

## DESENVOLVIMENTO DE LASERS SINTONIZÁVEIS EM MATRIZES SÓLIDAS

S. P. Morato, N. D. Vieira Jr., M. M. F. Vieira, L. Gomes,  
S. L. Baldochi, L. Prado, W. de Rossi, F. E. Costa<sup>1</sup>,  
E. Martins<sup>2</sup>, M. Duarte<sup>3</sup>, F. L. Carnavan<sup>3</sup>, R. E. Samad<sup>3</sup>  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP,  
C.P. 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP

Caracterizam-se como meio lasers ativos vibrônicos os elementos que, apresentam bandas largas, propícias para obtenção de ação laser sintonizável ou geração de pulsos curtos. Dentre as categorias de lasers vibrônicos, destacam-se os lasers de centro de cor, os lasers de metais de transição e os lasers com dopantes associados a centros de cor. É o objetivo desse trabalho o crescimento de um novo material hospedeiro, o  $BaLiF_3$ , que é uma perovskita invertida, para incorporar vários dopantes<sup>3</sup> e investigar as suas propriedades ópticas como meios laser ativos.

### INTRODUÇÃO

Lasers vibrônicos são lasers que se utilizam das propriedades de emissão de uma particular espécie laser ativa, que apresenta uma transição eletrônica acoplada a um conjunto de transições vibrônicas, de muito menor energia. Assim, sua emissão cobre uma ampla faixa espectral, em geral uma fração significativa de sua energia de transição. Devido à presença de muitos modos de vibração, o alargamento de linha é homogêneo, produzindo bandas de absorção e emissão lisas, o que permite a sintonia da emissão laser pelo controle dos parâmetros do ressonador<sup>[1]</sup>. Assim, o meio apropriado para se obter laser vibrônicos são os meios sólidos, em particular os cristais. O ganho líquido numa particular frequência do laser, pode ser determinado pelo uso de elementos que apresentam perdas sintonizáveis como grades de difração<sup>[2]</sup>, prismas, etalons, elementos birefringentes, espelhos especiais, além do controle do comprimento do ressonador<sup>[3]</sup>. Definição em comprimentos<sup>[4]</sup> de onda de emissão de 1 parte em  $10^{10}$  já foram obtidos. Além disso, estes tipos de lasers permitem a geração de pulsos ultra curtos, a exemplo dos lasers de corante<sup>[1]</sup>, pois a duração do pulso, em última instância, é limitada pelo princípio da incerteza.

Até o momento, a faixa espectral mais estudada e que apresenta resultados de lasers viáveis é a do infravermelho próximo, em decorrência fundamentalmente da necessidade de meios hospedeiros transparentes na região de transições de interesse e também porque as transições eletrônicas de menor energia, responsáveis pelo ciclo óptico envolvido na ação laser da maior parte dos elementos, ocorrem na região do visível e infravermelho próximo.

As propriedades de um laser decorrem essencialmente das propriedades espectroscópicas da espécie laser ativa. O material hospedeiro tem o papel primordial de prover as condições físicas de poder sediá-lo, quanto a: estado de carga, campo

cristalino, concentração permitida, perfil de dopagem (que por sua vez dependem das condições de crescimento e o coeficiente de segregação do dopante na matriz), transparência óptica na região espectral de interesse. De fundamental importância são as propriedades ópticas, que determinam a viabilidade de uma candidato a meio laser ativo. Essas, conjuntamente com as propriedades térmicas e termo ópticas, são decisivas do ponto de vista de obtenção de um sistema prático.

O nosso objetivo nesse trabalho é o estudo de algumas espécies candidatas a meios laser ativos numa matriz de fluorperovskita, o  $BaLiF_3$ . Esta é uma perovskita cúbica invertida, pois tem os íons de Ba e Li em posições invertidas em relação às perovskitas normais, que apresenta temperatura de fusão relativamente baixa,  $830^\circ\text{C}$ , e não apresenta mudança de fase estrutural<sup>[5]</sup>. A figura 1 mostra um esquema da célula unitária desse cristal comparada a uma perovskita clássica. Foi medida a difusividade térmica desse material, à temperatura ambiente, por técnicas fotoacústicas, cujo valor é  $0,037-0,005\text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>[6]</sup>.

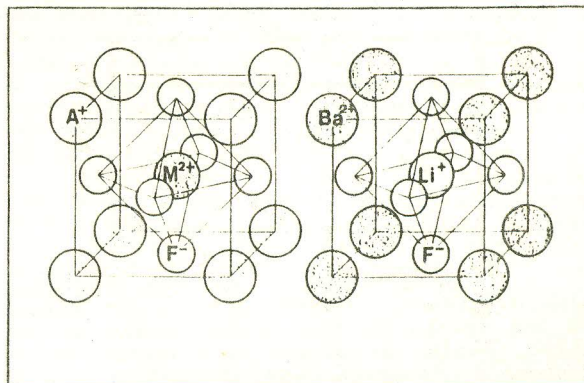


Fig.1- Estrutura cristalina de uma perovskita clássica e do cristal de  $BaLiF_3$ .

\* Apoio FAPESP, CNPq-RHAE

1-Copesp

2-Bolsista CAPES

3-Bolsista CNPq

## RESSONADORES ÓTICOS

O fator primordial no desenho de um ressonador óptico é o meio de ganho. As condições de bombeamento do meio de ganho devem ser tais que o ganho permita alguma transmissão da radiação pelo espelho de saída e compensar perdas internas. Fixando-se o ganho por passo,  $\sigma \cdot N \cdot l = g$ , onde  $\sigma$  é a secção de choque de emissão líquida, dada pelas propriedades espectroscópicas do meio,  $N$  é a população de inversão e  $l$  é o comprimento do meio. A população de inversão é limitada por dois fatores distintos; o primeiro é a densidade da espécie laser ativa que em geral é limitada superiormente pela concentração a partir da qual surjam efeitos cooperativos entre vizinhos próximos ou pela própria natureza do mecanismo de crescimento do cristal; o segundo é o sistema de bombeio da população, que tem de compensar o tempo de decaimento espontâneo do nível metaestável que dá origem à transição laser e também à própria natureza do ciclo óptico (3, 4 ou mais níveis). Em princípio, existem dois tipos de bombeamento ótico para lasers sintonizáveis: lâmpadas de bombeio e outros lasers. A procura de lasers primários, isto é, bombeados por lâmpadas, dirigiu as investigações nessa área para espécies com longo tempo de decaimento (centenas de  $\mu s$ ), como o laser do íon de  $Nd^{+3}$  e de rubi<sup>[1,7]</sup>, visando principalmente a operação no modo pulsado. Hoje o panorama é totalmente outro, com o advento de lasers de semicondutores como bombeadores de outros lasers. A diferença fundamental entre o bombeamento por lâmpada e por laser está nas taxas de bombeio  $\sigma \cdot I$ , onde  $\sigma$  é a secção de choque de absorção e  $I$  é a intensidade do feixe de bombeio. Devido às propriedades de coerência do laser de bombeio, taxas de até 3 ordens de magnitude maior que as obtidas por lâmpadas são obtidas. Assim, pode-se obter inversões de população significativas até para espécies com tempos de decaimento curtos, no regime c.w.. Nesse caso, a população invertida  $N$ , pode ser uma fração significativa da população total da espécie laser ativa. Em geral, atingi-se concentrações de  $10^{20}$  átomos/cm<sup>3</sup> em cristais. Assim, "l" é determinado pela necessidade de um ganho mínimo, e em geral pode-se associá-lo diretamente com a secção de choque, como na tabela I.

| $\sigma$ (cm) <sup>2</sup> | l (mm) |
|----------------------------|--------|
| $10^{-16}$                 | 1      |
| $10^{-18}$                 | 10     |
| $10^{-20}$                 | 100    |

O parâmetro "l" por sua vez determina o parâmetro confocal, visto que deseja-se uma frente de onda plana dentro do meio ativo. Assim, as outras características dos ressonador decorrem dessa definição e de sua utilização. Essa utilização vai desde a necessidade de se ter uma frente de onda plana no feixe de saída, uma outra cintura dentro do ressonador para introdução de efeitos não lineares (Q-Switching, mode locking, elementos de sintonia, elementos dispersivos) e se o laser terá ondas estacionárias ou viajantes. Essas configurações

podem ser corriqueiramente calculadas procurando-se o intervalo de estabilidade e utilizando-se do modelo de ressonadores equivalentes.

## MEIOS LASER ATIVOS VIBRÔNICOS

O alargamento das bandas de transição das espécies vibrônicas decorre da presença de um potencial de interação forte, dependente das posições médias dos íons circunvizinhos. Assim, conforme estes se movimentam, decorrente dos fonons da rede o potencial varia afetando os níveis de energia da espécie sob a sua ação. A descrição mais simples é a de coordenadas de configuração onde:

$$H = p^2/2\mu + V(r, R_0) + \partial^2 V / \partial^2 R |_{R_0} \cdot (R - R_0)^2 \quad (1)$$

onde os dois primeiros termos dão o potencial estático e o terceiro termo dá um termo harmônico responsável pelo alargamento vibrônico. Em princípio, pode-se adotar um modelo de cargas pontuais e calcular o efeito do campo cristalino (coordenadas  $R$  e  $R_0$ ) sobre a configuração eletrônica (coordenada  $r$ ) e sobre este o alargamento vibracional.

Não é pretensão deste trabalho abrir toda a gama de lasers vibrônicos; existem excelentes trabalhos de revisão sobre o assunto<sup>[1,7]</sup>. Aqui ressaltaremos 3 sistemas que são objeto de nossa investigação, que exemplificam as três principais classes desses lasers:

### 1- CENTRO DE COR

Nestes casos, o exemplo mais simples é o de um ânion da rede substituído por um elétron e o potencial que este sofre é devido única e exclusivamente às cargas dos vizinhos próximos (que dão uma carga efetiva +1), tipo hidrogenóide. Esse é o caso extremo de campo cristalino forte. Associações desses centros dão origem a espécies interessantes como os centros  $F^+$  e  $F(II)$ , que cobrem uma região espectral ampla, quando varia-se o material hospedeiro (0,8  $\mu m$  até 4,0  $\mu m$ )<sup>[1,7]</sup>. No entanto, um inconveniente desses centros é a necessidade de mantê-los em operação à temperatura de 77 K. Uma espécie se destaca dos demais, os centros  $F^-\text{:LiF}_{18}$ , que tem alta estabilidade térmica e suportam altas intensidades de bombeio. A região de operação também é muito interessante pois absorvem numa banda centrada em 960 nm com superposição significativa ( $\sigma = 1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ) com os lasers de Nd, emitindo numa banda centrada em 1,16  $\mu m$ . A eficiência quântica de luminescência ( $\eta$ ), medida por nós, é de 0.4 a 0.5, com um tempo de decaimento de 60 ns à temperatura ambiente. As propriedades espectroscópicas desse centro foram estudadas em nossos laboratórios, assim como a determinação do melhor processo de criação desses centros. Ação laser foi demonstrada em nossos laboratórios, no modo pulsado, com eficiência de extração de potência de 25 % no modo pulsado e 10% no modo c.w. chaveado. São sintonizáveis no intervalo de 1,1  $\mu m$  até 1,2  $\mu m$ .

### 2- METAIS ASSOCIADOS COM CENTROS DE COR

O caso protótipo é o dos centros de  $Tl^0(1):KCl$ , que consiste num átomo de Tl substitucional, que devido ao forte

potencial atrativo, quando se associa a um centro F, torna-se um átomo de Tl neutro, perturbado por uma vacância adjacente. Nesse caso, o problema pode ser tratado como um elétron num estado p, sob o efeito Stark (sem simetria de inversão), que desdobra o multipletto p em três dubletos de Kramers e ainda mistura funções de paridade par no multipletto, induzindo transições ópticas que dão origem às transições laser. Os parâmetros espectroscópicos medidos confirmam esses modelo ( $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ ,  $\tau = 1,6 \mu\text{s}$ ,  $\eta=1$ ). Além disso, pode-se associar a energia de transição laser à separação de spin-orbita. Tecnicamente esses centros são importantes pois absorvem na região de emissão dos lasers de Nd e emitem numa banda centrada em  $1,52 \mu\text{m}$ . O análogo desse centro é o  $\text{Pb}^+(1)$ , que possui a mesma configuração eletrônica e de campo cristalino se puder ser incorporado numa rede onde o  $\text{Pb}^{++}$  seja o íon substitucional. Tentativas nesse sentido foram executadas porém um dos problemas é que o íon  $\text{Pb}^{++}$  ocupava um sítio cujo estado de carga não é o correto. Assim, apesar das propriedades espectroscópicas serem as esperadas para essa espécie, o laser se mostrou não promissor. Atualmente conseguimos produzir essa espécie numa nova matriz, o cristal de  $\text{BaLiF}$  uma perovskita invertida, com simetria  $O_h$ , tanto para o sítio do Li como para o sítio do Ba. O espectro de absorção óptica desse centro, sua emissão e o tempo de decaimento medido estão de acordo com o modelo dessa espécie<sup>[10]</sup>. A banda de emissão está centrada em 880 nm, e ação laser desse centro ainda não está demonstrada. No entanto, a eficiência quântica de luminescência é unitária até a temperatura ambiente. A figura 2 mostra os níveis de energia das transições dentro do multipletto p para os centros  $\text{Pb}^+(1)$  e  $\text{Tl}^0(1)$ .

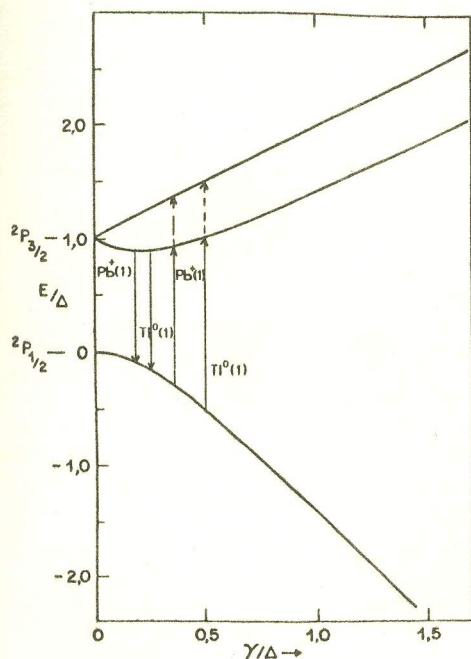


Fig.2- Energia dos níveis do multipletto p em função da intensidade do campo cristalino  $\gamma$ . Ambas as energias de transição dos centros  $\text{Tl}^0(1)$  e  $\text{Pb}^+(1)$  são mostrados na figura.

### 3-IONS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Nessa família se encontram várias espécies importantes como o  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Cr}^{3+}$ , o  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Esses íons são exemplos de campos cristalinos intermediários ou fortes, porém para serem vibrônicos os campos devem ser fracos. Nesse caso, o potencial predominante é o do átomo, seguido pelo potencial do campo cristalino estático, a interação entre os elétrons, acoplamento spin órbita e termos de campo de ordem mais alta.

A Hamiltoniana desse sistema pode ser escrita como:

$$H = H_0 + H_c + \xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} + H_{\text{vib}} \quad (2)$$

onde H é a hamiltoniana de interação dos elétrons no átomo,  $H_c$  é o termo de interação do campo cristalino com os elétrons do átomo e a interação elétron elétron,  $\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S}$  é a interação spin órbita e  $H_{\text{vib}}$  é a interação dos elétrons com as vibrações da rede cristalina. A ordem de grandeza dessas interações é de dezenas de eV, 1 eV, 0,1 eV e 0,01 eV, respectivamente. Assim, os elétrons da camada d se subdividem nos orbitais "t" e "e", que com o acoplamento spin órbita se misturam novamente, gerando os níveis eletrônicos de mais baixa energia. Se submetidos a campos cristalinos sem simetria de inversão, transições de dipolo elétrico são proibidas, e portanto só ocorrerão transições de ordem multipolar mais alta, com seções de choque da ordem de  $10^{-21} \text{cm}^2$  e tempos de decaimento de ms. Distorções do campo cristalino que quebrem a simetria de inversão podem aumentar essa seccção de choque e diminuir o tempo de decaimento. É o caso típico do  $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ , onde existe um efeito Jahn-Teller estático que prove uma seccção de choque de  $\sim 10^{18}$  e um tempo de decaimento de  $\mu\text{s}$ .

Nosso interesse nesse tipo de espécie é atualmente no estudo das propriedades espectroscópicas do  $\text{Ni}:\text{BaLiF}$ . O Ni tem como configuração eletrônica  $d^8, e^3$  em outras perovskitas já apresentou ação laser a temperaturas criogênicas, na região de 2  $\mu\text{m}$ . Como a matriz do  $\text{BaLiF}$  é mais compacta, espera-se que as energias de transição sejam maiores, assim como a separação dos níveis de absorção que dêem origem a absorções de estado excitado seja maior, permitindo a ação laser em temperaturas mais elevadas. De fato, o estudo espectroscópico que estamos desenvolvendo em nossos laboratórios demonstrou que a banda fundamental de absorção desses centros está centrada em 1100 nm, superpondo-se muito bem com a emissão dos lasers de Nd, e sua emissão está centrada em 1,5  $\mu\text{m}$ , numa banda larga. Uma investigação mais detalhada dessa espécie, mostra que o tempo de decaimento é da ordem de ms<sup>[11]</sup>. Para esse sistema é de fundamental importância a determinação de absorções de estado excitado. A figura 3 mostra o diagrama de Tanabe-Sugano contendo os níveis de energia para a configuração eletrônica  $3d^8$  em função da intensidade de campo cristalino. As linhas verticais correspondem às energias de transição do  $\text{Ni}^{2+}$  no  $\text{BaLiF}_3$  tais como determinadas em nossos laboratórios.

### DIAGRAMA DE TANABE-SUGANO

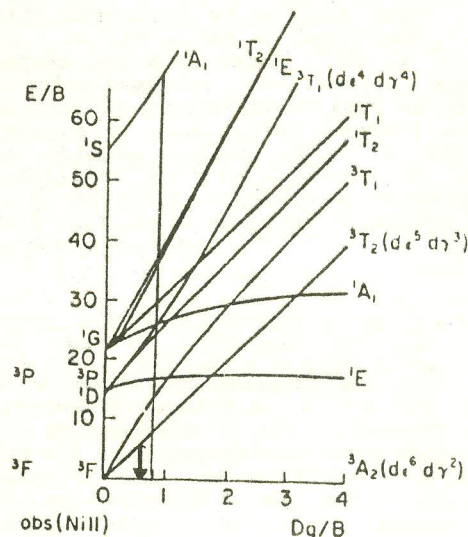


Fig.3-Diagrama de Tanabe-Sugano para elétrons  $3d^6$ . As linhas verticais correspondem às transições do  $Ni^{2+}$  no cristal de  $BaLiF_3$ .

### CONCLUSÕES

As principais propriedades espectroscópicas de espécies promissoras como meio laser ativo sintonizável foram determinadas para uma nova matriz, o  $BaLiF_3$ . Resta apenas efetuar, para completar o ciclo de caracterização ótica dessas espécies, medidas de espectroscopia de estado excitado para verificar a possível existência de processos de dois fótons, que competem com a possível emissão laser de interesse. Além disso deve-se, a seguir, concentrar os esforços na obtenção de maiores concentrações dos centros de interesse a fim de se viabilizar os testes de ação laser dessas espécies em cavidades ressonantes.

### Abstract

Vibronic laser media are characterized by a strong electron-phonon coupling, of a specie embedded in a crystalline structure. This interaction broadens the optical transitions, providing broad absorption and emission bands. The broad width is suitable for tunable lasers and short pulse generation. Among the various categories of vibronic laser materials, there are the color centers, transition metal ions and association of the two former species. Most of the known laser transitions occur in the near infrared. It is the subject of this work to develop a new laser host, the crystal  $BaLiF_3$ , that is a inverted perovskite, that allows for the doping with divalent transition metal ions (in the site of the  $Ba^{++}$ ) and monovalent ions (in the site of the  $Li^+$ ). It is the purpose of this work to investigate the spectroscopic properties of these potential laser candidates and to envisage the appropriate laser operation conditions.

### REFERÊNCIAS

- [1] J.C.Walling, in *Tunable Lasers*, ed. by L.F.Mollenauer, J.C.White, Topics Appl.Phys., vol.59 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1987).
- [2] N.D.Vieira Jr. & L.F.Mollenauer, *IEEE J. Quant. Electr.* QE-21, 195 (1985).
- [3] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, Springer Ser. Chem. Phys., vol 5, (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1981).
- [4] R.Belgang, G.Litfin & H. Welling, *Opt. Commun.* 22, 269 (1977).
- [5] S. L. Baldochi & J. Y. Gesland, *Mat. Res. Bull.* 27, 891 (1992).
- [6] M. Duarte, M. M. F. Vieira & S. L. Baldochi, V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, Ipen São Paulo (1992).
- [7] A. Penzkofer, *Prog. Quant. Electr.* 12, 291 (1988).
- [8] W. de Rossi, N. D. Vieira Jr., F. E. Costa, S. L. Baldochi & S. P. Morato, *Proc. Int. Conf. on Adv. Solid State Lasers*, ed. by H.P.Jenssen, G. Dube, vol 6, 222 (march 1990, Salt Lake City, UT).
- [9] W.Flassak, A. Göth, G. Hörsch & H.J.Paus, *IEEE J. Quant. Electr.* QE-24, 1070 (1988).
- [10] L. Prado, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi, S. P. Morato & J. Y. Gesland, submetido à *Solid State Comm.* 1992; L.Prado J. P. Denis, N. Tercier, N. D. Vieira Jr., S. L. Baldochi & S.P.Morato, V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, Ipen São Paulo (1992).
- [11] E. Martins, N. D. Vieira & S. L. Baldochi, V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, Ipen São Paulo (1992).