon A, sendo válido quando a TE D-D é dominante ($C_{DD} > C_{DA}$). Burstein obteve para a taxa de TE a seguinte equação [28]:

$$W_{mig}^B = \pi \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{5}{2}} \sqrt{C_{DA}C_{DD}} N_D N_A, \quad (2.37)$$

onde N_D e N_A são as concentrações de íons doadores e aceitadores, respectivamente.

Já no modelo de Yokota-Tanimoto [43, 44] a migração de energia é descrita por um processo de difusão da excitação entre íons doadores, e é válido para o caso em que as

interações doador-aceitador são dominantes ($C_{DD} < C_{DA}$). Neste modelo, a expressão da taxa de TE é dada por [28]:

$$W_{mig}^{Y-T} = 0,676 \times \left(\frac{8\pi^2}{3}\right)^4 \sqrt[4]{2C_{DA}(C_{DD})^3} N_D N_A. \quad (2.38)$$

Dependendo da comparação dos micro-parâmetros de TE, um sistema pode se melhor ajustado por um dos modelos que melhor descreve a migração de energia.

2.3.4 Modelo de TE Via Decaimento da Luminescência

A análise da evolução temporal do sinal de luminescência tem se tornado uma ferramenta importante no estudo dos processos de transferência de energia. No entanto, como foi mostrado na subseção anterior, a TE pode ocorrer por processos estáticos (F-D) ou dinâmicos (Y-T ou B), o que acaba gerando uma grande dificuldade em separar esses dois fenômenos nos resultados experimentais. Neste sentido, vários estudos têm sido feitos no intuito de melhor descrever a dependência temporal da luminescência. Uma descrição desta dependência temporal bastante usada na literatura é através da seguinte equação [21]:

$$I_F(t) = I_F(0) e^{[-(W_{rad} + W_{mf})t - W_{mig}^X t - \delta^{F-D} \sqrt{t}]}, \quad (2.39)$$

onde W_{rad} e W_{mf} são as taxas de decaimento radiativo e multifonônico, que são intrínsecas do material e não carregam dependência com a concentração de íons, respectivamente. W_{mig}^X é a taxa de TE na presença de ME, descrita pelas Eqs. (2.37) ou (2.38), onde X é relacionado ao modelo de Y-T ou B. $e^{(\delta^{F-D} \sqrt{t})}$ é a função de decaimento segundo o modelo de Förster-Dexter, onde δ^{F-D} é dado por [21]:

$$\delta^{F-D} = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{DA}} N_A. \quad (2.40)$$

Na Eq. (2.39), os termos que W_{mig}^X e δ^{F-D} são dependentes da concentração de íons que leva uma forte dependência da luminescência com os parâmetros microscópicos de TE C_{DD} e C_{DA} , e por sua vez, um comportamento não-exponencial do decaimento da luminescência para tempos muito curtos. Este comportamento não-exponencial acaba dificultando a determinação do tempo de vida do nível emissor e é atribuído à variação da probabilidade de transição de sítio para sítio na matriz hospedeira. Diante desta dificuldade, alguns autores separam o sinal transiente em três decaimentos: O primeiro decaimento (e^{-1}); O segundo decaimento (e^{-1} para e^{-2}) e o terceiro decaimento (e^{-2} para e^{-3}). Assim, é feita uma média desses tempos para então obter um tempo de vida médio [23]. Outra forma de se obter o tempo de vida é definindo um tempo de vida efetivo através do qual temos uma estimativa do tempo de vida do nível calculando-se a área sob a curva temporal do sinal de luminescência da seguinte forma,

$$\tau_{ef} = \frac{\int_0^{\infty} I_F(t) dt}{I_F(0)}. \quad (2.41)$$

Com o tempo de vida efetivo (experimental) podemos obter a eficiência quântica de fluorescência para um determinado nível emissor, definida pela Eq. (2.11), em função dos micro-parâmetros de TE e da concentração total de íons dopantes na matriz a partir das Eqs. (2.39) e (2.41) da seguinte forma:

$$\eta(C_{DD}, C_{DA}, N_t) = \frac{\int_0^{\infty} I_F(t) dt}{\int_0^{\infty} I_F(0) e^{(-W_{rad}t)} dt} = \frac{F(x)}{\eta_0^{-1} + n^2}. \quad (2.42)$$

Onde,

$$F(x) = \{1 - \sqrt{\pi} \cdot x \cdot e^{x^2} [1 - erf(x)]\} \quad (2.43)$$

e,

$$x^2 = \frac{(\delta^{F-D})^2}{4W_{exp}} = \sqrt{\frac{3 C_{DA}}{2\pi C_{DD}} \frac{n^2}{(\eta_0^{-1} + n^2)}}.$$

(2.44)

Na Eq. (2.42) $\eta_0 = \frac{W_{rad}}{(W_{rad} + W_{mf})}$ é a eficiência quântica de fluorescência na ausência de *quenching*, ou seja, no limite de concentração zero, n é uma concentração normalizada dada por $n = \frac{N_t}{N_c}$, onde N_t é a concentração total de íons e N_c é a concentração crítica definida pela condição de $W_{mig}^B(N_c) = A_{rad}$ que pode ser calculado pela expressão, $N_c = \left[\frac{W_{rad}^2}{\pi^2 (2\pi/3)^5 C_{DD} C_{DA}} \right]^{\frac{1}{4}}$ onde é considerado $N_D = N_A = N_t$. Foi utilizado o modelo de Burstein para a taxa de TE por migração de energia, Eq. (2.37), devido ao fato de que para *queching* por *down-conversion* é normalmente encontrado $C_{DD} > C_{DA}$. Nas Eqs. (2.43) e (2.44), $W_{exp} = W_{rad} + W_{mf} + W_{mig}^X$ é a parte exponencial do decaimento, $erf(x)$ é a função erro e x é uma quantidade que relaciona a razão entre a parte exponencial e não-exponencial do decaimento da Eq. (2.39).

REFERÊNCIAS

- [1] Moeler, T., The Chemistry of the Lanthanides. Reinhold Publ. Corp., New York, 1963.
- [2] Chen, D., Xia, J., Peng, M., Yang, L., Meng, X., Da, N., Qiu, J., Zhu, C., Fluorescence properties and laser demonstrations of Nd-doped high silica glasses prepared by sintering nanoporous glass. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**: p. 1226-1229.
- [3] Abrão, A., em: Química e Tecnologia das Terras-Raras. Série Tecnologia Mineral 66, CETEM/ CNPq, 1994.
- [4] Hüfner, S., Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds. 1978, New York: Academic Press.

- [5] P. Urquhart, IEE Proc. J. Optoelect. 133 (1988) 385.
- [6] B. G. Wybourne, em: Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publ., New York: Wiley and Sons, Int., 1965.
- [7] Jacinto, C., Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [8] Vermelho, M.V.D., Tese de Doutorado: A Study on the Feasibility of a Silica-on-Silicon Blue Upconversion Laser Fabricated by Flame Hydrolysis Deposition, in Faculty of Engineering. 1999, University of Glasgow: Glasgow. p. 208.
- [9] Judd, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. Physical Review, 1962. **127**(3).
- [10] Ofelt, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. Journal of Chemical Physics, 1962. **37**(3).
- [11] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt. 2 (1993) 675.
- [12] L. F. Johnson and K. Nassau, Infrared Fluorescence and Stimulated Emission of Nd³⁺ in CaWO₄, Proc. I.R.E. 49, 1704 (1961).
- [13] Maiman, T.H., Stimulated Optical Emission in Ruby. Journal of the Optical Society of America, 1960. **50**(11): p. 1134-1134.
- [14] Digonnet, M.J.F., Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers. 2 ed., New York, Marcel Dekker, (2001).
- [15] J. H. Campbell and T. I. Suratwala, J. Non-Cryst. Solids 263 (2000) 318.
- [16] Moncorge, R., et al., Nd doped crystals for medical laser applications. Optical Materials, 1997. **8**(1-2): p. 109-119.
- [17] Auzel, F. and Y.H. Chen, Multiphonon Side-Band Excitation in Rare-Earth-Doped Fibers and Background Loss Limits. Journal of Luminescence, 1994. **60-1**: p. 101-103.
- [18] Auzel, F., in Advances in nonradiative processes in solids. New York, 1991.
- [19] Auzel, F., Multiphonon absorption and photon avalanche criterion in erbium doped materials. Acta Physica Polonica A, 1996. **90**(1): p. 7-19.
- [20] Basiev, T.T., et al., Multiphonon relaxation of the energy of electronic excitation in optical crystals doped with rare-earth ions. Laser Physics, 1997. **7**(6): p. 1139-1152.
- [21] Caird, J.A., A.J. Ramponi, and P.R. Staver, Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses. Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics, 1991. **8**(7): p. 1391-1403.

- [22] Binnemans, K. and C. Gorller-Walrand, Are the Judd-Ofelt intensity parameters sensitive enough to reflect small compositional changes in lanthanide-doped glasses? *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1998. **10**(10): p. L167-L170.
- [23] Stokowski, S.E., *Laser glass: an engineered material*. 1987: Lawrence Livermore National Laboratory, Report UCRL-96331, p. 47.
- [24] Riseberg, L.A. and H.W. Moos, Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. *Physical Review*, 1968. **174**(2).
- [25] de Camargo, A.S.S., et al., Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(5).
- [26] Stokowski, S.E., *Glass Lasers*, in *Handbook of Laser Science and Technology*, M.J. Weber, Editor. 1982, CRC: Boca Raton, FL. p. 215.
- [27] Miniscalco, W.J., 1993. Stanford University Press, Stanford, in *Rare Earth Doped Fiber Laser and Amplifiers* (M. J. F. Digonnet, ed): p. 19.
- [28] Powell, R.C., *Physics of Solid-State Laser Materials*. 1998, New York: Springer.
- [29] A. I. Artemiev, M.V.F., Y. V. Rostovtsev, G Kurizki, M. O. Scully, Free-electron laser without inversion: gain optimization and implementation scheme. *Phys. Rev. Lett*, 2000. **85**(21): p. 4513.
- [30] Forster, T., *Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz. *Annalen Der Physik*, 1948. **2**(1-2): p. 55-75.
- [31] Dexter, D.L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**(5): p. 836-850.
- [32] de Camargo, A.S.S., Tese de Doutorado: Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺, in IFSC. 2003, IFSC/USP: São Carlos-SP.
- [33] de Sousa, D.F., Tese de Doutorado: Estudo espectroscópico de vidros fluoretos e óxidos dopados com Er³⁺:Yb³⁺ e Tm³⁺:Ho³⁺, in IFSC. 2000, IFSC/USP: São Carlos-SP.
- [34] Svelto, O., *Principles of Lasers*. fourth ed. 1998, New York: Springer.
- [35] Sakurai, J.J., *Modern Quantum Mechanics*. 1994, New York: Addison-Wesley.
- [36] Di Bartolo, B., em: *Energy Transfer Processes in Condensed Matter*, Nat ASI series. Series b, Physics, Vol. 114 Ed Plenum, 1984.
- [37] Miniscalco, W.J. and R.S. Quimby, General Procedure for the Analysis of Er³⁺ Cross-Sections. *Optics Letters*, 1991. **16**(4): p. 258-260.

- [38] Mccumber, D.E., Einstein Relations Connecting Broadband Emission + Absorption Spectra. *Physical Review a-General Physics*, 1964. **136**(4A).
- [39] Jorgensen, C.K. and B.R. Judd, Hypersensitive Pseudoquadrupole Transitions in Lanthanides. *Molecular Physics*, 1964. **8**(3).
- [40] Tonooka, K., et al., Role of the Dipole Quadrupole Interaction in Fluorescence of Re Glasses Estimated by Monte-Carlo Simulation. *Journal of Luminescence*, 1994. **60-1**: p. 864-866.
- [41] Kushida, T., Energy-Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials .1. Transition Probability Calculation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1973. **34**(5): p. 1318-1326.
- [42] Rajnak, K., Approximate Excited Eigenfunctions for Pr³⁺ and Tm³⁺. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **37**(10).
- [43] Yokota, M. and O. Tanimoto, Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1967. **22**(3).
- [44] Martin, I.R., et al., Energy transfer with migration. Generalization of the Yokota-Tanimoto model for any kind of multipole interaction. *Journal of Chemical Physics*, 1999. **111**(3): p. 1191-1194.
- [45] Burshtein, A.I., *Sov. Phys. JETP*, 1983. **57**: p. 1165.

3 ESPECTROSCOPIA DE LENTE TÉRMICA (LT)

Neste capítulo apresentaremos a espectroscopia de Lente Térmica (LT), que foi a principal técnica utilizada em nosso trabalho. Portanto, faremos uma abordagem teórica do efeito térmico na qual esta técnica se baseia. Além da técnica de LT são brevemente apresentadas algumas propriedades das amostras estudadas.

3.1 Espectroscopia de Lente Térmica

3.1.1 Efeito Térmico

O efeito de lente térmica (LT) foi descoberto em 1963 no laboratório da Bell Telephone por Gordon *et. al* [1] quando estudavam os espectros Raman de líquidos inseridos dentro da cavidade de um laser de HeNe. Dentre os pesquisadores estavam dois brasileiros, Sérgio P. S. Porto e Rogério C. Cerqueira Leite [1, 2]. Eles observaram que quando o laser passava pela amostra (líquida) inserida na cavidade, havia uma mudança no seu diâmetro de tal forma que ao atravessar a amostra o feixe possuía diâmetro maior do que antes de interagir com a mesma. Com isso foi sugerida a hipótese de se tratar de um fenômeno térmico que provocava uma espécie de lente induzida divergindo o feixe, sendo assim chamado de *Lente Térmica*.

O efeito de LT é gerado pela deposição de calor na amostra devido à absorção da luz laser. Quando o laser é absorvido pela amostra, parte de sua energia é convertida em calor pelos processos de decaimentos não radiativos, ocasionando um aquecimento local que provoca uma mudança no índice de refração. Esta mudança no índice de refração faz com que a frente de onda do feixe se curve gerando uma diferença de fase, agindo assim como uma lente induzida que poderá ser, a depender do material, convergente ou divergente. Para o caso de um feixe de perfil Gaussiano ou parabólico, tem-se uma geração de calor de maior intensidade no centro do feixe do que em suas bordas. Desta forma, devido à difusão de calor radial, a variação de temperatura, $\Delta T(r, t)$, no centro do feixe é maior do que em suas extremidades, gerando assim um gradiente de temperatura que segue o perfil do laser incidente. Por sua vez, esta variação de temperatura gera uma variação térmica no índice de refração, de perfil similar a $\Delta T(r, t)$, que em líquidos é dada por:

$$\Delta n_T(r, t) = \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (3.1)$$

onde dn/dT é o coeficiente termo-óptico do índice de refração que, para valores positivos tem-se a formação de LT convergente e para valores negativo a LT é divergente. Em sólidos, o efeito de LT é experimentado pela variação do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , que além da contribuição de dn/dT é levado em consideração a dilatação da amostra e o *stress* térmico. Considerando a geometria de disco fino, em que o diâmetro da amostra é muito maior que sua espessura, ds/dT é dada por [1, 3, 4]:

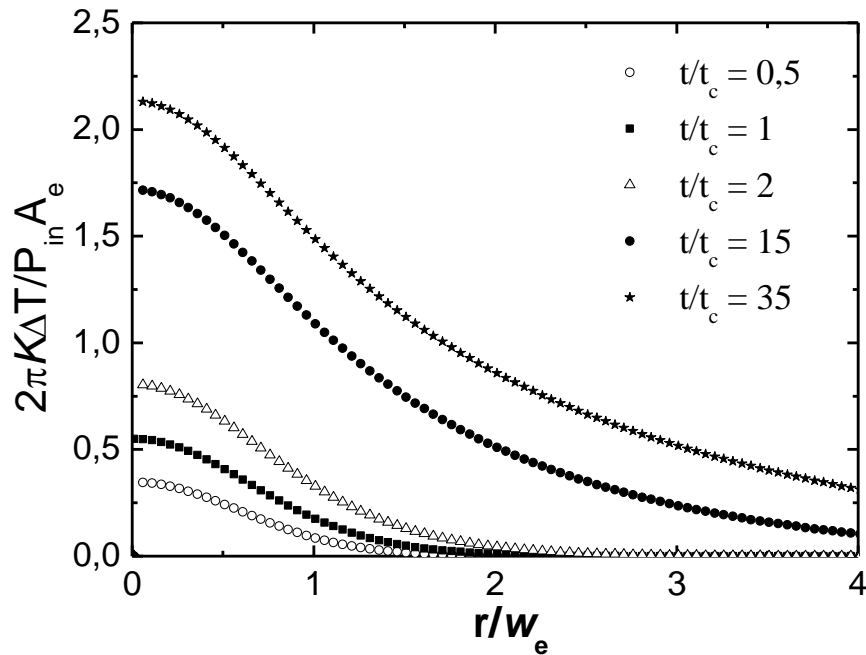
$$\left. \frac{ds}{dT} \right|_{LT} = \frac{dn}{dT} + \alpha(n_0 - 1)(1 + \nu) + \frac{n_0^3}{4} Y \alpha (q_{\parallel} + q_{\perp}), \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente linear de expansão térmica, n_0 o índice de refração, ν é a razão de Poisson, Y o módulo de Young, q_{\parallel} e q_{\perp} são os coeficientes de *stress* óptico para as orientações paralela e perpendicular em relação à orientação da polarização do feixe incidente. Nesta Eq. (3.2) o segundo termo representa a curvatura das faces da amostra provocada pelo maior aquecimento no centro do feixe em relação às extremidades, fazendo com que o material se expande mais no centro que nas bordas. Esta diferença de expansão na amostra gera uma tensão entre as regiões expandidas provocando *stress* térmico, representado pelo terceiro termo da Eq. (3.2).

Na Figura 3.1 é apresentado o perfil de temperatura gerado por um feixe Gaussiano, onde K é a condutividade térmica, P_{in} a potência de excitação, w_e o raio mínimo do feixe de excitação na amostra, A_e é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do feixe de excitação e t_c é o tempo característico de formação da LT. Como podemos ver nesta figura, e conforme foi dito anteriormente, para esse tipo de bombeio a variação de temperatura no centro do feixe é maior que nas extremidades da área bombeada, ou seja, em $r/w_e = 0$ $\Delta T(r, t)$ possui valor máximo (r é raio da região iluminada da amostra). Outra observação importante é que o calor gerado aumenta com o tempo tendendo a um estado estacionário para

$t \gg t_c$ devido à difusão térmica. Geralmente, este tempo característico de formação da LT é em torno de milissegundos.

Figura 3.1 - Distribuição de temperatura $\Delta T(r)$ da LT em função do raio do feixe, r , para várias frações de tempo, t/t_c onde t_c é a constante de tempo característica da formação da LT [7].



Fonte: C. Jacinto, Tese, 2006[7].

Quando a taxa de deposição de calor se iguala a taxa de resfriamento ($t \gg t_c$) o sinal de LT alcança o regime estacionário. Desta forma, o efeito térmico está essencialmente relacionado com o tempo de termalização do material, que depende de parâmetros térmicos como difusividade térmica (D), condutividade térmica (K) e calor específico (c_p), e estes por sua vez são bastante dependentes das variáveis microscópicas e composicionais, bem como das condições térmicas de fabricação do material.

Em resumo, a técnica de LT oferece a possibilidade de determinar as propriedades termo-ópticas de um determinado material, tais como: condutividade térmica (K); difusividade térmica (D); coeficiente de variação do caminho ótico com a temperatura (ds/dT); coeficiente de absorção ótica (A_e); e para o caso de amostras que luminescem, a

eficiência quântica de fluorescência (η). O coeficiente de variação do caminho ótico com a temperatura, ds/dT , descreve a distorção induzida pela geração de calor em um feixe laser quando este passa pelo meio. Já a eficiência quântica de fluorescência, descreve o quanto de energia do feixe incidente no material está sendo emitida em forma de luz, sendo uma das propriedades ótica mais significante em materiais luminescentes.

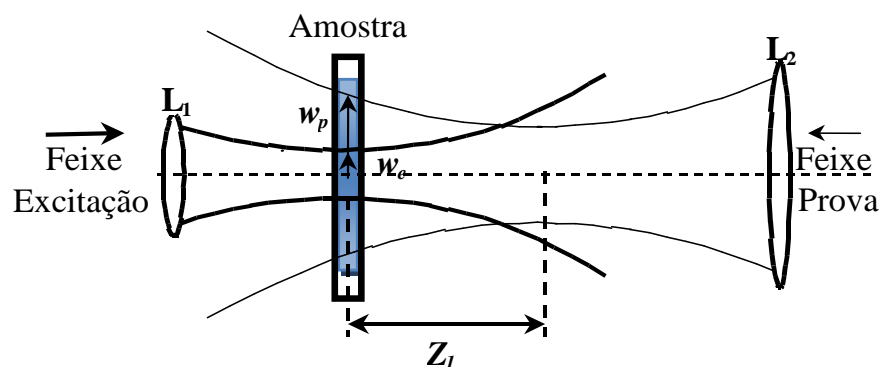
3.1.2 Modelo Teórico de Lente Térmica

Com a descoberta do efeito de lente térmica por Gordon *et al.* [1], vários modelos teóricos para quantificar a formação de LT foram propostos. Na década de 70 Hu e Whinnery [3] obtiveram uma expressão para a variação da intensidade no campo distante de um feixe Gaussiano após interagir com um meio com a formação de LT. Diferente do modelo de Gordon *et al.*, eles realizaram o experimento de LT fora da cavidade laser, mostrando que, do ponto de vista teórico, os resultados obtidos fora da cavidade laser seriam mais simples de serem reproduzidos e analisados. Tanto o modelo proposto por Gordon *et al.* [1] quanto o apresentado por Hu e Whinnery [3] são embasados na aproximação de que o índice de refração induzido na amostra pela formação da LT possui um perfil parabólico, assim como a variação de temperatura, podendo desta forma considerar a LT como uma lente fina e ideal sem nenhuma aberração. Devido a esta aproximação estes modelos foram denominados de “*modelo parabólico*”. No entanto, apesar de descrever bem qualitativamente as características da LT, eles apresentavam algumas limitações uma vez que não previam os anéis de interferência que podem ser observados durante o experimento de LT.

Posteriormente, na década de 80, Sheldon *et al.* [4] propôs um modelo baseado na integral de difração de Fresnel-Kirchhoff para calcular o perfil do laser no campo distante, considerando a LT formada na amostra como sendo de natureza aberrante, no lugar de considerar o perfil da frente de onda induzido pela LT como parabólica. Com isso este modelo se tornou conhecido como “*modelo aberrante*”. No modelo de Sheldon *et al.* [4], eles consideram que ao atravessar a amostra o campo elétrico do feixe pode ser tratado como se sofresse difração. Assim, o modelo aberrante descreve muito bem o sinal de LT no detector e descreve os anéis de interferência induzidos durante a formação de lente térmica. Baseado no modelo de Sheldon *et al.*, Shen *et al.* [5] propôs, em 1992, um modelo quantitativo para um arranjo experimental que otimizava a sensibilidade da técnica de LT. Eles observaram que, para um arranjo experimental com dois feixes, o sinal de LT no detector crescia com o

aumento do raio do laser de prova em relação ao raio do laser de excitação na amostra [6]. Neste modelo a LT é gerada por um feixe de excitação e seu efeito é sentido por um feixe de prova que possui um raio maior e menor potência que o feixe de excitação. Como o feixe de prova também pode contribuir para a formação da LT, mesmo que em menor intensidade, é normalmente usado um feixe de prova em um comprimento de onda fora da banda de absorção da amostra, minimizando assim sua interferência nos dados obtidos. Desta forma, medindo-se a variação da intensidade do centro do feixe de prova no campo distante, é possível obter as propriedades termo-ópticas do material. Na Figura 3.2, apresentamos a configuração dos feixes de excitação e prova para o modo descasado. Este modelo é atualmente o mais utilizado e será empregado em nosso trabalho.

Figura 3.2 - Configuração dos feixes de excitação e prova para o experimento de LT com dois feixes no modo descasado. L_1 e L_2 são as lentes convergentes, w_e e w_p são, respectivamente, os raios dos feixes de excitação e prova na posição da amostra e Z_1 a distância entre a amostra e a cintura do feixe de prova.



Fonte: Autor, 2011.

O desenvolvimento teórico do modelo aberrante apresentado por Shen *et al.* segue os seguintes passos básicos:

- Determina-se a variação da temperatura na amostra, $\Delta T(r, t)$, induzida pelo laser de excitação, por meio da equação de difusão de calor em um meio isotrópico.

- Determina-se a mudança no índice de refração provocada pela variação da temperatura, e então, obtém-se a expressão da variação de fase induzida pela variação no índice de refração.
- Por fim, determina-se a intensidade do campo elétrico no campo distante resultante no detector utilizando a integral de difração de Fresnel-Kirchhoff.

Segundo o modelo de Shen *et al.*, seguindo os passos descritos anteriormente, a variação da intensidade do centro do feixe de prova no campo distante provocada pela LT é descrita por:

$$I_{LT}(t) = I_{LT}(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \operatorname{atan} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]t_c/2t + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2, \quad (3.3)$$

onde $I_{LT}(t)$ é o sinal transiente de LT, $I_{LT}(0)$ o sinal transiente quando t ou θ for igual a zero, onde θ é aproximadamente a diferença de fase induzida pelo feixe de prova após ter passado pela amostra, $t_c = w_{oe}^2/4D$ é a constante de tempo característico de formação da LT, w_{oe} é o raio do feixe de excitação na posição da amostra, D é a difusividade térmica e os parâmetros m e V são dependentes da montagem experimental da técnica e são dados por:

$$m = \left(\frac{w_p}{w_{oe}} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_{cp}}, \quad (3.4)$$

quando $Z_2 \gg Z_{cp}$. Onde w_p é o raio do feixe de prova na posição da amostra, Z_1 a distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, $Z_{cp} = \pi w_{op}^2/\lambda_p$ é a comprimento confocal do feixe de prova, λ_p o comprimento de onda do feixe de prova e Z_2 a distância da amostra ao detector que fará a leitura do sinal transiente. Normalmente a amostra é colocada na posição em que $V = 1,73Z_{cp}$, em que se tem uma maior sensibilidade da técnica de LT [4].

A amplitude do sinal transiente da LT θ é aproximadamente igual à diferença de fase do feixe de prova entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_{op}$ induzida pela LT e é dada por:

$$\theta = -\frac{P_{abs}}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT}. \quad (3.5)$$

A condutividade térmica está relacionada com a difusividade térmica por $K = \rho cD$, onde ρ é a densidade e c o calor específico da amostra. φ é a carga térmica, que é a fração de energia absorvida pela amostra que é convertida em calor e P_{abs} é a potência absorvida pela amostra sendo dada por:

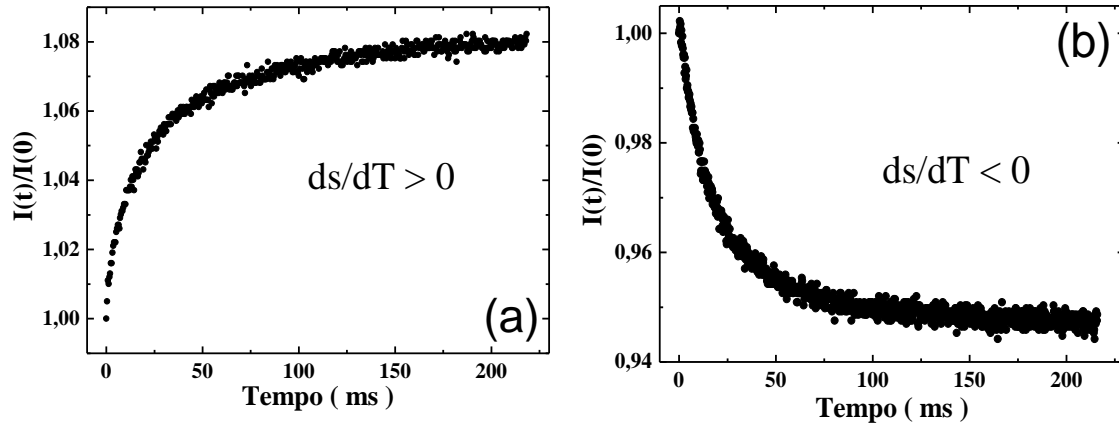
$$P_{abs} = P_{in} \frac{(1 - R)[1 - \exp(-A_e L)]}{[1 - R \cdot \exp(-A_e L)]}, \quad (3.6)$$

onde L é a espessura da amostra, A_e o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda do laser de excitação e R o coeficiente de reflexão que depende do índice de refração, $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$. Para o caso de um material com $n < 2$ e absorção baixa, a potência absorvida é dada simplesmente por $P_{abs} = P_{in}[1 - \exp(-A_e L)]$. Uma observação importante é que a Eq. (3.3) só pode ser utilizada para $\theta \leq \sim 0,4$, uma vez que para deduzí-la foi necessário fazer a expansão da fase da LT induzida [4, 5].

Na Figura 3.3 apresentamos um gráfico do sinal transiente de LT para o caso em que $ds/dT > 0$, gerando uma lente convergente, e para o caso em que $ds/dT < 0$, formando uma lente divergente.

A técnica de LT foi desenvolvida considerando essencialmente experimentos em amostras líquidas onde $ds/dT = dn/dT$. Para o caso de amostras sólidas e homogêneas, a técnica pode ser aplicada simplesmente substituindo dn/dT por ds/dT , apresentado anteriormente na Eq. (3.2) para o caso de amostras finas.

Figura 3.3 - Transientes típicos de LT. (a) Formação de lente térmica convergente em que ds/dT ou $dn/dT > 0$.(b) Formação de lente térmica divergente, ds/dT ou $dn/dT < 0$.

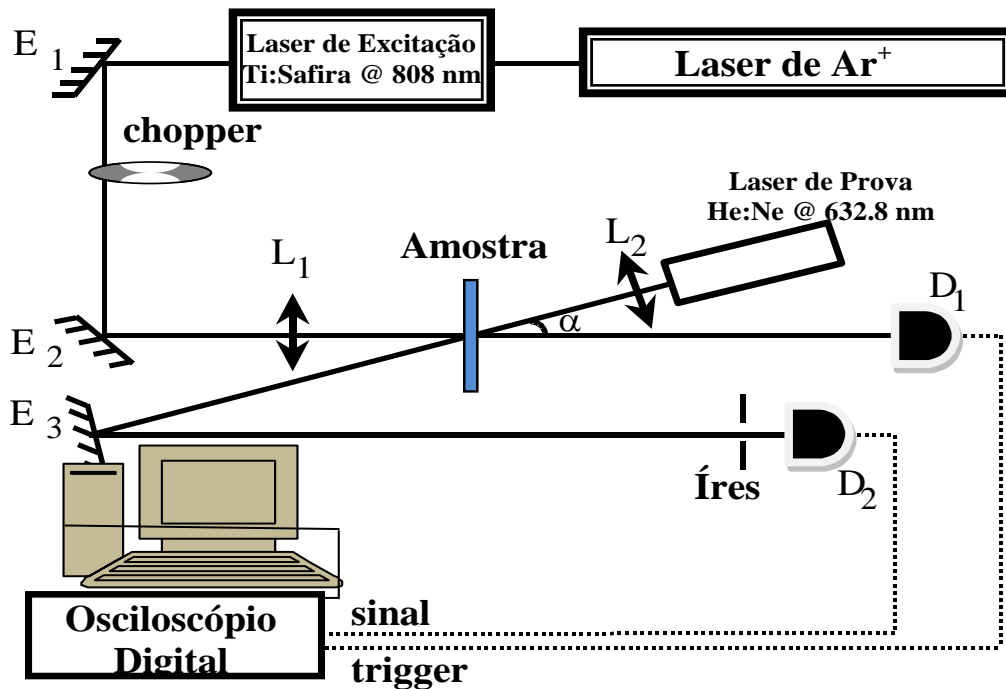


Fonte: Autor, 2011.

3.1.3 Montagem Experimental da Técnica de LT no Modo Descasado

Na Figura 3.4, apresentamos a montagem experimental para a técnica de LT na configuração de dois feixes no modo descasado, também conhecido como “configuração de feixes cruzados” devido ao ângulo pequeno formado pelos feixes de modo que torne possíveis suas detecções. Em nosso experimento foi utilizado como laser de prova um laser de HeNe, operando no comprimento de onda de 632,8 nm e potência de aproximadamente 5mW. Como laser de excitação foram utilizados um laser de Argônio (Ar^+ : 457, 476, 488, 496, 501, e 528 nm), fabricado pela Coherent, e um laser sintonizável de Ti:Safira ($\lambda=700-1000$ nm), excitado pelo laser de Ar^+ . O feixe de excitação é conduzido até a amostra pelos espelhos E_1 e E_2 , sendo focalizado por uma lente convergente L_1 de foco $f = 25$ cm. Com a lente L_1 , o sinal de LT é maximizado com pequenos ajustes na posição horizontal e vertical garantido que o feixe de excitação sobreponha o de prova. No entanto, antes o feixe de prova é maximizado no detector após passar por uma íris.

Figura 3.4 - Arranjo experimental da técnica de LT com dois feixes, onde E_i são espelhos, D_i são detectores e L_i são lentes. O ângulo entre os feixes de excitação e prova é representado por α .



Fonte: Autor, 2011.

O tempo de exposição da amostra ao feixe de excitação é controlado por um *chopper* cuja frequência é ajustada de acordo com o tempo de resposta da amostra. Em nosso trabalho usamos frequência em torno de 4 Hz. Diretamente de seu controlador, a referência do *chopper* é usada como mecanismo de disparo para iniciar a aquisição dos dados a partir do início da formação da LT. Outra forma de se obter a referência para inicializar a aquisição dos dados é detectar o feixe de excitação, após ter passado pela amostra, no detector D_1 . Para garantir a condição de detecção do feixe no campo distante, o feixe de prova percorre um longo caminho antes de chegar ao detector D_2 de forma que $Z_2 \gg Z_{cp}$. A íris na frente do detector D_2 é para que apenas o centro do feixe de prova seja monitorado. O sinal de LT fornecido pelo feixe de prova foi então armazenado por um osciloscópio digital Tektronix modelo TDS 2024 B, que está conectada a um computador onde é feita a aquisição e análise dos dados. Para uma análise prévia dos dados durante as medidas, foi utilizado um programa desenvolvido no Labview. Posteriormente, os dados foram analisados com o software Origin 8.0 (OriginLab Corporation), mostrando boa concordância com os valores obtidos pelo programa desenvolvido no Labview.

Um ponto crítico na montagem do experimento de LT é a determinação dos parâmetros geométricos m e V , os quais dependem do alinhamento e do comprimento de onda dos lasers por meio das posições e dos tamanhos das cinturas dos feixes. Desta forma, estes parâmetros são únicos para cada montagem, e qualquer alteração sofrida pela mesma, esses devem ser recalculados/remedidos.

3.1.4 Determinação dos Parâmetros Experimentais da Técnica de LT

A precisão na determinação dos parâmetros experimentais da técnica de LT é de extrema relevância, uma vez que qualquer desvio significativo na medida da cintura dos feixes e de suas posições pode gerar grande discrepância nos resultados obtidos, pois os parâmetros m e V , bem como o tempo característico de formação da LT, são dependentes da cintura dos feixes.

Para se determinar os parâmetros m e V , foram primeiramente encontradas as cinturas dos feixes de excitação (w_{oe}) e de prova (w_{op}).

Partindo da teoria de propagação de um feixe gaussiano temos que seu perfil de intensidade é dado por:

$$I(r) = I(0)e^{-2r^2/w(z)^2}, \quad (3.7)$$

onde,

$$w(z)^2 = w_0^2[1 + (M^2)^2V^2], \quad (3.8)$$

sendo $V = Z/Z_c$, em que $Z_c = w_0^2/\lambda$ é o parâmetro confocal do feixe, w_0 a cintura do feixe no ponto de máxima intensidade axial, e M^2 é o fator de qualidade do feixe que para os laser de Ar^+ , HeNe e Ti:safira, é conhecido ser aproximadamente um ($M^2 \approx 1$).

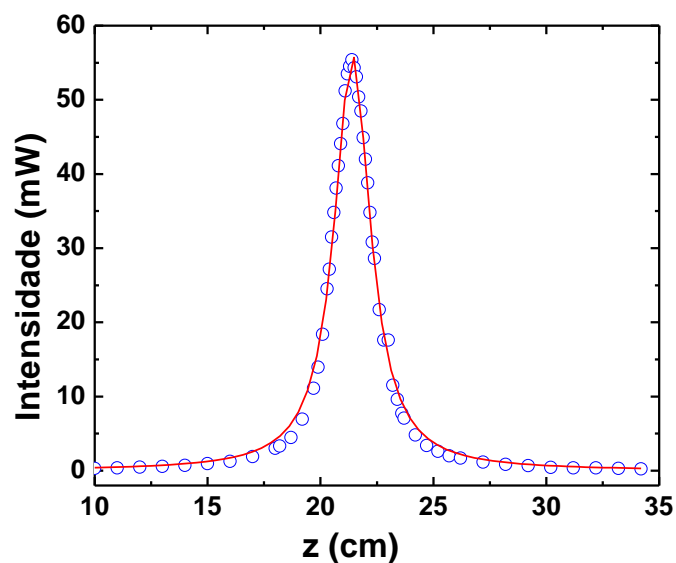
Usando as Eqs. (3.7) e (3.8), e considerando $I(0) = 2P/\pi\omega^2(z)$, temos a intensidade do feixe do laser dada por:

$$I(z) = I(0) \left[1 + (M^2)^2 \left(\frac{z - Z_0}{Z_c} \right)^2 \right]^{-1}.$$

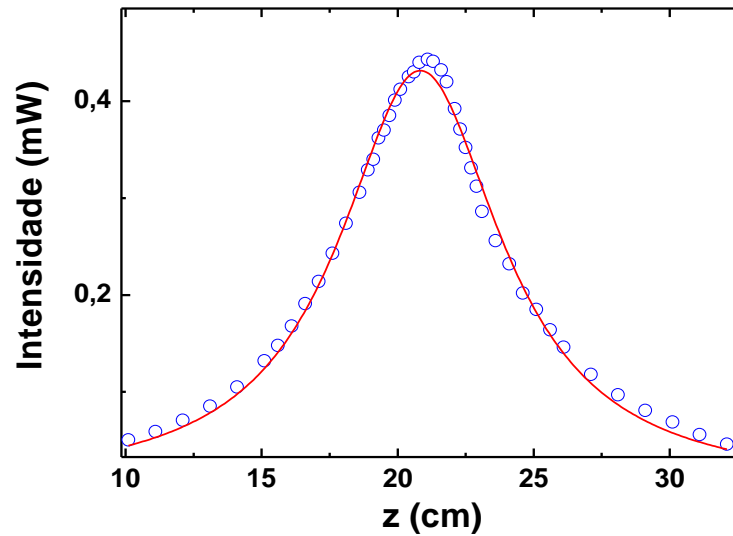
(3.9)

As Eqs. (3.8) e (3.9) oferecem duas formas de se obter a cintura e o parâmetro confocal dos feixes de excitação e de prova. O método utilizado em nosso trabalho consistiu em medir a potência do laser passando por um *pinhole* de $\sim 30 \mu\text{m}$, de modo que apenas o centro do feixe foi detectado, e verificar como varia sua intensidade conforme se desloca o *pinhole* em relação à lente até passar pelo foco e indo um pouco além do mesmo. Nas Figuras 3.5 e 3.6 apresentamos os gráficos obtidos para o laser de excitação (Ti:Safira) e de prova (HeNe), em que a linha sólida é o ajuste teórico utilizando a Eq. (3.9) onde, considerando $M^2=1$, se obteve diretamente os parâmetros Z_c e Z_o . Uma vez determinado os parâmetros Z_c e Z_o para os feixes de prova e excitação, obtivemos com a Eq. (3.8) os parâmetros w_{oe} , w_{op} e o raio do feixe de prova na posição da amostra (w_p). Por fim, com a Eq. (3.4), e tendo conhecido as cinturas dos feixes, calculamos o parâmetro m . Em nossas medidas, utilizamos $V=1,73$ em que se tem a maior sensibilidade da técnica de LT. Na Tabela 3.1 apresentamos os valores dos parâmetros obtidos para os lasers de excitação (Ti:Safira @ 808 nm) e de prova (HeNe @ 632.8 nm).

Figura 3.5 - Potência em função da posição para o laser de excitação (Ti:Safira @ 808 nm). A linha sólida é o ajuste teórico usando a Eq. (2.9) considerando $M^2=1$.



. Figura 3.6 - Potência em função da posição para o laser de prova (HeNe @ 632,8 nm).



Fonte: Autor, 2011.

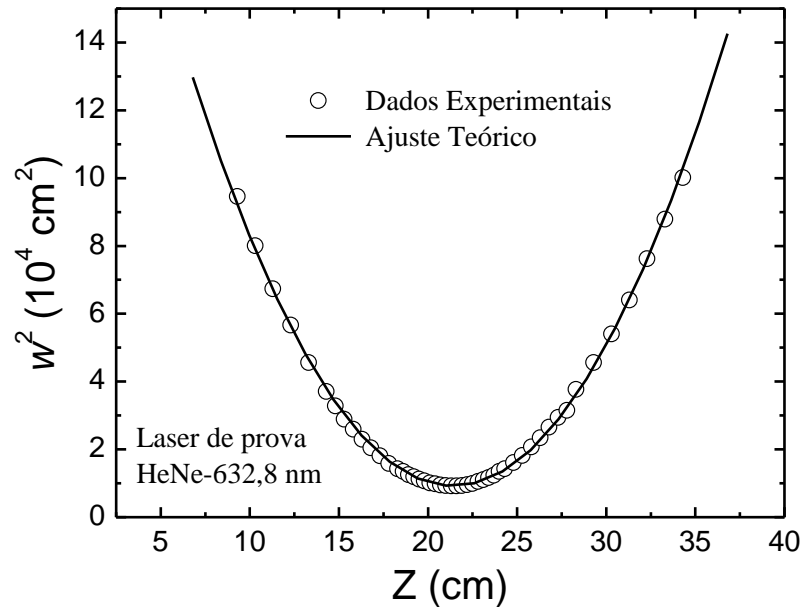
Tabela 3.1 - Tabela apresentando os valores obtidos para os parâmetros utilizados no experimento de LT.

λ_p (nm)	Z_{op} (cm)	Z_{cp} (cm)	w_{op} (μ m)	w_p (μ m)	$Z_1 = VZ_{cp}$ (cm)
632,8	$20,83 \pm 0,029$	$3,66 \pm 0,051$	85,69	171,22	6,33
λ_{exc} (nm)	Z_{oe} (cm)	Z_{ce} (cm)	w_{oe} (μ m)	m	V
808,0	$21,41 \pm 0,007$	$0,98 \pm 0,012$	49,78	11,83	1,73

Fonte: Autor, 2011.

Outra forma de se obter esses parâmetros é medindo o diâmetro do feixe em várias posições passando pelo foco da lente, de modo que se obtenha uma parábola que pode ser ajustada por $y = a + bz + cz^2$. Em que o centro da parábola, $z_0 = -b/2c$, indica a posição de menor diâmetro, que é igual a z_{oe} (para o feixe de excitação) ou z_{op} (para o feixe de prova). Uma vez encontrado z_0 , o comprimento confocal pode ser obtido a partir do mesmo gráfico transladando-o para a origem, $z' = z - z_0$, e ajustando-o novamente. Desta forma, sabendo que $w(z)^2 = w_0^2[1 + (M^2)^2(z/z_c)^2]$, temos que $z_c = \sqrt{a/c}$. Na Figura 3.7 apresentamos uma figura típica encontrada por este método em que temos o quadrado do diâmetro do feixe em função da distância de uma lente convergente.

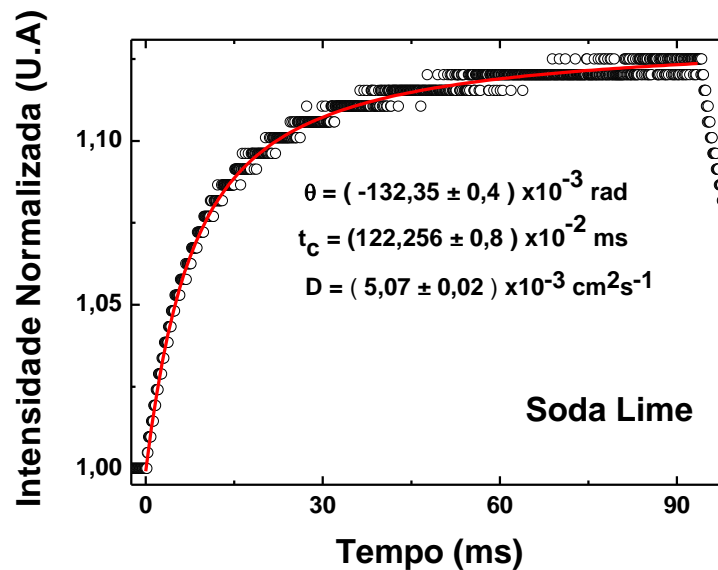
Figura 3.7 - Quadrado do raio do feixe de HeNe (@ 632,8 nm) em função da distância de uma lente convergente de foco $f \approx 20$ cm [7].



Fonte: C. Jacinto, Tese, 2006 [7].

Para a calibração da montagem foi utilizado uma amostra de Soda Lime, cuja difusividade térmica é bem conhecida na literatura como $D = 5,0 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Desta forma é garantido à otimização do sistema, obtendo D da amostra tomada como referência. Na Figura 3.8 apresentamos o sinal de LT normalizado para o Soda Lime excitado em 808 nm, onde a linha sólida é o ajuste teórico do qual foram obtidos os parâmetros θ e t_c , os quais são mostrados na figura. Com o tempo característico de formação da LT, usando $t_c = w_{0e}^2/4D$, obtivemos $D = (5,07 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, mostrando estar em bom acordo com a literatura [8].

Figura 3.8 - Sinal transiente de LT para amostra de Soda Lime utilizada como referência para calibração da técnica de LT.



Fonte: Autor, 2011.

3.2 Materiais Estudados

Nesta subseção apresentamos as amostras estudadas no presente trabalho, as quais foram a cerâmica de Nd:YAG e o cristal Nd:CGGG. Atualmente foi observado boa ação laser nesses materiais, e os mesmo apresentam propriedades termo-ópticas favoráveis para varias aplicações laser. Uma rápida abordagem da composição química e das condições de fabricação também é apresentada nessa subseção. Isso pode ser de grande valor instrutivo para o desenvolvimento do trabalho.

3.2.1 Cerâmica de YAG Dopada com Nd³⁺

Cerâmicas de YAG ($Y_3Al_5O_{12}$ – *Yttrium Aluminium Garnete*) têm sido investigadas paras as mais diversas aplicações, indo de lâmpadas a equipamentos de proteção militar. Quando dopadas com Nd³⁺, o maior interesse passa a ser lasers de altas potências e em miniatura (lasers de michochip). Algumas das principais características das cerâmicas de YAG em comparação ao cristal são: ganho igual; linhas espectrais de emissão e absorção iguais; seções de choque de absorção e emissão iguais; menor custo e tempo de fabricação;

possibilidade de fabricação em tamanhos gigantescos; incorporação de altas concentrações de íons dopantes sem perdas das qualidades ópticas; melhores propriedades mecânicas [9-15].

As cerâmicas estudadas nesta dissertação foram fabricadas pela Baikowski Ltd. do Japão. Foram investigadas cerâmica de Nd:YAG com quatro concentrações nominais de íons de Nd³⁺: 0,6 at.%, 1 at.%, 2 at.% e 4 at.%.

3.2.2 Cristal de CGGG Dopado com Nd³⁺

Os cristais Nd:CGGG (*calcium gallium germanium garnet*) foram fornecidos pelo prof. Daniel Jaque Garcia da Universidade Autônoma de Madri-Espanha. Cristais CGGG dopados com Nd³⁺ têm se destacado como um material promissor para a produção de lasers compactos. Ele apresenta boas propriedades espectroscópicas e para algumas aplicações supera o cristal Nd:YAG, apresentando alta banda de absorção e alta energia de emissão laser [16, 17]. Em nosso trabalho foram estudados cristais CGGG dopados com 1 e 2 at.% de íons de Nd³⁺. Temos também esses cristais com maiores concentrações, até 16 at.%, e trabalhos complementares serão feitos no futuro. O primeiro relato da utilização de cristais Nd:CGGG (Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂:Nd³⁺) na fabricação de laser de diodos data-se de 1996 [18]. Com um ponto de fusão mais baixo, em torno de 1400° C, ele possui menos custo de fabricação (Nd:YAG próximo de 1850° C) [19]. Além disso, quando dopado com altas concentrações de Nd³⁺ ele tem apresentado boas propriedades espectrais e luminescentes e ação laser no infravermelho próximo [17].

REFERÊNCIAS

- [1] Gordon, J.P., et al., Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples. *Journal of Applied Physics*, 1965. **36**(1).
- [2] Wei, Y.P., You, Z. Y., X.H., Li, J. F., Zhu, Z. J., Wang, Y. and Tu, C. Y., Optical properties of Pr³⁺:NaLa(WO₄)(2) single crystal. *Jornal of Physics D-Applied Physycs*, 2008. **41**.
- [3] Hu, C. and J.R. Whinnery, New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. *Applied Optics*, 1973. **12**: p. 72.

- [4] Sheldon, S.J., L.V. Knight, and J.M. Thorne, Laser-Induced Thermal Lens Effect - a New Theoretical-Model. *Applied Optics*, 1982. **21**(9): p. 1663-1669.
- [5] Shen, J., R.D. Lowe, and R.D. Snook, A Model for Cw Laser-Induced Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Spectrometry. *Chemical Physics*, 1992. **165**(2-3): p. 385-396.
- [6] Shen, J. and R.D. Snook, A Radial Finite-Model of Thermal Lens Spectrometry and the Influence of Sample Radius Upon the Validity of the Radial Infinite-Model. *Journal of Applied Physics*, 1993. **73**(10): p. 5286-5288.
- [7] Jacinto, C., Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [8] Baesso, M.L., J. Shen, and R.D. Snook, Time-Resolved Thermal Lens Measurement of Thermal-Diffusivity of Soda Lime Glass. *Chemical Physics Letters*, 1992. **197**(3): p. 255-258.
- [9] Lupei, V., A. Lupei, and A. Ikesue, Transparent Nd and (Nd, Yb)-doped Sc₂O₃ ceramics as potential new laser materials. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(11): p. 111118.
- [10] Lupei, V., et al., Laser emission under resonant pump in the emitting level of concentrated Nd : YAG ceramics. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**(5): p. 590-592.
- [11] Jacinto, C., et al., Microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties of Nd:YAG fine grain ceramics and crystals (vol 129, art no 104705, 2008). *Journal of Chemical Physics*, 2008. **129**(24).
- [12] Taira, T., RE³⁺-Ion-Doped YAG Ceramic Lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2007. **13**(3): p. 798.
- [13] Wisdom, J., M. Digonnet, and R.L. Byer, Ceramic lasers: Ready for action. *Photonics Spectra*, 2004. **38**(2).
- [14] Omatsu, T., et al., Power scaling of highly neodymium-doped YAG ceramic lasers with a bounce amplifier geometry. *Optics Express*, 2005. **13**(18): p. 7011-7016.
- [15] Pavel, N., et al., Neodymium concentration dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μm laser emission and of heating effects under 809- and 885- nm diode laser pumping of Nd:YAG. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2006. **82**: p. 599.
- [16] Belovolov M.I., D.S.I., Mashkovskii D.A., and S.N.N. Sal'nikov K.S., Timoshechkin M.I., Shatalov A.F., *Kvantovaya Elektron. Quantum Electron*, 753(2007): p. 37

- [17] Montes, M., C. de las Heras, and D. Jaque, Passive Q-switching of a diode pumped Nd³⁺: CGGG crystal: Benefits of inhomogeneous line broadening and short pulse generation. *Optical Materials*, 2006. **28**(4): p. 408-414.
- [18] Belovolov M.I., D.E.M., Timoschechkin M.I., and P.A.M. Morosov N.P., Timoschechkin K.M., Proc. CLEO/europe'96. (Hamburg, Germany, 1996) Paper CThI60, p.281.
- [19] Ramos, F., et al., Optical absorption spectroscopy of Nd³⁺ in the Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ laser garnet crystal. *Optical Materials*, 1999. **12**(1): p. 93-97.

4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Nd³⁺ SOBRE AS PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DA CERÂMICA TRANSPARENTE DE Nd:YAG.

4.1 Introdução

Desde sua descoberta em 1964, os cristais de Nd:YAG tem sido objeto de várias pesquisas e amplamente utilizado como meio laser ativo [1-5]. No entanto, cerâmicas transparentes de Nd:YAG têm apresentado boas perspectivas para específicas aplicações, mostrando grandes vantagens quando comparada ao cristal de Nd:YAG [6-10]. Dentre as vantagens da cerâmica de Nd:YAG sobre seu correspondente cristalino, destaca-se seu baixo custo e maior versatilidade devido ao seu processo de fabricação que permite altos níveis de dopagens de Nd³⁺ sem apresentar uma redução significativa da sua qualidade ótica, além de possuir melhores propriedades mecânicas [10, 11].

Devido a tais propriedades favoráveis em comparação aos cristais e vidros, cerâmicas transparentes têm sido largamente estudadas como meios lasers ativos eficientes no infravermelho próximo [7, 8, 12], motivando assim uma grande procura pela configuração ótima desse sistema, principalmente para lasers de microchip.

Em particular, o íon terra-rara Nd³⁺ tem sido bastante usado como dopante em cerâmicas transparentes com intuito de substituir seu correspondente cristalino, e aumentar a potência laser de saída [13]. Neste âmbito é de fundamental importância o conhecimento dos parâmetros microscópicos que influenciam a transferência e armazenamento de energias, tais como: *quenching* de concentração, que é caracterizado pela diminuição do tempo de vida do nível emissor, e consequentemente da eficiência quântica de fluorescência (η), com o aumento da concentração de íons dopante da mesma espécie; carga térmica, que está diretamente relacionada à eficiência quântica de fluorescência; propriedades térmicas como difusividade e condutividade térmica, que influenciam o tempo de termalização e a dissipação do calor gerado pelo sistema de bombeio; distância entre íon-íon que favorece os processos de transferência de energia que provocam perdas no nível laser emissor; coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura; etc.

A carga térmica e o *quenching* devido à concentração surgem principalmente devido aos mecanismos de transferência de energia entre íon-íon (migração de energia (ME) e relaxação cruzada (RC)) e ao defeito quântico originado pelo sistema de bombeio. Este, por sua vez representa uma das principais limitações no dimensionamento dos lasers de estado sólido de alta potência. Em outras palavras, eles levam à geração de calor, que é um assunto crucial para o domínio de lasers de alta potência, bem como em lasers de microchip, uma vez que são responsáveis pelo efeito de lente térmica, perdas por depolarização, e até mesmo fratura física do meio ativo. Como consequência, a eficiência quântica de fluorescência do estado superior é um importante parâmetro para a engenharia de sistemas de laser de alta potência, uma vez que a mesma afeta a densidade de armazenamento de energia alcançada por um determinado esquema de bombeamento e, finalmente, determina a energia de saída do laser. Assim, materiais transparentes altamente dopados, com cargas térmicas baixas e menor *quenching* devido à concentração são bastantes desejáveis para se ter um ótimo sistema laser.

4.2 Propriedades Termo-ópticas e Quenching de Concentração em Cerâmica de Nd:YAG.

É conhecido na literatura que os processos de RC e ME são exemplos de transferências de energia não radiativas devido à interação dipolo-dipolo [14]. Da teoria de Förster-Dexter [15, 16] temos que a taxa de transferência de energia não radiativa por dipolo-dipolo varia inversamente com a sexta potência da distância R entre um íon doador (D) e um íon aceitador (A), da seguinte forma [17, 18]:

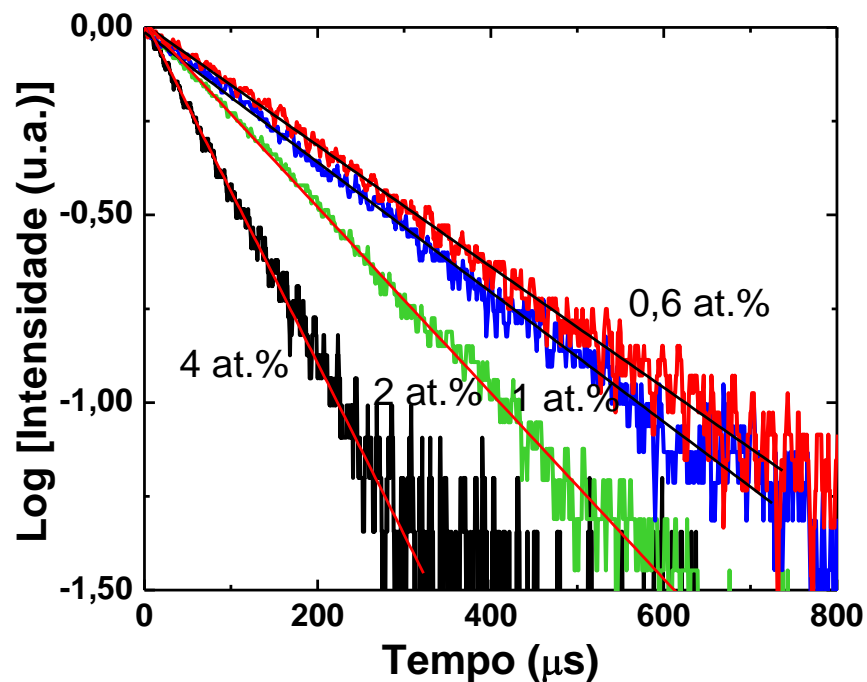
$$\xi = A_{rad} \left(\frac{R_c}{R} \right)^6, \quad (4.1)$$

onde R_c é a distância crítica em que a taxa de transferência de energia não radiativa se torna igual à taxa de emissão espontânea. Desta forma, a taxa média para os processos de RC e ME aumenta rapidamente com a redução da distância entre os íons, ou seja, a taxa média não radiativa que envolve RC e ME aumenta ligeiramente com o acréscimo da concentração de íons de Nd^{3+} . Em resumo, estes mecanismos de transferências de energias estão relacionados com a separação entre os íons e, portanto, com a concentração de íons presentes na matriz. Como a eficiência quântica de fluorescência é influenciada por esses processos, podemos analisar sua dependência com a concentração de dopantes, em princípio, a partir das curvas de

decaimento temporal da fluorescência para varias concentrações de Nd^{3+} que levam em conta os processos de RC e ME.

Na Figura 4.1 apresentamos, em escala logarítmica, o decaimento temporal da luminescência para a cerâmica de Nd:YAG com 4 concentrações de Nd^{3+} . O tempo de vida do nível emissor (${}^4\text{F}_{3/2}$) foi obtido a partir do ajuste linear das curvas mostradas nessa figura e também usando a Eq. (2.41). Os resultados obtidos com os dois métodos mostraram estar em bom acordo apresentando diferenças de no máximo 3%.

Figura 4.1 - Decaimento temporal da luminescência do nível ${}^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} na cerâmica de Nd^{3+} :YAG. Resultados para quatro concentrações são apresentados.



Fonte: Autor, 2011.

A eficiência quântica de fluorescência (η), que é definida pela razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos, pode ser escrita como a razão do tempo de vida experimental (tempo de vida efetivo calculado acima) pelo tempo de vida radiativo, da seguinte forma:

$$\eta = \frac{\tau_{ef}}{\tau_{rad}}. \quad (4.2)$$

Usando as Eqs. (2.12) e (4.2) podemos reescrever o tempo de vida de fluorescência como:

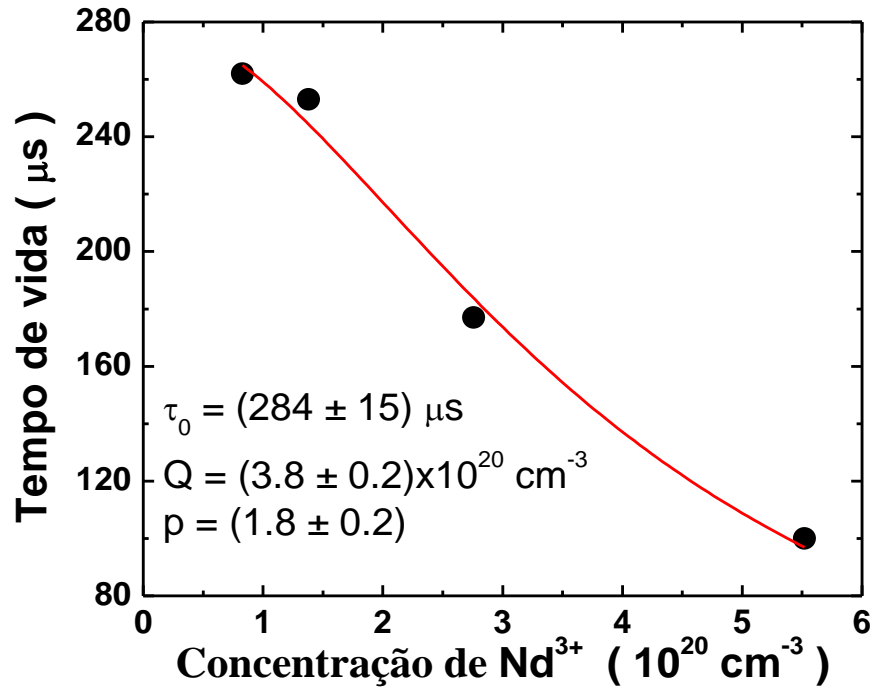
$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + (N_t/Q)^p}. \quad (4.3)$$

Onde τ_0 é o tempo de vida na ausência de TE e os demais parâmetros já foram definidos no capítulo 2. É importante notar que a Eq. (4.3) foi obtida considerando como mecanismo principal de interação a RC.

Na Figura 4.2, apresentamos o tempo de vida de fluorescência em função da concentração de Nd^{3+} . A linha sólida é o ajuste usando a Eq. (4.3), de onde foram obtidos os parâmetros Q , p e τ_0 , os quais estão na própria figura. Podemos ver na Figura 4.2 como o tempo de vida diminui com o aumento da concentração, indicando fortes interações entre os íons de Nd^{3+} .

A redução do tempo de vida do nível emissor (${}^4\text{F}_{3/2}$) com o aumento da concentração de Nd^{3+} é atribuída à *quenching* de concentração. Como já era esperado, obtivemos p aproximadamente igual a dois, mostrando se tratar de interações dipolo-dipolo, que é o tipo de interação da maioria dos sistemas dopados com Nd^{3+} .

Figura 4.2 - Pontos: tempo de vida de fluorescência em função da concentração de Nd^{3+} ; linha sólida: ajuste teórico usando a equação 4.3.



Fonte: Autor, 2011.

4.3 Determinação da Eficiência Quântica de Fluorescência do Nível $^4\text{F}_{3/2}$ de Íons de Nd^{3+} em Cerâmicas Altamente Dopadas e Transparentes de Nd:YAG

Para determinar a eficiência quântica de fluorescência, η , foi usada a técnica de Lente Térmica (LT), mais precisamente usamos o método dos tempos de vida normalizados [19, 20], que consiste na utilização de um conjunto de amostras (mesma matriz) com várias concentrações de íons (com uma variação razoável em τ , por exemplo, a partir de 30 %). Para apresentarmos esse método vamos reescrever o parâmetro θ obtido experimentalmente com a técnica de LT simplesmente dividindo-o pela potência absorvida. Desta forma, temos a fase da LT normalizada pela potência absorvida dada por,

$$\Theta = -\frac{\theta}{P_{abs}} = C\varphi,$$

(4.4)

onde $C = (K\lambda_p)^{-1} ds/dT$. Em princípio vamos considerar C uma constante, ou seja, independe do comprimento de onda de excitação e da concentração de íons, sendo, portanto uma característica da matriz hospedeira. φ é a carga térmica, que para um sistema com apenas um nível emissor, como no caso da maioria dos sistemas dopados com Nd^{3+} , é dada por:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle}. \quad (4.5)$$

Em que λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda de emissão médio. Sabendo que $\eta = \tau/\tau_{rad}$, fazendo a comparação de η de duas concentrações diferentes na mesma matriz (τ_{rad} é o mesmo), as quais denotaremos por $\eta_N(\tau_N)$ e $\eta_R(\tau_R)$, temos que:

$$\eta_N = \eta_R \frac{\tau_N}{\tau_R} = \eta_R \Gamma(N), \quad (4.6)$$

onde $\Gamma(N) = \tau_N/\tau_R$ é a razão dos tempos de vida experimental das duas amostras. Considerando as equações acima, podemos agora reescrever a Eq. (4.4) da seguinte forma:

$$\Theta = C \left[1 - \eta_R \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \Gamma(N) \right]. \quad (4.7)$$

Portanto, podemos obter η_R do ajuste linear do gráfico de Θ versus Γ medindo a LT e τ de um conjunto de concentrações na mesma matriz hospedeira sendo R a amostra considerada como “referência”. E a eficiência quântica das demais concentrações é obtida usando a Eq. (4.6). Além disso, se a condutividade térmica (K) for conhecida, ds/dT também é obtido, o qual é um dos parâmetros mais difíceis de ser medido [21].

Na Figura 4.3 apresentamos a difusividade térmica da cerâmica de $\text{Nd}:\text{YAG}$ versus a concentração de Nd^{3+} . Como pode ser observado nesta figura, uma forte dependência de D com a concentração de íons de Nd^{3+} foi obtida. O comportamento de D com Nd^{3+} é muito

importante, pois em princípio indica a influência dos íons de Nd^{3+} sobre as propriedades térmicas e a necessidade dos cuidados a serem tomados quando se pretende usar altas concentrações. No entanto, esta diminuição também é observada em cristais de Nd:YAG. É conhecido na literatura que D é um parâmetro muito importante em laser de alta potência, uma vez que a mesma influencia o tempo de termalização e a dissipação de calor na amostra.

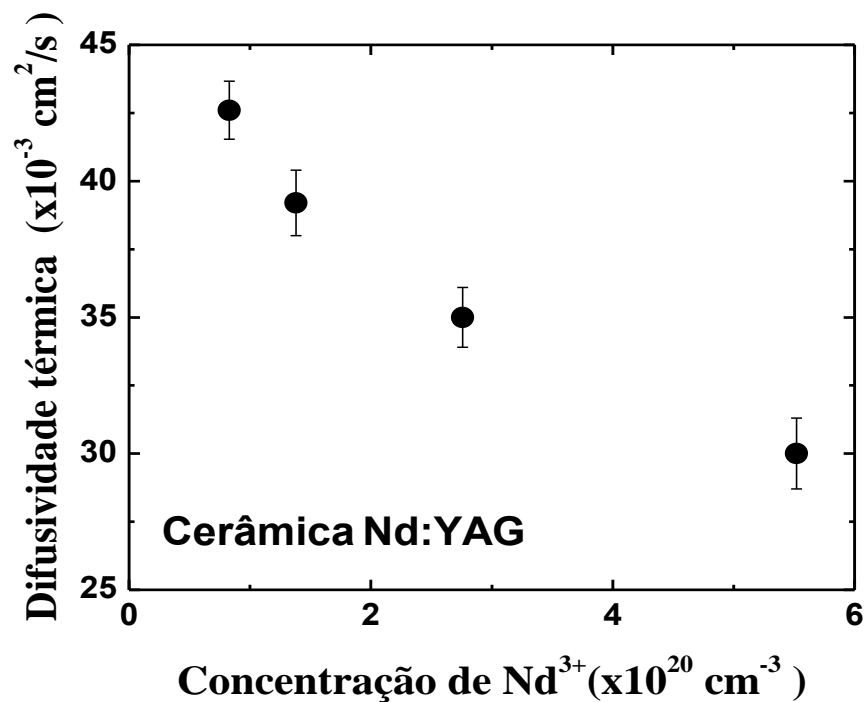
De acordo com o modelo de Debye, a difusividade térmica de um sólido pode ser escrita em função da velocidade média do som no meio (v_s) e do livre caminho médio dos fônons (l_{ph}), da seguinte forma [22],

$$D = \frac{1}{3} v_s l_{ph}.$$

(4.8)

Nas cerâmicas a presença de uma relevante densidade de contorno dos grãos pode atuar como centro de espalhamento de fônons e fótons, onde a dispersão de fótons pode levar a perdas ópticas comprometendo o desempenho do sistema laser. Já a dispersão dos fônons, devido ao contorno dos grãos presentes nas cerâmicas, pode provocar uma redução do livre caminho médio dos fônons, provocando assim uma variação na difusividade térmica da cerâmica quando esta densidade de grãos aumenta ou diminui. Outro mecanismo que provoca espalhamento dos fônons é o defeito de rede. Esta dispersão por defeito de rede também ocorre nos cristais de Nd:YAG.

Figura 4.3 - Difusividade térmica versus a concentração de íons de Nd^{3+} para a cerâmica de Nd:YAG.



Fonte: Autor, 2011.

Existem outros fatores que contribuem para uma diminuição ou aumento da difusividade térmica em uma cerâmica. Um desses fatores é a temperatura, visto que a velocidade do som em um sólido depende da densidade, e esta por sua vez depende da temperatura. O livre caminho médio dos fônons também carrega uma dependência com a temperatura.

Além da temperatura e dos contornos dos grãos, outro aspecto importante que deve ser levando em consideração na análise da variação da difusividade térmica é o fato de que os íons terras raras, quando inseridos na matriz, podem agir como formador ou modificador de rede. Quando um íon terra-rara entra em uma matriz como formador de rede geralmente é observado um acréscimo da difusividade térmica com o aumento da concentração. Já quando um íon terra-rara entra na matriz como modificador de rede, geralmente observa-se uma diminuição da difusividade térmica com o aumento da concentração de dopantes.

Para o nosso caso, o tamanho dos grãos da cerâmica de Nd:YAG não varia com a concentração de íons de Nd^{3+} . Desta forma, a densidade de contorno dos grãos também não varia com a concentração de dopantes, descartando assim, a contribuição da variação do tamanho dos grãos na variação da difusividade térmica. Já as contribuições das variações de temperatura e densidade são desprezíveis, pois os mesmos não apresentam mudanças significativas nas amostras.

Portanto, a variação da difusividade térmica observada na Figura 4.3 pode ser atribuída à presença do Nd^{3+} agindo como um modificador de rede, diminuindo o caminho livre médio dos fônons, e assim ocasionando uma diminuição da difusividade térmica [23-25].

Como a difusividade térmica não é constante com a concentração, a condutividade térmica provavelmente também não será. Então, C não é um parâmetro constante. Assim, para obtermos $\eta(\text{Nd})$ precisamos reescrever a Eq. (4.7) com o intuito de termos um coeficiente que não dependa da concentração de dopantes. Vamos então reescrever a Eq. (4.7) da seguinte forma:

$$D\Theta = B \left[1 - \eta_R \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \Gamma(N) \right], \quad (4.9)$$

onde $B = (\rho c \lambda_p)^{-1} ds/dT$. Na Figura 4.4 apresentamos o gráfico de $\Theta(\tau/\tau_R)$ versus $\Gamma(N)$ obtido com os valores da difusividade térmica apresentados na Figura 4.3 e os valores de Θ . Com o ajuste linear obtivemos como coeficiente linear $a = (46,6 \pm 0,3) \text{ cm}^2/sW$ e como coeficiente angular $b = (21,2 \pm 0,3) \text{ cm}^2/sW$. A partir desses dados calculamos $ds/dT = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\eta_R = 0,93 \pm 0,02$, onde foram usados $\rho = 4,55 \text{ g/cm}^3$, $c = 0,60 \text{ J/gK}$, $\lambda_{exc} = 514 \text{ nm}$ e $\langle \lambda_{em} \rangle = 1055 \text{ nm}$.

O valor encontrado para ds/dT nos mostra uma característica favorável da cerâmica de Nd:YAG quando comparada ao cristal Nd:YAG, que é o valor menor de ds/dT para a cerâmica. Para a cerâmica obtivemos $ds/dT = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ enquanto que para o cristal de Nd:YAG o valor encontrado na literatura é em torno de $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ [26], ou seja, quase duas vezes maior. Este resultado indica que a cerâmica de Nd:YAG apresenta distorção óptica menor quando submetida a temperaturas não uniformes, o que é uma característica desejável,

pois minimiza os efeitos de distorção do feixe laser. Isto faz desta cerâmica um forte candidato para várias aplicações como, por exemplo, em lasers de microchip que exigem efeito térmico reduzido para maior estabilidade da cavidade, e altas concentrações de íons ativos para compensar a dimensão do meio de ganho [27, 28].

Uma vez encontrado o valor de η_R , podemos agora utilizar a Eq.(4.6) para calcular a eficiência quântica de fluorescência das demais concentrações. Na Figura 4.5 apresentamos η versus a concentração de Nd^{3+} , onde podemos ver um forte decréscimo. Esse comportamento é típico de materiais dopados com Nd^{3+} e é atribuído aos processos já descritos de ME e RC.

Para melhor entendermos qual dos dois mecanismos de transferência de energia mais contribui para a diminuição da eficiência quântica de fluorescência, faz-se necessário calcularmos os micro-parâmetros de transferência de energia entre íons Doador-Doador (C_{DD}), que está relacionado ao processo de ME, e íons Doador-Aceitador (C_{DA}) relacionado ao processo de RC. Assim, comparando os valores de C_{DD} e C_{DA} podemos inferir qual o principal responsável pelo *quenching* de concentração.

Figura 4.4 - Gráfico de ΘD em função de $\Gamma(N)$ para a cerâmica de YAG dopada com Nd^{3+} .

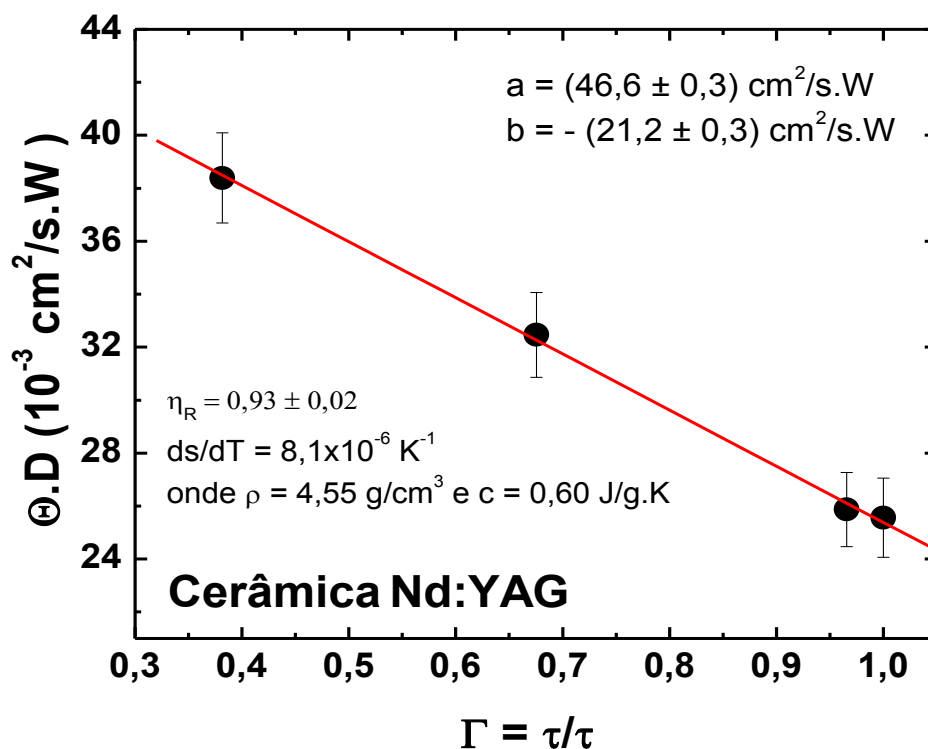
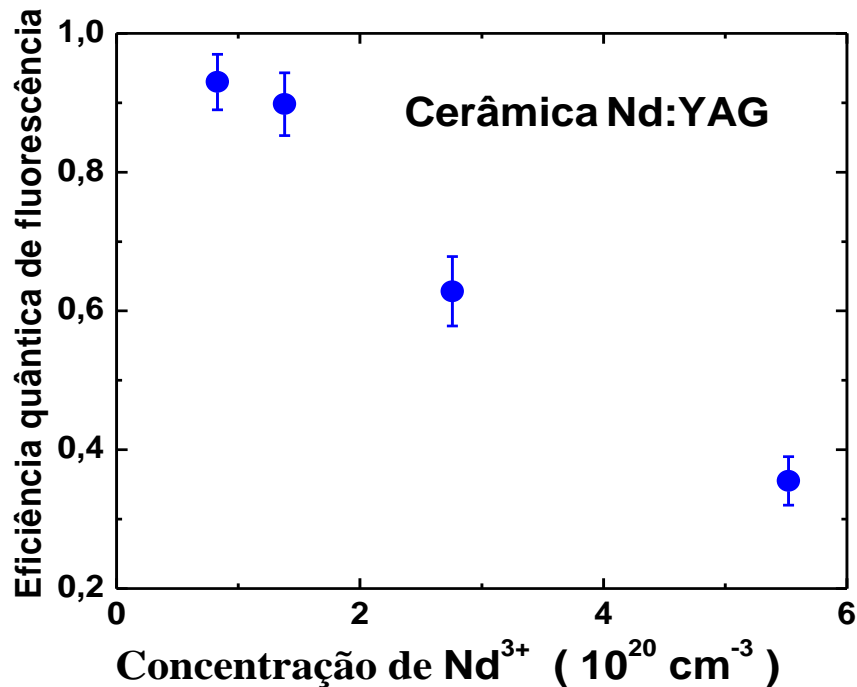


Figura 4.5 - Gráfico da eficiência quântica de fluorescência em função da concentração de Nd^{3+} .



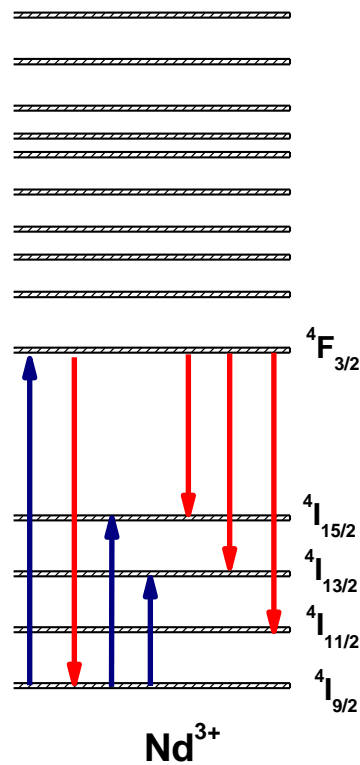
Fonte: Autor, 2011.

4.4 Micro-parâmetros de Transferência de Energia

Os micro-parâmetros de transferência de energia C_{DD} e C_{DA} são bastante utilizados para caracterizar as interações doador-doador e doador-aceitador, respectivamente. Fazendo uma abordagem histórica, a teoria básica da luminescência em sólidos sensibilizados foi primeiramente desenvolvida por Förster e Dexter com base nas interações entre íons devido aos efeitos elétricos multipolares. Em 1948, Förster [15] estudou a transferência de energia considerando interações dipolo-dipolo e, posteriormente, em 1953 Dexter [16] estendeu a teoria de Förster para interação multipolar. Vinte anos após o modelo apresentado por Dexter, Kushida [29] em 1973, usando os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt [30, 31], apresentou um método aplicado para diversos processos envolvendo as interações entre os íons terras-raras em sólidos. Esses modelos têm sido amplamente usados. Por exemplo, em 1991 Caird *et al.* [17] calcularam os micro-parâmetros de TE para íons de Nd em vidros fosfatos; em 1992 Payne *et al.* [32] calcularam para íons de Tm e Ho em cristais de YLF.

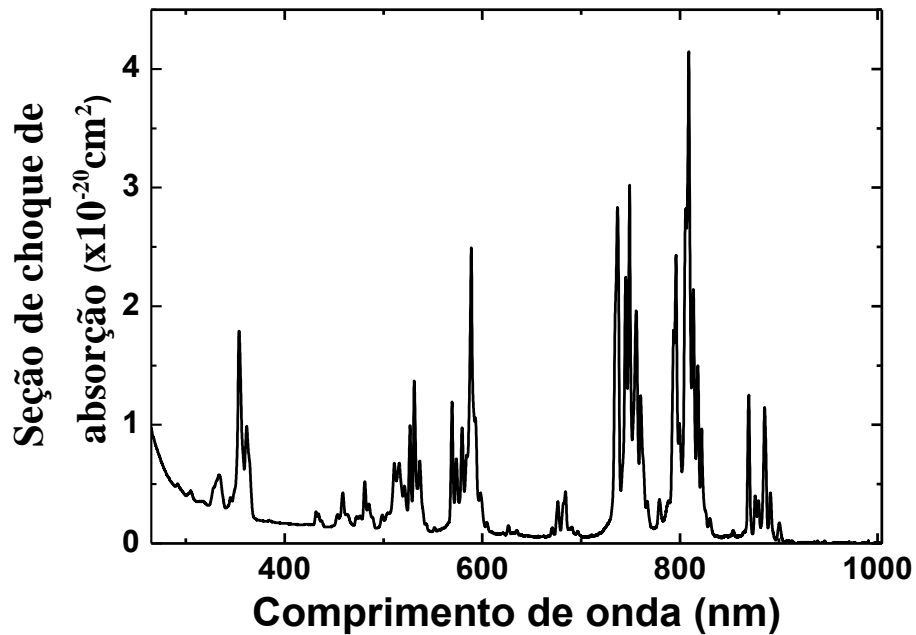
Para calcularmos os micro-parâmetros de TE necessitamos dos espectros de seção de choque de absorção (σ_{abs}) e emissão (σ_{em}), de acordo com as transições em consideração [ver Eq. (2.30)]. Por exemplo, para calcular C_{DD} necessitamos de σ_{abs} da transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$ e σ_{em} da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Já para calcularmos C_{DA} necessitamos σ_{abs} de ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e σ_{em} de ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (Figura 4.6). Na Figura 4.7 apresentamos o espectro de σ_{abs} para a cerâmica de Nd:YAG. A seção de choque de emissão foi obtida por dois métodos, como discutido no capítulo 2.

Figura 4.6 - Diagrama de níveis de energia simplificado do íon de Nd^{3+} .



Fonte: Autor, 2011.

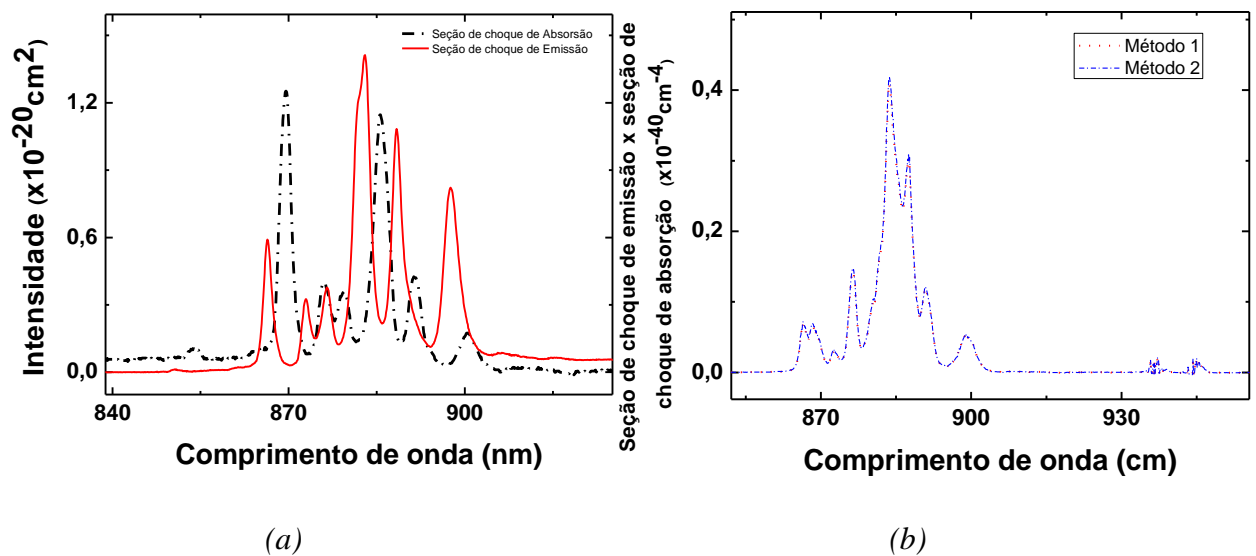
Figura 4.7 - Espectro de seção de choque de absorção do íon Nd^{3+} na cerâmica YAG.



Fonte: Autor, 2011.

Na Figura 4.8, apresentamos a sobreposição espectral da seção de choque de emissão e absorção da cerâmica de Nd:YAG, juntamente com o produto das formas de linhas de emissão e absorção.

Figura 4.8 - (a) Sobreposição espectral da seção de choque de absorção e a seção de choque de emissão. (b) Comparação do produto das seções de choque de emissão e absorção obtidas pelos dois métodos apresentados anteriormente.



Fonte: Autor, 2011.

O micro-parâmetro C_{DD} pode ser facilmente obtido com a Eq. (2.30), uma vez que os espectros de seção de choque de emissão e absorção nas transições ${}^4F_{3/2}$ (nível emissor) \rightarrow ${}^4I_{9/2}$ (fundamental) e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$, respectivamente, são facilmente medidos. Desta forma calculando a área sob a sobreposição espectral entre a seção de choque de emissão do doador (σ_D) e a seção de choque de absorção do aceitador (σ_X), apresentados na Figura 4.8(a), e usando a Eq. (2.30), encontramos o seguinte valor para o micro-parâmetro de TE doador-doador: $C_{DD} = (13,2 \pm 0,8) \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$.

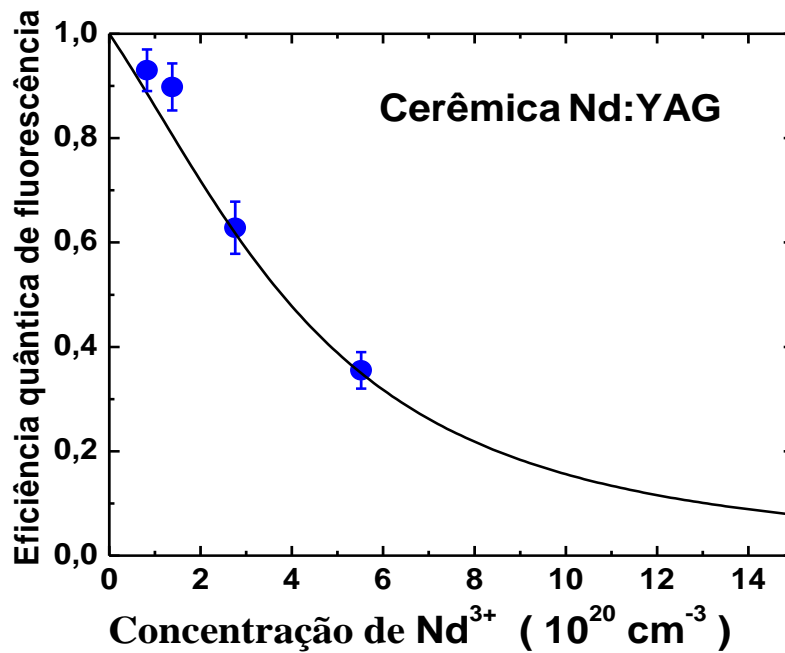
Como apresentado nas Eqs. (2.42) e (2.44) η é relacionado à C_{DD} , C_{DA} e a concentração de Nd^{3+} . Abaixo escrevemos a Eq. (2.42) de uma forma mais clara.

$$\eta(N_t, C_{DA}, C_{DD}) = \frac{A_{rad}}{I_0} \int_0^\infty I(t) dt = \frac{A_{rad}}{W_\infty} \{1 - \sqrt{\pi} x e^{x^2} [1 - \text{erf}(x)]\}, \quad (4.10)$$

onde $x = \gamma/2\sqrt{W_\infty}$ e $W_\infty = A_{rad} + W_{mf} + \bar{W}_{mig}$.

Uma vez conhecendo o valor de C_{DD} (como já dito, é mais fácil de obter que o C_{DA}) e com os dados experimentais de η versus a concentração de Nd^{3+} , podemos obter C_{DA} e W_{mf} . Assim, usando $A_{rad} = 1/\tau_0$ ($\tau_0 = \tau_{rad}$ para cerâmica de Nd:YAG), $W_{mf} = 0$ e $C_{DD} = (13,2 \pm 0,8) \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ (obtido anteriormente) na Eq. (4.10), os valores de η versus N foram ajustados deixando como único parâmetro variável C_{DA} . O resultado é apresentado na Figura 4.9 e o valor obtido foi $C_{DA} = (1,3 \pm 0,4) \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$. Esse valor está em bom acordo com o obtido por Lupei e colaboradores, $C_{DA}^{Lupei} = 1,8 \times 10^{-40} \text{ cm}^6/\text{s}$ [33].

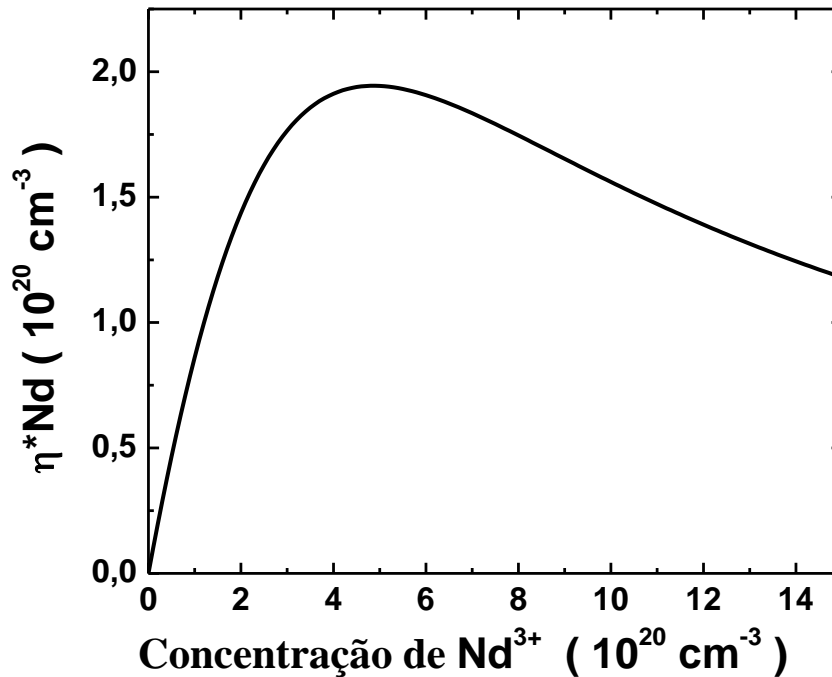
Figura 4.9 - Gráfico da eficiência quântica de fluorescência em função da dopada com Nd^{3+} . Os pontos são dados experimentais obtidos com a técnica de LT e a linha sólida é o ajuste usando a Eq.(4.10).



Fonte: Autor, 2011.

Com o ajuste de η versus a concentração de íons (N) pode-se construir o gráfico de ηN versus N que serve como uma figura de mérito para se dizer qual concentração ótima para específicas aplicações, como por exemplo, em lasers de microchip com cerâmica de Nd:YAG. A Figura 4.10 mostra tal gráfico onde a concentração ótima obtida é estimada em torno de 5×10^{20} íons/ cm^3 (3,6 at.%). Isso significa que, para finalidades prática, o *Quenching* de concentração só começa a se tornar significativo para concentrações maiores que 3,6 at.%. No entanto, outras considerações necessitam serem feitas, pois quando se aumenta a concentração de íons nesse material a difusividade e condutividade térmicas diminuem, o que não é um comportamento muito interessante.

Figura 4.10 - Gráfico de ηN em função da concentração de Nd^{3+} em cerâmica Nd:YAG.



. Fonte: Autor, 2011.

A diminuição da eficiência quântica apresentada na Figura 4.6 é atribuída aos processos de ME e RC que podem ser avaliados usando os micro-parâmetros C_{DD} e C_{DA} . No entanto, como visto na Eq. (4.42), o comportamento de η versus a concentração de Nd^{3+} é fortemente dependente do valor de C_{DA} e levemente do valor de C_{DD} , ou seja, uma pequena variação de C_{DA} leva a desvios grandes dos resultados experimentais de η versus Nd^{3+} , enquanto com uma variação grande de C_{DD} nenhuma apreciável mudança é vista na curva. Isto nos dá uma clara evidência de que a maior influência no *quenching* da fluorescência é principalmente devido às RCs, embora tenhamos encontrado C_{DD} uma ordem de grandeza maior que C_{DA} . Como não se consegue fazer cristais de Nd:YAG com concentrações maiores que 2 at.% mantendo a qualidade óptica boa, não é possível fazer a comparação digna desta figura de mérito com a do cristal. No entanto, esta figura nos mostra que cerâmicas transparentes de Nd:YAG altamente dopadas podem ser usadas para várias aplicações, principalmente em lasers que necessitem tais níveis de dopantes.

4.5 Conclusões do Capítulo

Em resumo, neste capítulo apresentamos como os processos de TE contribuem para supressão da fluorescência, ocasionando uma diminuição do tempo de vida do nível laser emissor (${}^4F_{3/2}$) e assim, um decréscimo da eficiência quântica de fluorescência. Foi observada uma forte dependência do tempo de vida do nível emissor, e sua eficiência quântica de fluorescência, com a concentração de íons de Nd^{3+} , indicando fortes interações entre os íons. O tempo de vida do nível emissor foi obtido a partir do ajuste linear das curvas de decaimento temporal da luminescência em escala logarítmica, que mesmo para a amostra mais dopada apresentou um comportamento próximo do exponencial. Com o gráfico dos tempos de vida em função da concentração de Nd^{3+} , obtivemos o valor do parâmetro $p \approx 2$, que está relacionado com o número de íons interagindo, mostrando se tratar de interação do tipo dipolo-dipolo, que é a maioria das interações presentes em sistemas dopados com Nd^{3+} . Com a técnica de LT, utilizando o método dos tempos de vida normalizados, determinamos a eficiência quântica de fluorescência, η , a difusividade térmica, D , e o coeficiente de variação do caminho óptico com a temperatura, ds/dT . Foi observada uma forte diminuição de D com a concentração. Este comportamento é atribuído ao fato de que os íons de Nd^{3+} entram nesta matriz como um modificador de rede, diminuindo assim o livre caminho médio dos fônons, e conseqüentemente a D . Os efeitos dos processos de TE foram também observados na diminuição da η e avaliados calculando os micro-parâmetros de TE C_{DD} e C_{DA} . Uma figura de mérito, que nos mostra qual é a concentração ótima de dopante, foi obtido com o ajuste da eficiência quântica de fluorescência η versus a concentração de íons (N), apresentando uma concentração ótima em torno de 5×10^{20} íons/cm³ (3,6 at.%) e indicando que para finalidades prática, *Quenching* de concentração só começa a se tornar significativo para concentrações superiores a 3,6 at.%.

Com os estudos feitos até aqui, vimos que cerâmicas transparentes de Nd:YAG apresentam boas perspectivas que favorecem suas aplicações quando comparada com seu correspondente cristalino, uma vez que permite um alto níveis de dopagem de Nd^{3+} sem que se tenha uma redução significativa de sua qualidade óptica. O valor encontrado de $ds/dT = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$, quase a metade do valor encontrado na literatura para o cristal, nos mostra que a cerâmica de Nd:YAG apresenta menor distorção óptica quando submetida a variações de temperatura, apresentado menos efeitos de distorção do feixe laser.

REFERÊNCIAS

- [1] Li, Y., I. Duncan, and T. Morrow, New Photocalorimetric Compensation Technique for Determining Absolute Fluorescence Quantum Efficiencies of Optically-Active Ions in Laser Materials. *Journal of Luminescence*, 1991. **50**(2): p. 69-73.
- [2] Munoz, J.A., J.O. Tocho, and F. Cusso, Experimental determination of the luminescent quantum efficiency of the laser emitting level of Nd³⁺ ions in lithium niobate. *Europhysics Letters*, 1998. **43**(2): p. 159-164.
- [3] Dianov, E.M., et al., Einstein coefficients, stimulated emission cross sections, and absolute quantum efficiencies of luminescence from the metastable state ⁴F_{3/2} of Nd³⁺ in laser glasses and garnet crystals. *Sov. J. Quantum Electronics*, 1976. **6**(1): p. 90-94.
- [4] Krupke, W.F., Radiative Transition Probabilities within 4F₃ Ground Configuration of Nd-Yag. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1971. **QE 7**(4).
- [5] Devor, D.P. and L.G. Deshazer, Evidence of Nd-Yag Quantum Efficiency Dependence on Nonequivalent Crystal-Field Effects. *Optics Communications*, 1983. **46**(2): p. 97-102.
- [6] Lupei, V., et al., Laser emission under resonant pump in the emitting level of concentrated Nd : YAG ceramics. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**(5): p. 590-592.
- [7] Wisdom, J., M. Digonnet, and R.L. Byer, Ceramic lasers: Ready for action. *Photonics Spectra*, 2004. **38**(2).
- [8] Omatsu, T., et al., Power scaling of highly neodymium-doped YAG ceramic lasers with a bounce amplifier geometry. *Optics Express*, 2005. **13**(18): p. 7011-7016.
- [9] Torchia, G.A., et al., Highly efficient laser action in femtosecond-written Nd : yttrium aluminum garnet ceramic waveguides. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(11).
- [10] Jacinto, C., et al., Microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties of Nd:YAG fine grain ceramics and crystals (vol 129, art no 104705, 2008). *Journal of Chemical Physics*, 2008. **129**(24).
- [11] Taira, T., RE³⁺-Ion-Doped YAG Ceramic Lasers. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2007. **13**(3): p. 798.
- [12] Lupei, V., A. Lupei, and A. Ikesue, Transparent Nd and (Nd, Yb)-doped Sc₂O₃ ceramics as potential new laser materials. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(11): p. 111118.

- [13] Jacinto, C., et al., Normalized lifetimes thermal lens method for the determination of luminescence quantum efficiency and thermo-optical coefficients: Application to Nd³⁺-doped glasses. *Physical Review B*, 2006. **73**(12): p. 125107.
- [14] Svelto, O., *Principles of Lasers*. fourth ed. 1998, New York: Springer.
- [15] Forster, T., *Zwischenmolekulare Energiewanderung Und Fluoreszenz. *Annalen Der Physik*, 1948. **2**(1-2): p. 55-75.
- [16] Dexter, D.L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *Journal of Chemical Physics*, 1953. **21**(5): p. 836-850.
- [17] Caird, J.A., A.J. Ramponi, and P.R. Staver, Quantum Efficiency and Excited-State Relaxation Dynamics in Neodymium-Doped Phosphate Laser Glasses. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1991. **8**(7): p. 1391-1403.
- [18] Doualan, J.L., et al., Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers. *Physical Review B*, 2000. **62**(7): p. 4459-4463.
- [19] de Camargo, A.S.S., et al., Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2007. **101**(5).
- [20] Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.
- [21] Messias, D.N., et al., Thermal and optical properties of Yb³⁺- and Nd³⁺-doped phosphate glasses determined by thermal lens technique. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 2007. **43**(9-10): p. 751-757.
- [22] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (Wiley, New York 2005).
- [23] Mansanares, A.M., et al., Photoacoustic and ESR Studies of Iron-Doped Soda-Lime Glasses - Thermal-Diffusivity. *Physical Review B*, 1989. **40**(11): p. 7912-7915.
- [24] Jacinto, C., et al., Thermal properties of barium titanium borate glasses measured by thermal lens technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006. **352**(32-35): p. 3577-3581.
- [25] Aggarwal, R.L., et al., Measurement of thermo-optic properties of Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, YAlO₃, LiYF₄, LiLuF₄, BaY₂F₈, KGd(WO₄)₂, and KY(WO₄)₂ laser crystals in the 80-300 K temperature range. *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(10).

- [26] Nunes, A.R., et al., Time-resolved thermal lens determination of the thermo-optical coefficients in Nd-doped yttrium aluminum garnet as a function of temperature. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(25): p. 5183-5185.
- [27] Jacinto, C., et al., Fluorescence quantum efficiency and Auger upconversion losses of the stoichiometric laser crystal NdAl₃(BO₃)₄. *Physical Review B*, 2005. **72**(23): p. 235111.
- [28] Jacinto, C., et al., Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd³⁺-doped materials. *Optics Express*, 2005. **13**(6): p. 2040-2046.
- [29] Kushida, T., Energy-Transfer and Cooperative Optical Transitions in Rare-Earth Doped Inorganic Materials .1. Transition Probability Calculation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1973. **34**(5): p. 1318-1326.
- [30] Judd, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, 1962. **127**(3).
- [31] Ofelt, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962. **37**(3).
- [32] Payne, S.A., et al., The Mechanism of Tm -] Ho Energy-Transfer in Liyf₄. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1992. **4**(44): p. 8525-8542.
- [33] Lupei, V., et al., The effect of Nd concentration on the spectroscopic and emission decay properties of highly doped Nd : YAG ceramics. *Physical Review B*, 2001. **64**(9): p. 092102.

5 INVESTIGAÇÃO DE PERDAS POR CONVERSÃO ASCENDENTE AUGER EM CRISTAIS GARNETES CGGG DOPADOS COM Nd^{3+} , USANDO A TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.

Nos capítulos anteriores apresentamos alguns processos de transferência de energia que contribuem para o decaimento não radiativo, ou seja, provedores de perdas do nível laser emissor por *down-conversion*. Até então vimos como a eficiência quântica de fluorescência, bem como o tempo de vida do nível laser emissor, são influenciados pelos processos intrínsecos do material, tais como: Migração de energia, relaxação cruzada e decaimento por multifônons. No entanto, em sistemas lasers dopados com Nd^{3+} , no regime de alta ou moderada intensidade de bombeio, e/ou elevada concentração de íons, as perdas do nível laser emissor devido à conversão ascendente Auger passa a ser extremamente importante [1-6]. Neste capítulo, iremos estudar os efeitos do processo de conversão ascendente Auger sobre a eficiência quântica de fluorescência e a geração de calor utilizando a técnica de LT.

5.1 Conversão Ascendente Auger (*Upconversion Auger*)

No regime de altas ou moderadas intensidades de bombeio e/ou altas concentrações de íons, um importante processo de excitação que popula os estados de energia superior ao metaestável torna-se bastante expressivo. Esse é conhecido como Conversão Ascendente Auger (CAA) ou *upconversion Auger*. Em sistemas lasers dopados com Nd^{3+} a dinâmica dos processos de CAA (Figura 2.5) se dá com a interação não radiativa de dois íons vizinhos inicialmente no estado excitado $^4\text{F}_{3/2}$, de modo que um deles é levado ao estado fundamental e o outro é promovido para um dos níveis acima do $^4\text{F}_{3/2}$ ($^4\text{G}_{7/2}$, $^2\text{K}_{13/2}$, $^4\text{G}_{3/2}$, $^2\text{D}_{3/2}$, $^4\text{G}_{11/2}$ ou $^2\text{K}_{15/2}$) retornado então para seu estado inicial [4-8]. Ao final deste processo, temos apenas um íon no estado excitado e uma grande quantidade de energia proveniente do sistema de bombeio convertida em calor. Desta forma, suas principais conseqüências são a deposição de calor na matriz hospedeira aumentando assim a carga térmica, e a diminuição da população do estado excitado [9, 10]. Como conseqüência, estes efeitos danosos acabam contribuindo para a formação da LT e diminui a eficiência quântica de fluorescência do nível laser emissor. Por outro lado, a eficiência quântica de fluorescência desse nível laser emissor está diretamente relacionada à densidade de energia alcançada por um determinado sistema de bombeio, e assim, determina a potência de saída do sistema laser [11-13]. Neste âmbito, o conhecimento

do processo de CAA, bem como seus efeitos sobre o desempenho do meio laser ativo, é de fundamental importância para a engenharia e caracterização de matérias lasers.

Como podemos ver o processo de CAA está diretamente relacionado à população do estado excitado. Uma vez que esta é diretamente proporcional a concentração de íons presentes na matriz hospedeira e a intensidade de bombeio, este fenômeno se torna mais crítico no regime de altas concentrações e/ou altas potências de excitação. Portanto, quanto maior for a concentração e/ou a intensidade de bombeio, mais pronunciado será o processo de *upconversion Auger*, bem como as perdas provenientes dele.

5.2 Fundamentos Teóricos da CAA

Quando o processo de CAA torna-se significativo mais um canal de decaimento não radiativo deve ser adicionado à dinâmica de população do sistema laser. Assim, torna-se necessário introduzir a taxa de decaimento por CAA que é dada por $W_{Aug} = \gamma N_e$, onde γ é o parâmetro de CAA (cm^3/s) e N_e a população de íons no estado excitado ${}^4F_{3/2}$ (cm^{-3}). Deste modo, a dinâmica temporal da população do estado excitado, considerando os mecanismos de CAA, pode ser descrita através da seguinte equação de taxa:

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{\sigma_{abs} I}{h\nu_{exc}} N_g - \frac{N_e}{\tau} - \gamma N_e^2, \quad (5.1)$$

onde N_g é a população de íons no estado fundamental (${}^4I_{9/2}$), σ_{abs} é a seção de choque de absorção na energia do fóton de bombeamento $h\nu_{exc}$, I é a intensidade de excitação e γ é o parâmetro de *upconversion Auger*. No regime de baixa intensidade de bombeio ($\gamma N_e \ll \tau^{-1}$), o decaimento da fluorescência é basicamente exponencial com a taxa de decaimento τ^{-1} dada pela soma das taxas radiativa e não radiativas, de modo que o terceiro termo da Eq. (5.1) torna-se desprezível (nulo). No entanto, quando W_{Aug} é significativo (aumenta com N_e), o decaimento temporal da luminescência torna-se não exponencial, diminuindo assim o tempo de descida da intensidade de fluorescência.

Como apresentado nos capítulos anteriores, para potência de bombeio baixa, ou seja, na ausência dos processos de CAA, a eficiência quântica de fluorescência do nível emissor é

dada por $\eta = \tau/\tau_{rad}$. Já quando os processos de *upconversion Auger* se tornam relevantes, a taxa de decaimento total passa a ser expressa por $W_T = \tau^{-1} + \gamma N_e$. Desta forma, a eficiência quântica de fluorescência é descrita por:

$$\eta_{Aug} = \frac{\eta}{1 + \beta n_e}, \quad (5.2)$$

em que η_{Aug} e η são as eficiências quântica de fluorescência na presença e ausência de CAA, respectivamente, $n_e = N_e/N_T$ é a fração de íons no estado excitado, $\beta = \gamma\tau N_T$ é um parâmetro adimensional relacionado com a intensidade dos processos de CAA, onde $N_T = N_e + N_g$, e τ o tempo de vida na ausência de *upconversion Auger*.

Sendo $S = \langle I(r) \rangle / I_S$, podemos reescrever a Eq. (5.1) da seguinte forma,

$$\tau \frac{dN_e}{dt} = SN_T - (S + 1)N_e - \gamma\tau N_e^2, \quad (5.3)$$

cuja solução no regime estacionário ($t \rightarrow \infty$ e $dN_e/dt = 0$) é dada por:

$$n_e = \frac{-(S + 1) + \sqrt{(S + 1)^2 + 4S\beta}}{2\beta}, \quad (5.4)$$

onde S é o parâmetro de saturação, em que a intensidade de saturação no comprimento de onda de excitação é dado por $I_S = h\nu_{exc}/\sigma_{abs}\tau$, e a intensidade média ao longo da amostra e na direção radial é descrita como $\langle I(r) \rangle = (1 - R)I_0L_{ef}/2L$, em que $I_0 = 2P_{in}/\pi w_e^2$, $L_{ef} = [1 - e^{-A_e L}]/A_e$ é o comprimento efetivo da amostra e $(1 - R)$ com $R = [(n - 1)/(n + 1)]^2$ considera a refletividade da amostra. Portanto, temos que:

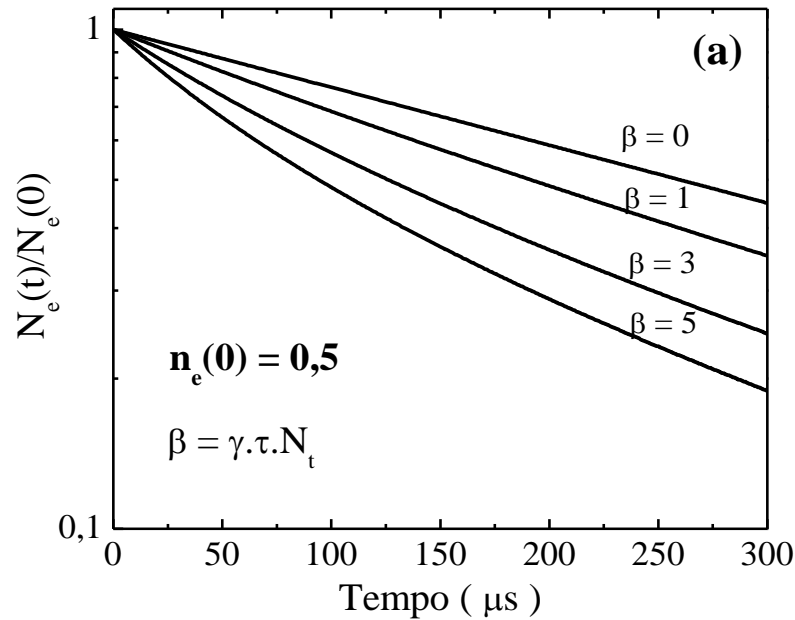
$$S = \frac{(1 - R)I_0L_{ef}}{2LI_S}. \quad (5.5)$$

A obtenção do parâmetro γ tem sido feita através da medida do decaimento temporal da luminescência resolvendo a Eq. (5.1) para o regime de excitação pulsada ($t > 0, I = 0$ e $N_e(0) \neq 0$), em que a população inicial $N_e(0)$ está relacionada com a energia incidente por, $N_e(0) = 1 - e^{-F/F_S}$, onde F e F_S são respectivamente as fluências de excitação e de saturação, onde $F_S = h\nu_{exc}/\sigma_{abs}$ [5]. Assim, resolvendo a Eq. (5.1) para o regime pulsado, obtém-se uma solução que deixa de ser exponencial, e assume uma forma um pouco mais complexa, dada por [3, 12, 14-18]:

$$n_e(t) = \frac{n_e(0)e^{-t/\tau}}{1 + \beta n_e(0)[1 - e^{-t/\tau}]} \quad (5.6)$$

No entanto, este método em geral possui algumas inconveniências, por exemplo, além da necessidade de laser pulsado, exige muita potência de excitação que as vezes chega próximo ao limiar de dano do material que se deseja estudar [3, 9]. Da Eq. (5.6) podemos notar que quando $\beta \rightarrow 0$, ou seja, para o regime de intensidade de bombeio baixa, onde CAA torna-se desprezível, o decaimento da luminescência é praticamente exponencial. Já para $\beta \neq 0$, nota-se uma redução no tempo de descida da intensidade de fluorescência. Na Figura 5.1 apresentamos uma simulação do comportamento do decaimento da fluorescência para vários valores de β considerando $n_e(0) = 0,5$.

Figura 5.1 - Simulação do decaimento da fluorescência em escala logarítmica para vários valores de β onde foi considerada a fração de população no estado excitado inicial como $n_e(0) = 0,5$ e $\tau = 300 \mu s$.

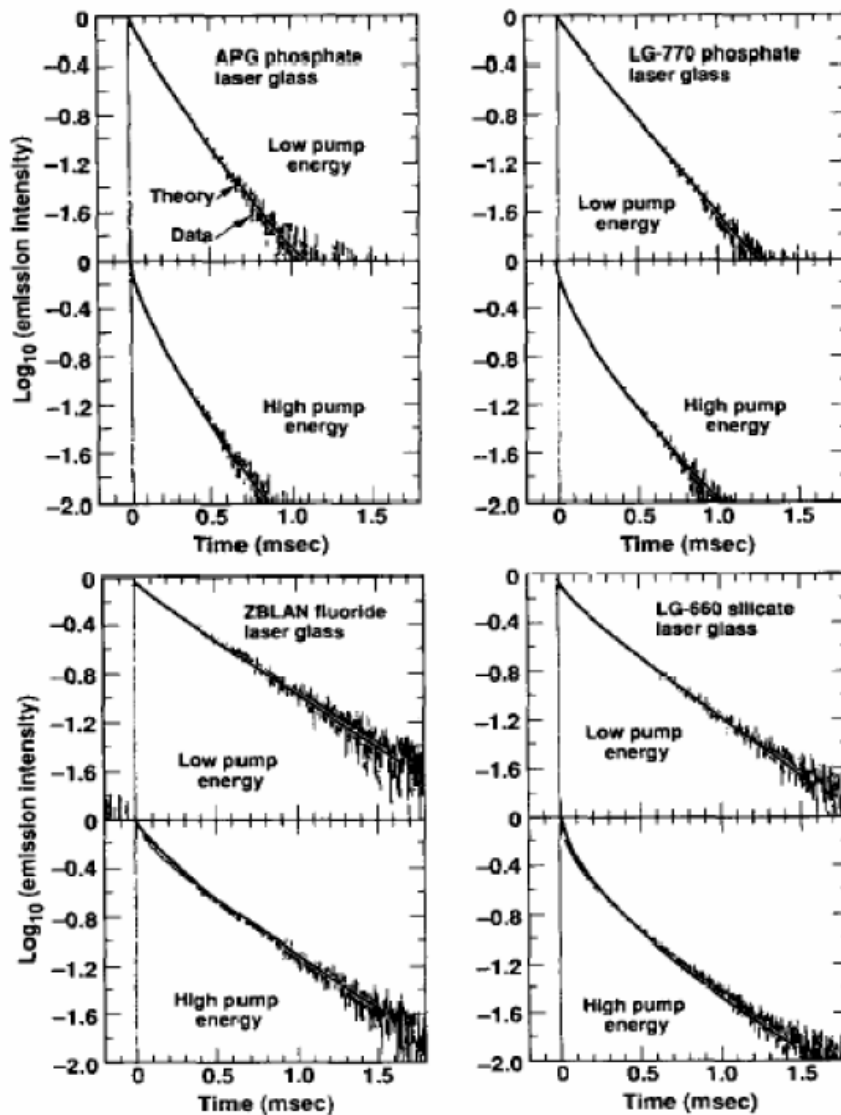


Fonte: C. Jacinto, Tese, 2006 [20].

Como podemos observar na Figura 5.1, na ausência de CAA, o decaimento da luminescência em escala logarítmica é praticamente linear. Já quando β se torna diferente de zero temos um comportamento não linear que se torna mais expressivo com o aumento de β . Portanto, se observa uma forte dependência do tempo de vida e conseqüentemente da eficiência quântica de fluorescência com o processo de CAA.

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados experimentais da luminescência obtidos por Payne *et al.*[3] para determinação do parâmetro de CAA em vidros dopados com Nd^{3+} . Payne *et al.* [4] também fizeram medidas do decaimento temporal da luminescência em cristal de LiSAF dopado Cr^{3+} para os quais determinaram o parâmetro de CAA cujo valor encontrado foi $\gamma = (4,7 \pm 0,4) \times 10^{-15} cm^3 s^{-1}$.

Figura 5.2 - Curvas transientes do decaimento temporal da luminescência, em escala logarítmica, observadas em baixas e altas intensidades de bombeio para alguns vidros dopados com Nd^{3+} [3].



Fonte: Payne, S.A., et al., 1994 [3].

Nos resultados obtidos por Payne *et al.* [3], apresentados na Figura 5.2, podemos ver que o comportamento não exponencial do decaimento da luminescência torna-se mais evidente para altas potências de bombeio e altas concentrações de íons. O que era de se esperar, pois, conforme discutido anteriormente, W_{Aug} é diretamente proporcional a N_e que aumenta com a potência incidente e a concentração de íons. Uma informação importante é que para se obter um desvio expressivo do comportamento exponencial para determinar β com maior precisão, foram utilizadas altas intensidades de bombeio que pôde chegar a

$n_e > 0,2$, e mesmo assim os resultados obtidos por Payne *et al.* [3] apresentaram incertezas de $\pm 30\%$.

Para uma melhor compreensão do significado físico do parâmetro de CAA, defini-se a população característica, ou densidade de inversão crítica como:

$$N_{ic} = (\gamma\tau)^{-1}. \quad (5.7)$$

Esta é o valor da população de íons no estado excitado na qual a taxa de CAA torna-se igual a taxa de emissão: $W_{Aug} = \gamma N_e = \tau^{-1}$. Como exemplo, vamos analisar os resultados obtidos por Payne *et al.* [4] para o cristal LiSAF cujo $N_{ic} \approx 1,5 \times 10^{20}$ íons/cm³. Multiplicando o valor de N_{ic} pela seção de choque de ganho, $\sigma_g(\lambda = 1,06\mu\text{m}) = 2 \times 10^{-20}$ cm², é possível obter o coeficiente de ganho característico $3,0\text{cm}^{-1}$. Assim, para o caso em que se deseja aplicar este material como meio ativo para laser em que necessita de armazenamento de energia, o laser precisará operar com coeficiente de ganho abaixo desse valor para permanecer eficiente.

5.3 Utilização da Técnica de LT para Obtenção do Parâmetro de CAA

Outra forma de se obter o parâmetro de *upconversion Auger* é por meio da técnica de lente térmica. Esta técnica de espectroscopia oferece grandes vantagens para a obtenção desse parâmetro quando comparada ao método apresentado anteriormente, pois, requer muito menos potência de bombeio além de apresentar maior sensibilidade, possibilitando resultados mais precisos. A utilização da espectroscopia de LT para determinar o parâmetro de CAA foi introduzida por Pilla *et al.* [6] para materiais dopados com Cr³⁺. Em nosso trabalho utilizaremos esta metodologia para analisar o comportamento da eficiência quântica de fluorescência na presença dos processos de *upconversion Auger* em cristais garnetes CGGG dopados com Nd³⁺, bem como para obter o parâmetro de CAA e a concentração crítica.

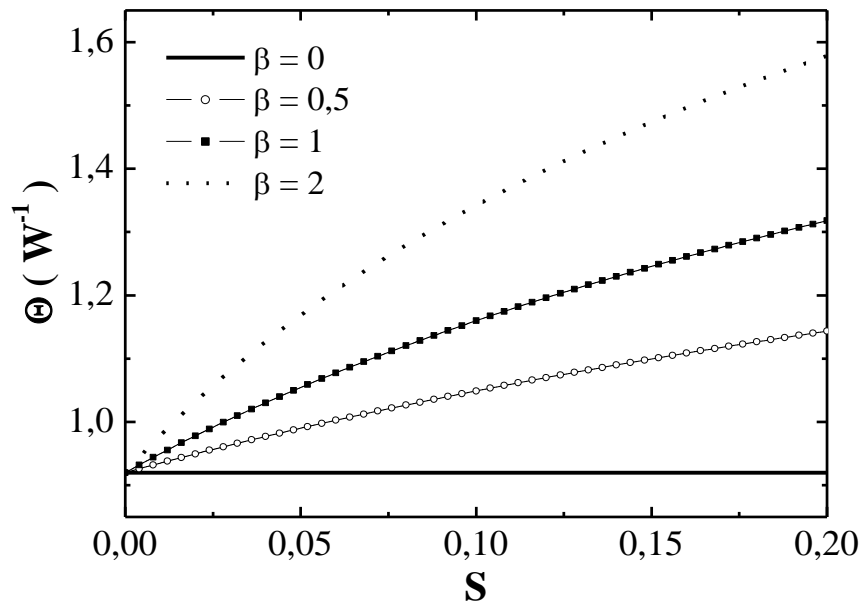
Vimos no capítulo 3 que a variação de fase de LT (θ), expressa pela Eq. (3.5), é linearmente dependente da potência de excitação (P_{in}), e a mudança de fase dividido pela potência absorvida (Θ) é constante com P_{in} [Eq. (4.5)]. Entretanto, vimos que na presença do processo de CAA a eficiência quântica de fluorescência passa a ser dependente do parâmetro

de *upconversion Auger* (através de $\beta = \gamma\tau N_T$) e n_e , os quais também variam com a intensidade de bombeio. Portanto, usando as Eqs. (4.5) e (5.2), podemos obter a mudança de fase normalizada pela potência absorvida na presença de CAA da seguinte forma:

$$\Theta = C \left(1 - \frac{\eta}{1 + \beta n_e} \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \right). \quad (5.8)$$

Nesta equação observa-se que Θ não é mais independente de P_{in} . Assim, podemos obter o parâmetro de CAA medindo Θ como função do parâmetro de saturação S , ou seja, para vários valores de n_e , determinando β e então $\gamma = \beta/\tau N_T$. Na Figura 5.3 apresentamos uma simulação do comportamento de Θ em função de S na presença de *upconversion Auger* para vários valores de β .

Figura 5.3 - Simulação do sinal de LT normalizado pela potência absorvida em função do parâmetro de saturação S para $C = 4 \text{ W}^{-1}$, $\langle \lambda_{em} \rangle = 1060 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 810 \text{ nm}$ [19].

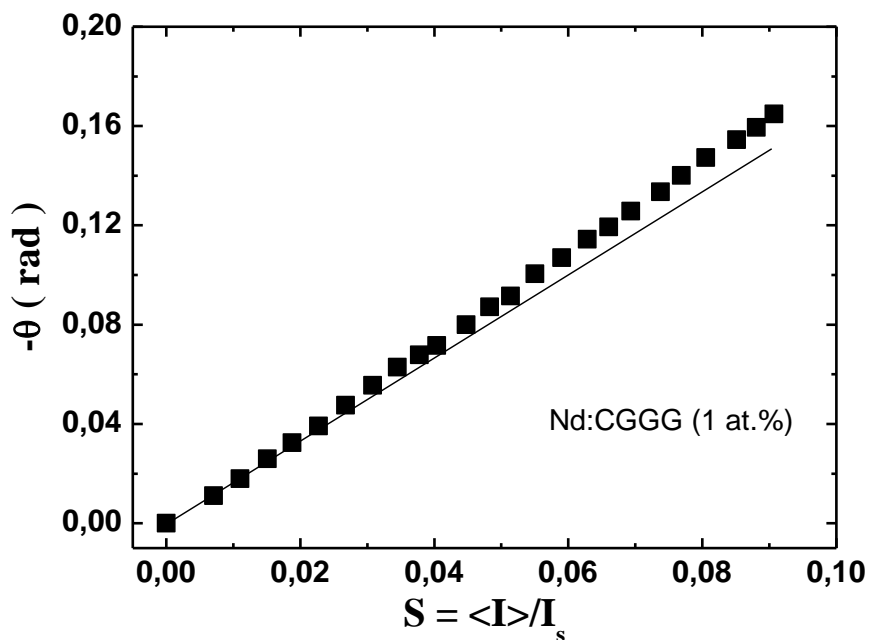


Fonte: C. Jacinto, Tese, 2006 [19].

Como podemos ver na Figura 5.3, para uma pequena variação de β observa-se uma grande variação no sinal de LT normalizado pela potência absorvida, mesmo para pequenos valores de S . Esse comportamento nos mostra a grande sensibilidade da técnica de LT a pequenas mudanças do parâmetro de CAA, podendo assim ser determinado com boa precisão, mesmo para valores relativamente pequenos de intensidade de bombeio. Outra observação importante a ser salientada, é a notável contribuição do processo de CAA na geração de calor, que é experimentada pela técnica de LT.

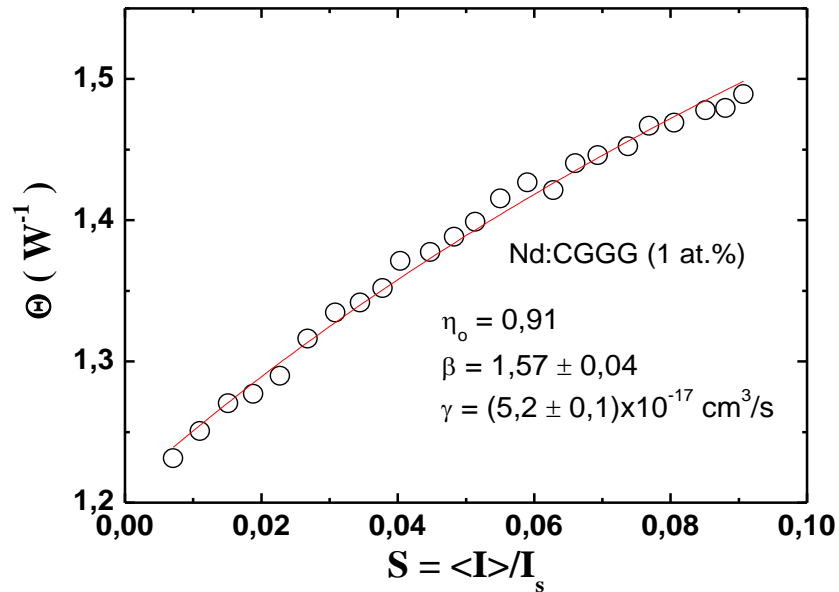
Na Figura 5.4 apresentamos a amplitude da fase θ em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 1 at.% de Nd^{3+} , onde é observado um comportamento não linear. Esta não linearidade de θ com S indica um aumento do calor gerado na amostra, causado pelos processos de decaimentos não radiativos devido ao efeito de CAA.

Figura 5.4 - Amplitude da fase θ em função do parâmetro de saturação S . Comprimento de onda de excitação usado foi 808 nm. A linha sólida é apenas uma reta para melhor visualizarmos o desvio linear de θ .



Fonte: Autor, 2011.

Figura 5.5 - Sinal de LT dividido pela potência absorvida (Θ) em função do parâmetro de aturação S . A linha sólida é o ajuste teórico com a Eq. (5.8). O comprimento de onda de excitação usado foi 808 nm.



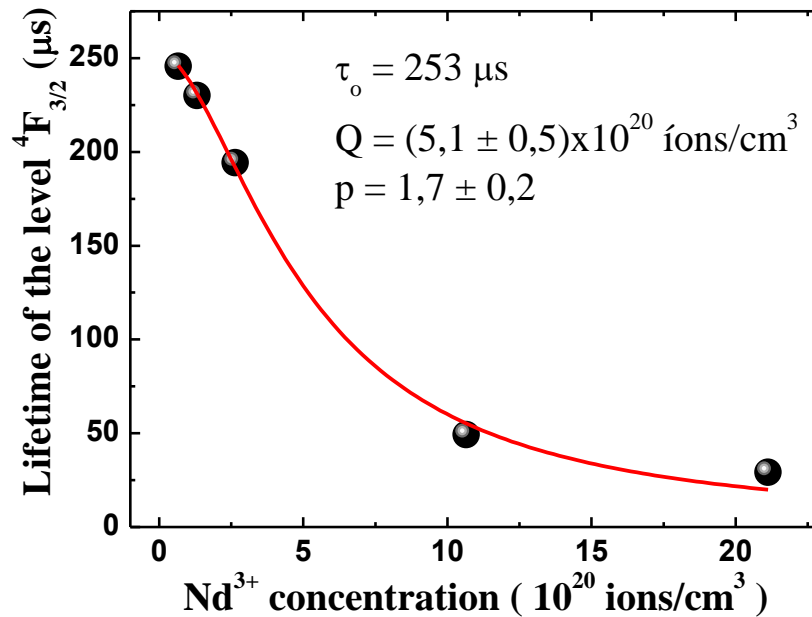
Fonte: Autor, 2011.

Podemos melhor observar este comportamento não linear na Figura 5.5, onde apresentamos o sinal de LT dividido pela potência absorvida (Θ) em função do parâmetro de saturação S . Com os dados experimentais de Θ versus S , fizemos um ajuste teórico com a Eq. (5.8) deixando como únicos parâmetros ajustáveis C e β . Uma vez conhecido τ e N_t , pode-se determinar γ .

Para determinarmos $\eta_0 = \tau / \tau_{rad}$ (na ausência de CAA) medimos os tempos de vida do nível laser emissão para baixa intensidade de excitação em função da concentração de Nd^{3+} . Os resultados são apresentados na Figura 5.6. Fazendo o ajuste com a Eq. (4.3) obtivemos Q , p e τ_0 . Os valores encontrados estão na Figura 5.6. De fato, o parâmetro Q é muito alto quando comparado, por exemplo, com a cerâmica de Nd:YAG ($3,8 \times 10^{20}$ íons/ cm^3). Isto indica que o cristal Nd:CGGG apresenta menos perdas devido a *quenching* de concentração que a cerâmica de Nd:YAG. Também notamos que $p \sim 2$ foi obtido o que coloca a RC como sendo o principal processo envolvido no *quenching* de concentração. Usando τ_0 como sendo τ_{rad} encontramos $\eta_0 = 0,91$ que foi o valor usado no ajuste dos dados da Figura 5.5. Usar $\tau_{rad} = \tau_0$ é supor que $W_{mf} = 0$ para a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Nd^{3+} nesse cristal. Isso

é justificado pelo valor alto de η_0 para essa concentração de 1 at.%. Valor parecido para esse τ_{rad} tem também sido obtido por Judd-Ofelt [21-22].

Figura 5.6 - Tempo de vida de fluorescência do nível ${}^4F_{3/2}$ em função da concentração de Nd^{3+} .

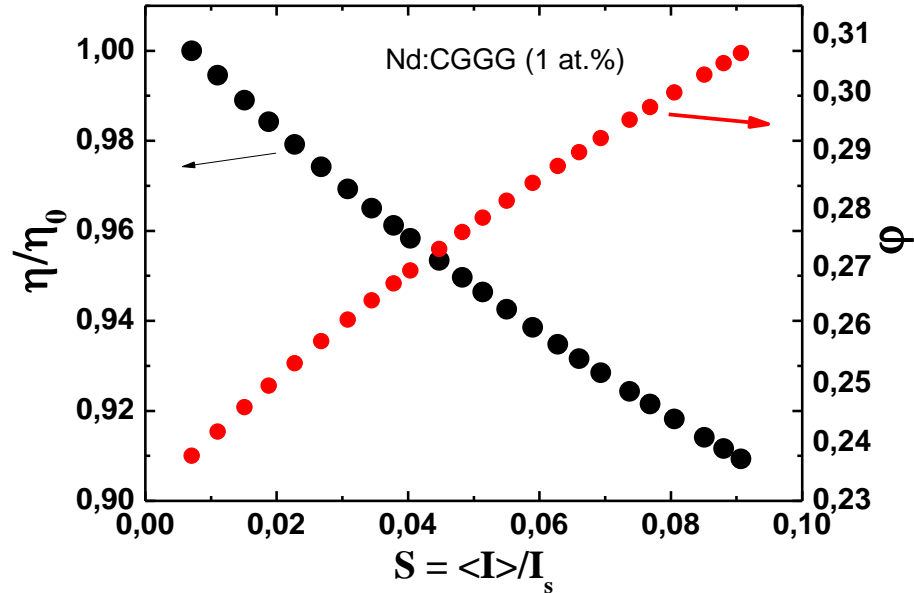


Fonte: Autor, 2011.

Na Figura 5.5 estão apresentados os valores de β e γ encontrados a partir do ajuste com a Eq. (5.8), para o cristal de Nd:CGGG dopado com 1 at. %, considerando $\eta_0 = 0,91$. Sabendo que $\langle \lambda_{em} \rangle = 1060 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$ e $N_t = 1,32 \times 10^{20}$ íons/ cm^3 obtivemos $\beta = 1,57 \pm 0,04$ e $\gamma = (5,2 \pm 0,1) \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{s}$.

O comportamento mostrado na Figura 5.5 está relacionado com a presença dos processos de *upconversion Auger* que atribuem mais um canal de decaimento não radiativo à dinâmica populacional do estado excitado, causando perdas no nível laser emissor com conseqüentes aumento do calor gerado (φ) e diminuição de η . Na Figura 5.7 apresentamos os comportamentos de φ e η normalizado com o parâmetro de saturação S.

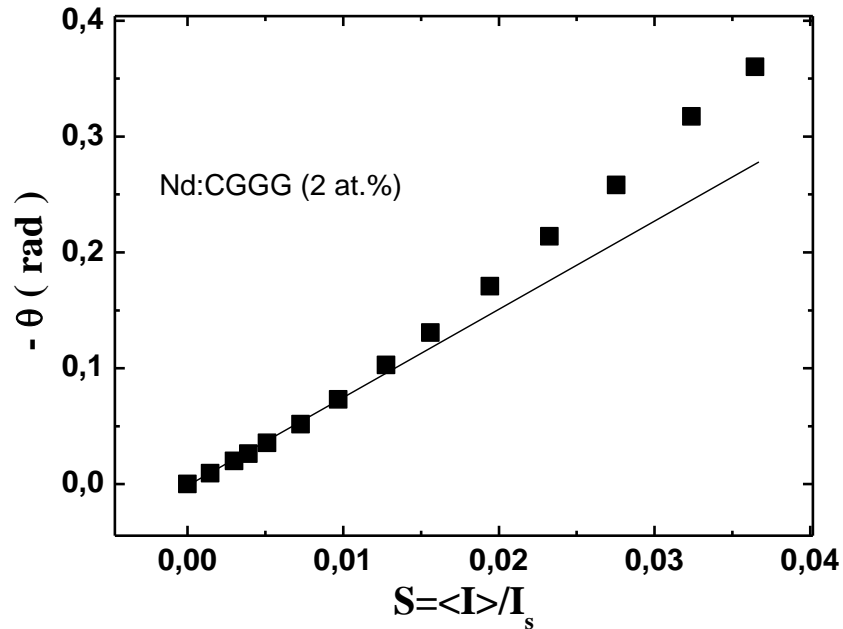
Figura 5.7 - Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e fração de energia absorvida e convertida em calor (φ) em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 1 at.% de Nd^{3+} .



Fonte: Autor, 2011.

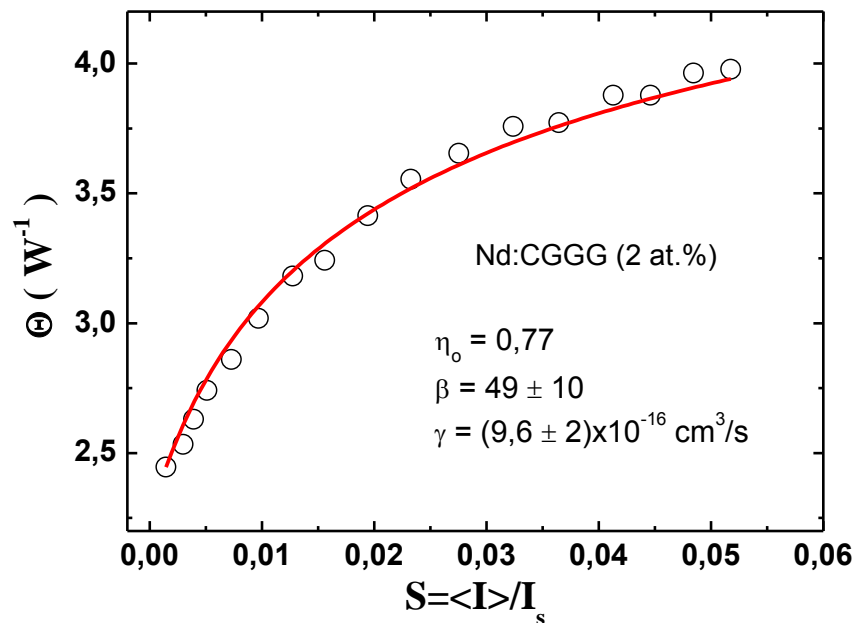
Também determinamos o parâmetro de CAA para a amostra de Nd:CGGG dopada com 2 at.% de Nd^{3+} . Em maiores concentração de íons os efeitos provocados pelo *upconversion Auger* são mais visíveis, uma vez que ele é proporcional a população de íons no estado excitado e conseqüentemente, a concentração de íons. Nas Figuras 5.8 e 5.9 apresentamos os gráficos de θ e Θ versus S obtidos para essa amostra com 2 at.%. Na Figura 5.9 também colocamos os valores usados e obtidos no ajuste com a Eq. (5.8). Para essa amostra usamos $\langle \lambda_{em} \rangle = 1060 \text{ nm}$, $\lambda_{exc} = 808 \text{ nm}$, $\eta_0 = 0,767$, e $N_t = 2,64 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$ e obtivemos $\beta = 49 \pm 10$ e $\gamma = (9,6 \pm 2) \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$. Note que os valores obtidos de β e γ para essa amostra com 2 at.% são uma ordem de grandeza maior que os obtidos para a amostra com 1 at. %. Isso é simplesmente o efeito da concentração de íons. No momento não conseguimos medir as amostras mais concentradas com 8 e 16 at.%, pois os níveis de potências requeridos são desprezíveis e ademais, outros problemas surgem devido a η (sem CAA) ser muito baixo.

Figura 5.8 - Amplitude da fase θ da LT em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+} . Alinha sólida é apenas uma reta para indicar o desvio linear de θ .



Fonte: Autor, 2011.

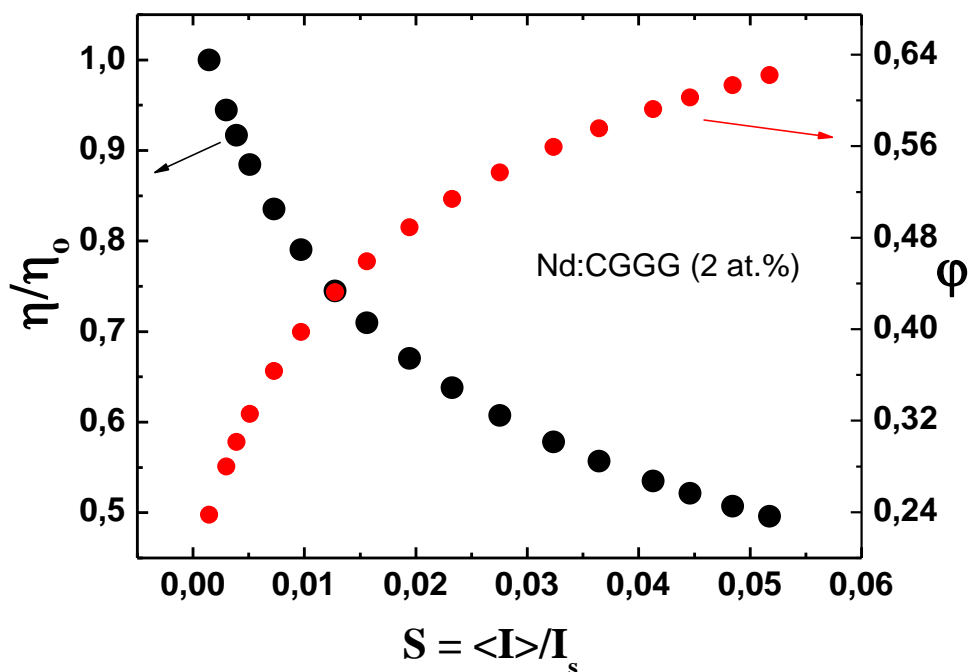
Figura 5.9 - Sinal de LT dividido pela potência absorvida (Θ) em função do parâmetro de saturação S , para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+} . A linha sólida é o ajuste usando a Eq. (5.8).



Fonte: Autor, 2011.

Na Figura 5.10 apresentamos a eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e a carga térmica (φ) em função do parâmetro de saturação S para essa amostra com 2 at.% de Nd^{3+} . Como pode ser notado nesta figura, essa amostra mais concentrada apresenta um comportamento mais forte com S que a anterior com metade da concentração. Isso é facilmente ou melhor compreendido no regime de saturação baixa ($S \ll 1$), onde pelas Eqs. (5.2) e (5.4): $n_e \approx S[1 - (1 + \beta)S]$ e $\eta_{Aug} \approx \eta[1 - \beta S + (1 + 2\beta)\beta S^2]$. Portanto, para $\beta S \ll 1$, η decresce linearmente e φ aumenta linearmente com S . Quando a concentração de íons dopantes aumenta, o comportamento parabólico de $\eta(S)$ torna-se mais evidente, como mostrado na Figura 5.10.

Figura 5.10 - Eficiência quântica de fluorescência normalizada (η_{Aug}/η) e fração de energia absorvida e convertida em calor (φ) em função do parâmetro de saturação S para o cristal CGGG dopado com 2 at.% de Nd^{3+} .



Fonte: Autor, 2011.

Na Tabela 5.1 resumimos os valores dos parâmetros β e γ encontrados para o cristal Nd:CGGG dopado com 1 e 2 at. %, juntamente com os valores de outros materiais para

comparação. Também apresentamos nesta mesma tabela o tempo de vida (τ) e a eficiência quântica de fluorescência e a densidade de inversão crítica.

Como podemos ver na Tabela 5.1, o cristal Nd:CGGG, para a concentração de $1,32 \times 10^{20}$ íons/cm³, apresenta um valor de γ 5 vezes menor que o cristal Nd:YAG e uma N_{ic} bem maior, $N_{ic} = 8,36 \times 10^{19}$ cm³. Este valor grande da densidade de inversão crítica é desejável, pois, assegura altas eficiências de conversão quando o sistema estiver operando sob forte intensidade de bombeio. Cabe mencionar ainda que não foi possível obter γ para as amostras com 8 e 16 at.% devido o efeito térmico muito forte para essas concentrações, ou seja, para baixíssimas potências de excitação o sinal de LT já era suficientemente grande. Para contornar esse problema deve-se reduzir a espessura da amostra. No entanto, temos carência desse cristal.

Tabela 5.1 - Parâmetros β e γ para os cristais CGGG, YLF e YAG e os vidros Q-98 (fosfato) e ZBLAN (fluoroindato) dopados com Nd³⁺[9, 19, 20]. São apresentados também os valores de τ e η_0 .

Amostra	N_t (10^{20} cm^{-3})	τ (μs)	η_0	β	γ ($10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$)	N_{ic} (10^{19} cm^3)
Nd:CGGG	1,32	230,04	0,91	1,57±0,04	0,52±0,01	8,36
	2,64	194,23	0,77	49±10	9,6±2	0,54
Nd:YLF	1,7	520	0,90	16,80	1,90	1,01
Nd:YAG	1,38	230	0,90	-	2,80	1,56
Q-98	1,1	346	0,90	1,54	0,41	7,14
(Kigre)	3,3	300	0,78	11,10	1,21	2,98
ZBLAN	1,9	460	0,88	3,66	0,42	5,18

Fonte: Autor, 2011. Guyot, 1995 [9]. C. Jacinto, Tese, 2006 [19]. C. Jacinto, 2005 [20].

5.4 Conclusões do Capítulo

Neste capítulo foram apresentadas determinação do parâmetro de CAA em cristais garnetes CGGG dopados com Nd³⁺ usando a técnica de espectroscopia de lente térmica. Foi observado um comportamento não linear do sinal de LT com a potência de excitação e

atribuído ao processo de CAA, que gera um aumento na carga térmica e uma diminuição na eficiência quântica de fluorescência. Com a dependência de θ/P_{abs} com a intensidade de bombeio foi possível obter o parâmetro de *upconversion Auger*. Uma redução de apenas 10% no valor de η foi obtido com o aumento da intensidade de excitação para a amostra dopada com 1 at.% de Nd^{3+} . No entanto, essa redução para a amostra com 2 at.% chegou a 50%, indicando que o processo de CAA não pode ser desprezado nesse sistema laser.

A densidade de inversão crítica foi também determinada e os resultados indicam o cristal CGGG dopado com Nd^{3+} como promissor quando se necessita armazenamento de energia, como em sistemas Q-switching.

Por fim, podemos concluir que a técnica de LT apresenta grandes vantagens para se determinar γ , uma vez que as medidas podem ser feitas no regime de baixas potências além de apresentar grande sensibilidade com a variação de β . E que a diminuição de η e da carga térmica (φ) é atribuída à presença dos processos de CAA, que dependem da concentração de íons e da intensidade de bombeio, sendo mais um canal de decaimento não radiativo. Desta forma, podemos concluir que o conhecimento do processo de CAA é de fundamental importância para a engenharia e caracterização de matérias lasers, e não pode ser desprezado na construção de laser de alta potência principalmente em lasers de microchip.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Balembois, F.D., F. Falcoz, P. Georges and A. Brun, Opt. Lett., 1997. **22**: p. 389.
- [2] S. Guy, C.L.B., D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Tropper and B. Ferrand, IEEE Journal of Quantum Electronics, 1998. **34**: p. 909.
- [3] Payne, S.A., et al., Auger up-Conversion Losses in Nd-Doped Laser Glasses. Optics Communications, 1994. **111**(3-4): p. 263-268.
- [4] Payne, S.A., et al., Properties of Crisralf6 Crystals for Laser Operation. Applied Optics, 1994. **33**(24): p. 5526-5536.
- [5] Doualan, J.L., et al., Excited-state absorption and up-conversion losses in the Nd-doped glasses for high-power lasers. Physical Review B, 2000. **62**(7): p. 4459-4463.

- [6] Pilla, V., et al., Fluorescence quantum efficiency measurements in the presence of Auger upconversion by the thermal lens method. *Optics Letters*, 2003. **28**(4): p. 239-241.
- [7] Pollnau, M., et al., Upconversion-induced heat generation and thermal lensing in Nd : YLF and Nd : YAG. *Physical Review B*, 1998. **58**(24): p. 16076-16092.
- [8] Chen, Y.F., et al., Study of high-power diode-end-pumped Nd : YVO₄ laser at 1.34 μ m: influence of Auger upconversion. *Optics Communications*, 1999. **163**(4-6): p. 198-202.
- [9] Guyot, Y., et al., Excited-State-Absorption and up-Conversion Studies of Nd³⁺-Doped-Single Crystals Y₃Al₅O₁₂, YLiF₄, and LaMgAl₁₁O₁₉. *Physical Review B*, 1995. **51**(2): p. 784-799.
- [10] Guy, S., et al., High-inversion densities in Nd : YAG: Upconversion and bleaching. *Ieee Journal of Quantum Electronics*, 1998. **34**(5): p. 900-909.
- [11] Svelto, O., *Principles of Lasers*. fourth ed. 1998, New York: Springer.
- [12] Powell, R.C., *Physics of Solid-State Laser Materials*. 1998, New York: Springer.
- [13] Jacinto, C., et al., Fluorescence quantum efficiency and Auger upconversion losses of the stoichiometric laser crystal NdAl₃(BO₃)₄. *Physical Review B*, 2005. **72**(23): p. 235111.
- [14] Palatella, L., et al., Microscopic treatment of upconversion in Nd³⁺-doped samples. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 2003. **20**(8): p. 1708-1714.
- [15] Ostroumov, V., et al., Study of luminescence concentration quenching and energy transfer upconversion in Nd-doped LaSc₃(BO₃)₄ and GdVO₄ laser crystals. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1998. **15**(3): p. 1052-1060.
- [16] Pollnau, M., et al., Upconversion, lifetime quenching, and ground-state bleaching in Nd³⁺: LiYF₄. *Optics Communications*, 1998. **147**(1-3): p. 203-211.
- [17] Pollnau, M., Decorrelation of luminescent decay in energy-transfer upconversion. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002. **341**(1-2): p. 51-55.
- [18] Zuegel, J.D. and W. Seka, Upconversion and reduced F-4(3/2) upper-state lifetime in intensely pumped Nd : YLF. *Applied Optics*, 1999. **38**(12): p. 2714-2723.
- [19] Jacinto, C., *Caracterização termo-óptica de materiais lasers usando a técnica de lente térmica*. 2006, IFSC/USP: São Carlos. p. 2006.

- [20] Jacinto, C., et al., Upconversion effect on fluorescence quantum efficiency and heat generation in Nd³⁺-doped materials. *Optics Express*, 2005. **13**(6): p. 2040-2046.
- [21] Jaque, D., et al., Fluorescence dynamics and laser properties of the Nd³⁺ : Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ crystal. *Journal of Luminescence*, 1999. **83-4**: p. 477-479.
- [22] Jaque, D., et al., Influence of neodymium concentration on the cw laser properties of Nd doped Ca₃Ga₂Ge₃O₁₂ laser garnet crystal. *Journal of Applied Physics*, 1999. **86**(12): p. 6627-6633.

6 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho utilizamos a técnica de LT para caracterizar as propriedades termo-ópticas da cerâmica de Nd:YAG e do cristal Nd:CGGG. Nossos esforços foram concentrados em estudar os mecanismos de perdas do nível laser emissor, promovidos por processos de transferência de energia (TE) conhecidos por *down-conversion* e *upconversion*. Essencialmente, os mecanismos aqui estudados foram os processos de Migração de Energia, Relaxação Cruzada e Conversão Ascendente Auger (também conhecido como *upconversion Auger*). Para isto a técnica de LT mostrou ser uma ferramenta poderosa para a obtenção dos parâmetros térmicos e ópticos, apresentando grandes vantagens, sobretudo na obtenção do parâmetro de CAA.

Os parâmetros termo-ópticos obtidos pela técnica de LT para a cerâmica de Nd:YAG mostraram boas perspectivas desse meio laser para certas aplicações, apresentando grandes vantagem quando comparada ao cristal Nd:YAG. Uma análise do tempo de vida do nível laser emissor, e de sua eficiência quântica de fluorescência, para a cerâmica de Nd:YAG com quatro concentrações de íons de Nd^{3+} , mostraram uma interação relativamente fraca entre os íons de Nd^{3+} resultando em uma diminuição fraca da luminescência, bem como do seu tempo de vida com o aumento da concentração. Essa interação fraca, ou seja, valor alto do parâmetro Q, juntamente com a qualidade óptica preservada para altas concentrações, indicam a cerâmica como um bom candidato para lasers de alta potência e de microchip. Com a técnica de LT, usando o método dos tempos de vida normalizados, obtivemos a eficiência quântica de fluorescência (η) em função da concentração de Nd^{3+} , de onde se pode investigar melhor o *quenching* de concentração. A supressão da luminescência apresentada na cerâmica de Nd:YAG pode ser atribuída aos processos de TE, mas precisamente migração de energia (ME) e relaxação cruzada (RC). No entanto, o comportamento de η com a concentração de Nd^{3+} depende fortemente do valor de C_{DA} e somente levemente do valor de C_{DD} , ou seja, uma pequena variação de C_{DA} leva a desvios grandes dos resultados experimentais de η versus Nd^{3+} , enquanto com uma variação grande de C_{DD} nenhuma mudança apreciável é vista na curva. Isto nos dá uma clara evidência de que a maior influência no *quenching* da fluorescência é principalmente devido à RC, embora C_{DD} seja uma ordem de magnitude maior que C_{DA} . Em relação as suas propriedades térmicas, a cerâmica de Nd:YAG apresentou um valor de ds/dT bem menor que o encontrado na literatura para o cristal Nd:YAG, o que

também a aponta como um forte candidato para algumas aplicações como, por exemplo, em lasers de microchip que exigem efeito térmico reduzido para maior estabilidade da cavidade, e altas concentrações de íons ativos para compensar a dimensão do meio de ganho. Outra característica favorável desta cerâmica foi obtida através de uma figura de mérito que nos indicou a concentração ótima de íons, pois nos casos que são necessários altas concentrações de íons temos o lado negativo da redução de η quando ela aumenta e, portanto, essa figura nos indica a concentração ótima. Para a cerâmica de Nd:YAG encontramos uma concentração ótima em torno de 5×10^{20} íons/cm³ (3,624 at.%), valor esse de concentração não conseguido na forma cristalina com qualidade óptica boa.

Nas cerâmicas de Nd:YAG investigamos as perdas devido aos processos conhecidos por *down-conversion*, ou seja, perdas para baixo. No entanto, existem também as perdas devido à *up-conversion*, ou mais precisamente conversão ascendente por transferência de energia ou, como também é conhecida, conversão ascendente Auger (CAA). Aqui também determinamos parâmetros de CAA e investigamos suas conseqüências sobre as propriedades termo-ópticas do cristal garnete Nd:CGGG. Para isso fizemos uso da técnica de LT. Tal estudo tem demonstrado uma forte influência dos processos de CAA na geração de calor e na diminuição da eficiência quântica de fluorescência, revelando ser um significativo canal de perdas que, sem sobras de dúvidas deve ser considerado na arquitetura de laser de alta potência. A técnica de LT apresentou grandes vantagens para se determinar o parâmetro de CAA (γ), por permitir realizar medidas no regime de baixas potências devido à sua alta sensibilidade. Além disso, a determinação da inversão característica apresentou um valor consideravelmente alto, o que é desejável uma vez que este parâmetro mostra a energia de saída do sistema, assegurando a eficiência de conversão para o sistema operando sob uma determinada intensidade de bombeio.

Por fim, concluímos que os estudos das propriedades espectroscópicas de materiais dopados com Nd³⁺ são de fundamental importância para uma compreensão completa de suas propriedades lasers. E de forma geral, o conhecimento dos diversos processos de transferência de energia que determinam a eficiência de sistemas lasers são de fundamental importância para sua engenharia e caracterização, devendo ser levados em consideração em qualquer tentativa de se obter sistemas laser eficientes, principalmente em lasers de altas potências.

Como perspectivas ou simplesmente trabalhos futuros que complementarão os resultados aqui apresentados, podemos citar:

- Estudar os mecanismos de perdas por CAA nas cerâmicas de Nd:YAG em função da concentração de Nd^{3+} usando a técnica de LT, z-scan e decaimento da fluorescência;
- Investigar as perdas por *down-conversion* dos cristais garnetes CGGG dopados com Nd^{3+} usando a técnica de LT;
- Complementar os estudos de CAA nos cristais Nd:CGGG medindo as outras concentrações e assim entender a natureza desse processo com a concentração de íons em ambos os materiais explorados aqui;
- Investigar as contribuições eletrônicas, ou seja, lente de população nesses materiais, pois esta também leva a distorções do feixe laser e podem inclusive ser mais efetivas que os efeitos térmicos.