

BR0443940

INIS-BR--3848



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

$\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$
**CRESCIMENTO, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA
E DESENVOLVIMENTO DO LASER**

ANDREA NORA PINO BUSTAMANTE

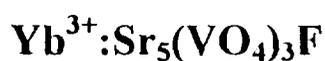
Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Dr. Kengo Imakuma

São Paulo

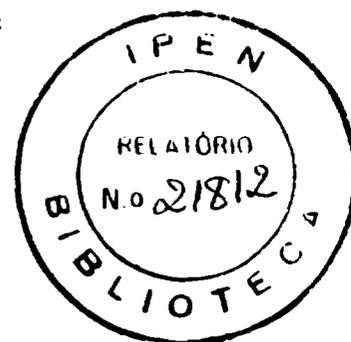
1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES



**CRESCIMENTO, CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA
E DESENVOLVIMENTO DO LASER**

Andrea Nora Pino Bustamante



**Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.**

Orientador: Dr. Kengo Imakuma

1999

SÃO PAULO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP IPEN

Dedico esta tese a
Dennis Allen Hammons

Yb³⁺:Sr₅(VO₄)₃F: Crescimento, Caracterização Espectroscópica e Desenvolvimento do Laser

Andrea Nora Pino Bustamante

RESUMO

Para demonstrar pela primeira vez, a ação laser sintonizável na emissão centrada em 1120 nm do Yb³⁺:SVAP [Sr₅(VO₄)₃F], foi realizado o crescimento, a caracterização espectroscópica e o desenvolvimento do laser. Inicialmente, foram crescidos cristais de SVAP com altas concentrações de dopante de até 6,0 mol% de Yb₂O₃ no melt, para investigar o potencial do material numa operação laser num novo comprimento de onda. Pesquisas adicionais, foram realizadas para obter cristais de SVAP altamente dopados e livres de defeitos previamente observados. Para entender melhor o comportamento do ion Yb³⁺ no SVAP, realizamos uma caracterização espectroscópica básica, incluindo absorção e propriedades luminescentes. Baseados nestes estudos, discutimos a transição laser em 1120 nm, que resulta de um nível vibracional do estado fundamental. Também apresentamos as investigações no processo de compensação de cargas e as medidas dos parâmetros óticos em função da concentração de dopante. O desenvolvimento do laser de Yb³⁺:SVAP, inclui as operações no modo contínuo e pulsado das transições 1044 nm e 1120 nm. A ação laser inicial na transição 1044 nm, foi alcançada usando como fonte de bombeio um laser de Ti:Safira, comparada a resultados publicados. Um desenvolvimento adicional do laser de Yb³⁺:SVAP bombeado por laser de diodo, demonstrou pela primeira vez, a operação laser sintonizável no intervalo de 1103 nm a 1130 nm. Investigações na performance laser também mostraram, que este cristal de alto ganho, oferece a ação laser contínua em 1044 nm e 1120 nm simultâneamente, sem uma significativa redução do ganho.

Yb³⁺:Sr₅(VO₄)₃F: Crystal Growth, Spectroscopic Characterization and Laser Development

Andrea Nora Pino-Bustamante

ABSTRACT

Crystal growth, spectroscopic characterization and laser development of Yb³⁺:SVAP [Sr₅(VO₄)₃F] was performed to demonstrate for the first time, the operation of tunable laser emission centered at 1120 nm. Initially, SVAP crystals were grown with high dopant concentrations, up to 6.0 mol% of Yb₂O₃ in the melt, in order to investigate the material for potential laser operation at a new laser wavelength. Additional research was performed to alleviate highly doped SVAP crystals of defects previously observed. Basic spectroscopic characterization including absorption and luminescent properties were measured to better understand the behavior of Yb³⁺ ions in SVAP. Based upon these studies, discussion of the 1120 nm laser transition is presented as it arises from a ground state vibrational level. Investigations of the charge compensation process and the optical parameters as a function of dopant concentration are also presented. The laser development of Yb³⁺:SVAP included continuous and pulsed modes of operation of the 1044 nm and 1120 nm transitions. Initial laser action of the 1044 nm transition was achieved using a Ti:Sapphire laser pump source in order to compare with previously published results. Further development of a diode-pumped Yb³⁺:SVAP laser system demonstrated continuously tunable laser operation from 1103 to 1130 nm for the first time. The laser investigations also proved that this high gain media does provide continuous wave laser action at 1044 nm and 1120 nm simultaneously without significant gain depletion.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer meu orientador Dr. Kengo Imakuma, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, por ter aceito estar ao meu lado até a obtenção do meu título de doutor. Agradeço à Fundação CAPES pela doação do financiamento que facilitou a minha estadia nos EUA por dois anos. Também quero agradecer ao Dr. Bruce H. T. Chai, meu orientador no Center for Research and Education in Optics and Lasers, por sempre investir em mim e agradecer pelo amplo conhecimento que recebi estando ao seu lado no laboratório. Seu conhecimento no campo dos materiais óticos e suas aplicações é fascinante. Agradeço minhas colegas Haihon Qiu e Qing Ye pelas suas primeiras dicas no laboratório. Ao colega e secretário do grupo, Jerry Grover, também obrigado pelo apoio que fez mais doce o dia a dia. Ao colega Neil Vanasse, pela confecção de diversas peças durante a pesquisa. Quero estender meu agradecimento ao Dr. Martin C. Richardson, pela oportunidade de ter feito do seu laboratório meu segundo, onde desenvolvi meu aprendiz em lasers de estado sólido, além da sua valiosa ajuda nas correções do inglês nas publicações. Agradeço ao Dr. Robert E. Peale, que me fez sentir confortável no seu laboratório, sendo este meu terceiro, para realizar as caracterizações espectroscópicas necessárias. Obrigado à Dra. Kathleen C. Richardson e ao Dr. Patrick Li Kam Wa, pelas discussões a respeito do meu trabalho.

Agradeço ao Dr. Aland Chin, diretor de pesquisa e desenvolvimento da Polaroid Laser Diode Manufacturing and Development Group, pelo seu interesse no trabalho e doação de diversos lasers de diodo que foram utilizados no projeto. Quero agradecer, em especial ao Dr. Milton Ferreira de Souza e ao Dr. Vanderlei S. Bagnato, do Grupo de Ótica de São Carlos, pelos conselhos para o alcance de uma carreira acadêmica com sucesso. Minha especial apreciação à

Dr. Martha M. Vieira, pela sua compreensão e concessão de uma dispensa aos seminários de área, pois sem esta dispensa se tornaria impossível a conclusão do trabalho. Ao Dr. Laércio Gomes agradeço pelas discussões finais do trabalho e correções da tese. Ao meu ex-colega e amigo Luiz V. G. Tarelho meu agradecimento, pela sua compreensão e apoio me acolhendo na sua casa na minha ida ao Brasil.

Aos meus pais Luis E. Pino Sepúlveda e Nora Bustamante Martinez, agradeço pelo apoio e ensinamento da procurar para ser uma pessoa forte e independente. Às minhas irmãs “Angelita” e Alejandra e ao meu cunhado Alexandre, que estão eternamente ao meu lado, meu obrigado carinhoso. Quero terminar agradecendo meu colega Dennis A. Hammons, que sem o seu apoio sentimental e intelectual este trabalho não teria sido possível se realizar, do fundo do meu coração muito obrigado,

Andrea

*Este trabalho de pesquisa foi realizado no período de Nov. de 1997 a Fev. de 1999, sob o financiamento do Dr. Bruce H. T. Chai no Center for Research and Education in Optics and Lasers, University of Central Florida.
P. O. Box 162700, Orlando, FL. 32816-2700*

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	iiiiv
LISTA DE FIGURAS	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Histórico	3
1.2 Sumário	4
CAPÍTULO 2 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS	6
2.1 Características e propriedades do mineral apatita.....	7
2.2 Propriedades estruturais do cristal SVAP.....	9
2.3 Propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas dos cristais fluoroapatitas.....	12
2.4 Análise das propriedades termo-mecânicas em função da geometria do meio de ganho..	16
2.4.1 Solução para uma geometria cilíndrica.....	17
2.4.2 Solução para uma geometria retangular.....	22
2.5 Método Czochralski de crescimento de cristais.....	25
2.6 Crescimento dos cristais.....	28
2.6.1 Unidades de crescimento Czochralski: fluoretos e óxidos.....	28
2.6.2 Crescimento dos cristais Cr ³⁺ :LiSAF.....	30
2.6.3 Crescimento dos cristais Yb ³⁺ :SVAP.....	30
2.7 Difração de raios-x.....	35

2.7.1 A Lei de Bragg.....	35
CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	39
3.1 Propriedades do íons de terra rara num campo cristalino.....	40
3.1.1 Interações num campo cristalino dinâmico.....	42
3.1.2 Níveis de energia de um íon livre.....	43
3.1.3 O splitting de um campo cristalino.....	47
3.2 Espectroscopia de absorção ótica do Yb^{3+} :SVAP.....	48
3.3 Espectroscopia de emissão do Yb^{3+} :SVAP.....	58
3.4 Tempo de decaimento luminescente do Yb^{3+} :SVAP.....	65
3.5 Espectroscopia ótica do cristal SVAP puro.....	73
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES PARA UM LASER DE Yb^{3+}:SVAP.....	76
4.1 O laser de três níveis.....	77
4.2 O laser de quatro níveis	80
4.3 O laser de quasi-quatro níveis.....	86
4.4 Diagrama dos níveis de energia do Yb^{3+} :SVAP.....	91
4.5 Considerações gerais para um laser de estado sólido bombeado por laser de diodo.....	94
4.5.1 Laser de estado sólido bombeado longitudinalmente.....	95
CAPÍTULO 5 - DESENVOLVIMENTO DO LASER DE Yb^{3+}:SVAP.....	99
5.1 Laser de Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de Ti:Safira.....	100
5.2 Operação de um laser pulsado de Yb^{3+} :SVAP	105

5.3 Laser de Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo.....	105
5.3.1 Procedimento experimental para o laser em 1044-nm.....	106
5.3.2 Procedimento experimental para o laser em 1120-nm.....	110
5.3.3 Perfil espacial do modo e análises para o laser em 1120-nm.....	112
5.3.4 Medida do intervalo de sintonia da emissão laser em 1120-nm.....	116
5.4 Ação laser em dois comprimentos de onda simultaneamente em Yb^{3+} :SVAP.....	119
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	123
REFERÊNCIAS	126

LISTA DE TABELAS

2.1	Propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas dos cristais fluoroapatites, <i>a</i> e <i>c</i> - eixos cristalográficos do cristal. * Calculada neste trabalho.....	13
2.2	Seleção das propriedades físicas do SVAP, YAG e YLF.....	15
2.3	Resumo das observações feitas durante as experiências de crescimento do cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ em função dos seus eixos cristalográficos <i>a</i> e <i>c</i>	34
3.1	Resultados experimentais dos níveis de energia do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, medido do espectro de emissão à temperatura de 80K.....	63
5.1	Resultados experimentais do laser em 1044 nm de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, bombeado por laser de Ti:Safira. Cristal sem filme anti-refletor.....	104
5.2	Trabalho feito por LLNL [5.13]. Laser em 1044 nm de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado por laser de Ti:Safira.....	104

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- 2.1 Estrutura do cristal SVAP mostrando os dois sítios de ocupação do Sr. Vista num plano ab perpendicular ao eixo- c do cristal [2.3].....11
- 2.2 Estrutura do SVAP. Vista ao longo do eixo- c mostrando o sítio do Sr(II) [2.14].....11
- 2.3 Geometria cilíndrica de um meio laser ativo, de diâmetro d e comprimento ℓ , cuja distância radial é r , e θ é o ângulo entre a distância radial e o eixo x18
- 2.4 Geometria retangular de um meio laser ativo em forma de slab, de espessura t , comprimento l e largura w . A direção de bombeio e refrigeração é perpendicular ao eixo y . Ao longo do eixo z ocorre a propagação ótica em zigue-zague.....22
- 2.5 Ilustração dos componentes que compõem o método Czochralski de crescimento de cristais utilizado no laboratório de crescimento de cristais do CREOL.....27
- 2.6 Espectro de difração de raios-x do pó de SVAP. Apresentando os valores dos planos (hkl) calculados pelo programa Jade 3.0, da Rigaku. Parâmetros utilizados: 0.05 tamanho do passo; máxima intensidade 818; radiação $CUK\alpha_1$; $slew=1.2$ d/m. A resolução do espectro é 0.0001 \AA38

CAPÍTULO 3

- 3.1 Espectro de transmissão de $4\%Yb^{3+}:SVAP$. Espectro fornecido pelo espectrômetro com transformada de Fourier. Medido à temperatura ambiente na polarização π . A resolução do espectro é 1 cm^{-1} . A amostra é orientada ao longo do eixo a50
- 3.2 (a) Espectro de absorção do cristal de $6\%Yb^{3+}:SVAP$, mostrando a presença da linha fônon zero em 986 nm correspondente ao sítio dominante, o Sr(II).
(b) Espectro de absorção do cristal de $4\%Yb^{3+}:SVAP$, mostrando a existência da linha fônon zero em 980 nm pertencente ao sítio do Sr(I) e em 986 nm o Sr(II). Os dois espectros orientados ao longo do eixo a , foram medidos à temperatura ambiente. A resolução dos espectros é 1 cm^{-1}53

3.3	Espectro de absorção de 4%Yb ³⁺ :SVAP numa amostra orientada ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> , mostrando a existência de uma banda em 978 nm. Medido à temperatura ambiente. A resolução do espectro é 1 cm ⁻¹	55
3.4	(a) Espectro de absorção à temperatura de 80 K do 6%Yb ³⁺ :SVAP, mostrando a presença da linha fônon zero em 986 nm correspondente ao sítio Sr(II). (b) Espectro de absorção do cristal de 4%Yb ³⁺ :SVAP, à temperatura de 80 K, mostrando a presença de ocupação dos dois sítios do Sr ²⁺ . As duas amostras foram orientadas ao longo do eixo- <i>a</i> . A resolução dos espectros é 1 cm ⁻¹	56
3.5	Relação linear da variação do coeficiente de absorção (cm ⁻¹) em função das diferentes concentrações de Yb. As concentrações são consideradas em mol% do valor total de material incorporado na composição inicial. Os valores do coeficiente de absorção são as medidas dos picos para 905 nm, na polarização π , à temperatura ambiente.....	57
3.6	(a) Espectro polarizado de emissão do Yb ³⁺ :SVAP. (b) Espectro polarizado de emissão do Yb ³⁺ :SVAP. Mostrando a ocupação dos dois sítios do Sr, pela presença das linhas de emissão em 980 nm e 986 nm. Os dois espectros são à temperatura ambiente e de resolução 1 cm ⁻¹	60
3.7	(a) Espectro polarizado de emissão do Yb ³⁺ :SVAP. (b) Espectro polarizado de emissão do Yb ³⁺ :SVAP. Mostrando a ocupação dos dois sítios do Sr, e os níveis eletrônicos \blacktriangledown e vibracionais \star . Os dois espectros são à temperatura de 80 K e resolução 1 cm ⁻¹ . Amostra orientada no eixo- <i>a</i>	64
3.8	Diagrama dos níveis de energia do estado fundamental do Yb ³⁺ :SVAP, determinado do espectro de emissão a 80K. Os níveis eletrônicos do Yb ³⁺ são representados por e , e os níveis vibracionais por: <u>vib(fôn.ot.)</u> os fônon óticos, <u>vib(Yb-O)</u> as vibrações locais da ligação Yb-O, <u>vib(rede)</u> as vibrações da rede.....	65
3.9	Cavidade laser Q-switching de Cr ³⁺ :LiSAF operando em 905 nm com energia de 20 mJ e pulsos de 40 ns. Utilizado para as medidas de tempo de vida.....	68

3.10	Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida do Yb^{3+} :SVAP à temperatura ambiente e à temperatura de 80 K. Para medidas a baixa temperatura, a amostra foi colocada no interior de um criostato com nitrogénio líquido em vácuo.....	70
3.11	Tempo de vida luminescente do íon Yb^{3+} no SVAP em diversas concentrações, medido a temperatura ambiente numa resolução da ordem de μs . As concentrações são dadas em mol% do Yb^{3+} incorporado no melt.....	71
3.12	Decaimento luminescente do Yb^{3+} no SVAP. Resolução da ordem de μs . Medidas realizadas com o arranjo experimental da figura 3.10.....	72
3.13	Espectro polarizado de emissão de um cristal de SVAP puro. Medido à temperatura ambiente (300 K) e a baixa temperatura (80 K). A amostra foi orientada ao longo do eixo cristalográfico a . A resolução dos espectros é 1 cm^{-1}	74
3.14	Espectro polarizado de absorção de uma amostra de SVAP pura à temperatura ambiente. Amostra orientada ao longo do eixo- a . A resolução do espectro é 0.07 nm	75
3.15	Decaimento luminescente de uma amostra de SVAP puro. Medida à temperatura ambiente. Tempo de vida é $320\mu\text{s}$, com resolução da ordem de μs	75

CAPÍTULO 4

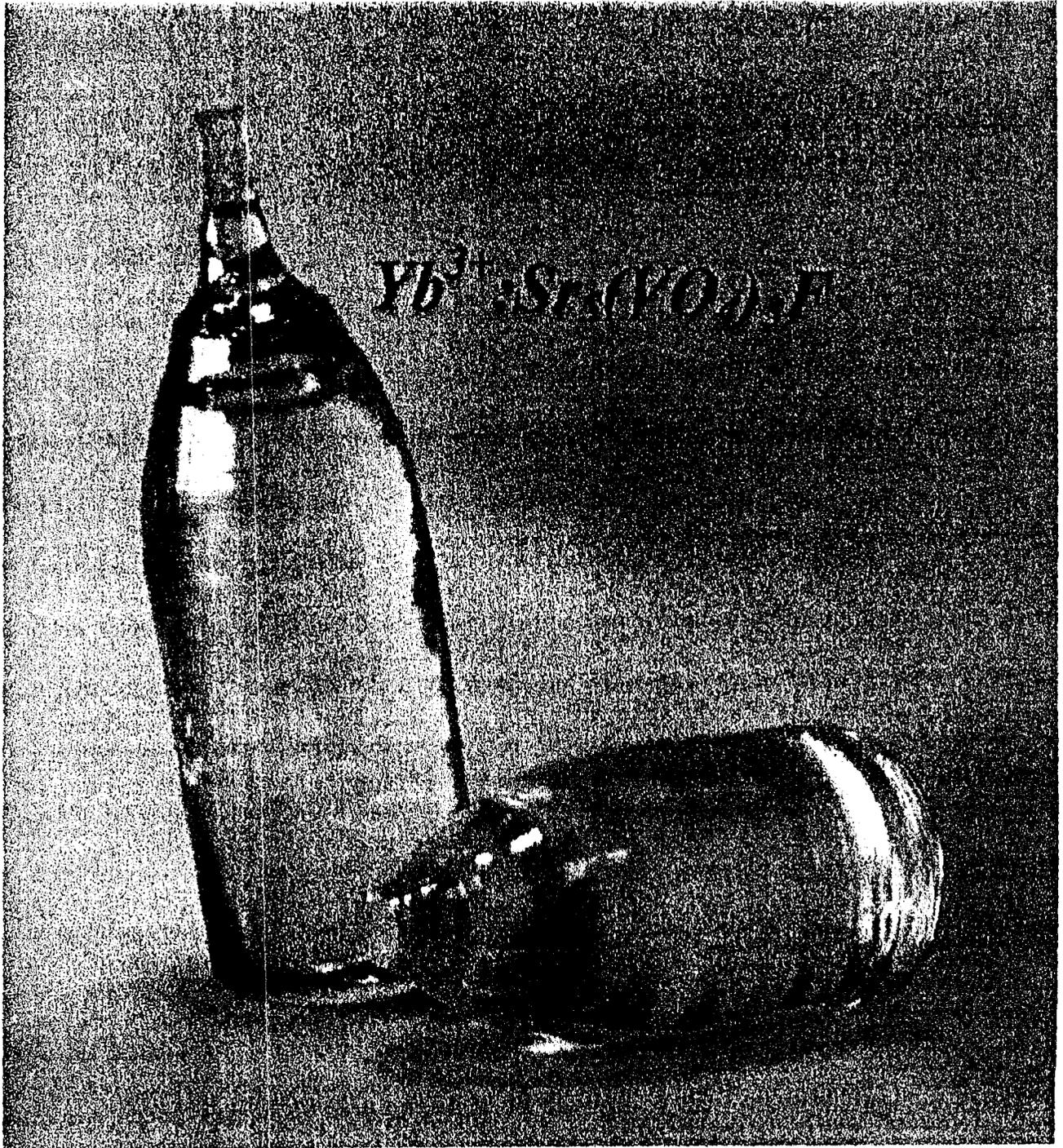
4.1	Sistema laser de três níveis. Comprimento de onda de bombeio, λ_B ; comprimento de onda da transição laser, λ_L ; os níveis de energia com as respectivas densidades de população, N_i ; e o estado fundamental do sistema de três níveis N_1 [4.3].....	78
4.2	Sistema laser de quatro níveis. O comprimento de onda de bombeio é representado por λ_B , o comprimento de onda da transição laser por λ_L , os níveis de energia com as respectivas densidades de população por N_i , e o estado fundamental para o sistema de quatro níveis N_0 [4.3].....	81
4.3	Geometria utilizada num laser de Yb^{3+} :YAG, mostrando um meio de ganho de pequena espessura, utilizado para uma melhor sobreposição dos modos e evitar distorções óticas causadas por processos térmicos [4.16].....	87

4.4	Diagrama dos níveis de energia para um modelamento de um sistema laser de quase-quatro níveis; f'_a e f'_b os sub-níveis da transição de bombeio; f_a e f_b os sub-níveis da transição laser.....	88
4.5	Diagrama dos níveis e sub-níveis Stark do Yb^{3+} no SVAP, mostrando a transição de bombeio em 905 nm e a transição laser em 1044 nm.....	92
4.6	Diagrama dos níveis eletrônicos do Yb^{3+} no SVAP, mostrando o nível vibracional do campo cristalino que atua como o nível laser inferior para a transição laser em 1120 nm.....	93
4.7	Cavidade laser com bombeio longitudinal por laser de diodo proposta por Sipes [4.18].....	96

CAPÍTULO 5

5.1	Cavidade laser tipo hemisférica linear utilizada nas primeiras experiências do laser de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado por um laser de Ti:Safira. A amostra é de $6\%\text{Yb}^{3+}$, orientada ao longo do eixo-a, dimensões 5x5x9 mm, sem filme anti-refletor.	101
5.2	Emissão laser do cristal de $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ centrada em 1043.6 nm. Espectro observado utilizando um espectrômetro de fibra ótica ligado a uma câmera CCD (charge coupled device).	102
5.3	Potência de saída do laser em 1044 nm em função da potência de bombeio em 905 nm por um laser de Ti:Safira, numa amostra de $6\%\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. Experimentos feito com 1%, 2%, 10% e 20% de acoplador de saída (OC-output couple).	103
5.4	Montagem de um laser de diodo. Mostrando na parte superior um modelo comum, e na parte inferior a nova tecnologia da Polaroid no pacote TO-3. [5.14]	108
5.5	Cavidade laser hemisférica linear de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado por laser de diodo. Para os comprimentos de onda 1044 nm e 1120 nm, foi utilizado o respectivo alto refletor AR e acoplador de saída.	109

5.6	Potência de saída do laser em 1044 nm em função da potência de bombeio por um laser de diodo (InGaAs/AlGaAs) em 907 nm, numa amostra de 6%Yb ³⁺ :SVAP. A eficiência alcançada é 36% com um limiar de laser de 90 mW.	110
5.7	Nova emissão laser centrada em 1117 nm de uma amostra de 6%Yb ³⁺ :SVAP.	111
5.8	Potência de saída do laser em 1120 nm em função da potência de bombeio por um laser de diodo (InGaAs/AlGaAs) em 907 nm, numa amostra de 6%Yb ³⁺ :SVAP. Uma eficiência de 31% com um limiar de laser de 100 mW.	112
5.9	Focalização de um feixe laser com o fator de propagação M ² pela utilização de lente. Uma boa qualidade de feixe, é caracterizada por uma pequena área de secção transversal no plano focal e um grande intervalo de Rayleigh z ₀	114
5.10	Esquema experimental representando as distâncias e os diâmetros medidos para o cálculo do fator de qualidade do feixe, M ² , do laser em 1120 nm do Yb ³⁺ :SVAP bombeado por laser de diodo.	115
5.11	Perfil do laser de Yb ³⁺ :SVAP em 1120 nm.	116
5.12	Arranjo experimental utilizado para as medidas de sintonia em 1120 nm, com a inserção de um plate birefringent tuner na cavidade laser. Distância da cavidade é 19.5 cm.	117
5.13	Intervalo de sintonia da emissão laser em 1120 nm de Yb ³⁺ :SVAP. O laser é sintonizável entre 1103 nm e 1130 nm. Medidas feita com a inserção na cavidade de um plate birefringent tuner.	118
5.14	Ação laser cw simultânea em 1044 nm e 1120 nm bombeado por laser de diodo em 907 nm, numa amostra de Yb ³⁺ :SVAP. As duas emissões tem a ação laser na mesma polarização π, que é a polarização do feixe de bombeio.	121



Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Por quase quatro décadas, desde sua invenção em 1960, os lasers ainda fascinam pelas singularidades de sua fonte de luz. Sua radiação é caracterizada por uma alta monocromaticidade, uma grande coerência espacial e temporal, e uma reduzida divergência (não válida para os lasers semicondutores de diodos). Durante estes últimos anos, a pesquisa em lasers de estado sólido, tem experimentado um rápido desenvolvimento, não somente em laboratórios científicos, mas também em diversas aplicações na medicina, na indústria, como o armazenamento ótico de dados, processamento de materiais, comunicações, impressoras e displays. Uma vez que lasers semicondutores de diodo estão limitados a certas potências de saída na região do visível, os cristais e as fibras, ainda são a primeira escolha como fonte de radiação de alta potência, eficiente, compacta e confiável, que cobre um intervalo desde o infravermelho à região ultravioleta do espectro eletromagnético. Além disso, lasers de estado sólido oferecem uma estabilidade em altas frequências e uma estreita largura de banda espacial e espectral. A alta condutividade térmica e estabilidade física, predestinam estes materiais dielétricos a aplicações de alta potência e geração de pulsos ultra curtos. Embora notamos que, durante os próximos anos os lasers de diodos baseados em GaN, estão surgindo no mercado com respeitável potência de saída, na região visível do espectro, ainda os lasers de estado sólido estarão presentes em diversas áreas estabilizadas.

Materiais cristalinos dopados com terras raras, assim como Nd:YAG, além de materiais dopados com metais de transição, como Ti:Safira, tem sido intensivamente investigados durante as ultimas décadas. Diferentes terras raras com Pr, Ho, Er, Tm e Yb, exibem transições óticas no intervalo de comprimentos de onda do infravermelho e visível, tornando-se interessantes como íon ativadores para novas matrizes cristalinas lasers.

O objetivo desta pesquisa, é obter a ação laser sintonizável em 1120nm na matriz cristalina Yb^{3+} :SVAP, bombeado por laser de diodo. Este cristal é conhecido pela sua ação laser em 1044 nm, de alta eficiência quando bombeado por Ti:Safira. Esta descoberta foi realizada em 1994, por pesquisadores do Center for Research and Education in Optics and Lasers e do Lawrence Livermore National Laboratory. Desde então, tornou-se interessante a procura de um novo laser no comprimento de onda de 1120nm, neste material laser de alto ganho. O cristal de Yb^{3+} :SVAP, apresenta propriedades espectroscópicas interessantes, como uma alta seção de choque de emissão e uma larga banda de absorção. Estas propriedades tornam o cristal, um dos mais interessantes materiais para a construção de um laser de estado sólido de alto ganho e eficiência. Com a obtenção da ação laser em 1120nm do Yb^{3+} :SVAP, tem-se também um laser sintonizável em regiões de comprimentos de onda que outros materiais laser podem gerar, mas com maior dificuldade.

Como estratégia desta pesquisa, nos concentramos em três etapas: 1. crescimento de cristais, 2. caracterização espectroscópica e 3. geração da ação laser. Inicialmente nos concentramos na obtenção de cristais de Yb^{3+} :SVAP com altas concentrações de Yb^{3+} e livres de defeitos. Em segundo lugar, passamos a efetuar uma caracterização espectroscópica dos cristais, com o objetivo de investigar processos tais como compensação de cargas e simetria dos multisítios e distinguir os níveis vibracionais de estado fundamental, que caracterizam a matriz

cristalina do SVAP. Na terceira etapa, determinamos as características espectroscópicas do cristal, com o objetivo de construir um laser de Yb^{3+} :SVAP, bombeado por laser de diodo. Assim, obtivemos a ação laser em 1044nm e pela primeira vez na emissão sintonizável em 1120nm no Yb^{3+} :SVAP.

1.1 HISTÓRICO

Nesta última década, lasers de estado sólido bombeados por laser de diodo, têm alcançado um alto grau de desenvolvimento, apresentando maior eficiência de rendimento e maiores potências de saída. Com a comercialização a baixo custo dos lasers de diodo, sistemas com o íon ativador Yb^{3+} , passaram a receber substancial atenção. O íon Yb^{3+} apresenta vantagens sobre outros íons de terra raras na região de emissão de 1 μm , tais como, a eliminação da absorção de estado excitado, a ausência do processo de extinção de luminescência pelo aumento da concentração. Em 1994, pesquisadores do LLNL [1.1], mostraram que o fluorovanadato de estrôncio, SVAP dopado com Yb^{3+} , é um laser promissor em 1044nm, possuindo um alto ganho e uma alta eficiência. O cristal SVAP pertence à classe dos minerais chamados apatita. Na literatura, encontram-se diversas matrizes cristalinas dopadas com o íon itérbio com potencial como laser meio ativo. Entretanto, a combinação de várias características, como o alto valor de eficiência do meio de ganho e o baixo limiar para a ação laser, tornaram atrativa a investigação dos cristais da família apatite, dopados com Yb^{3+} . Pertencentes à mesma família do SVAP, os cristais lasers FAP [1.2], SFAP [1.3], CS-FAP [1.4] e BFAP [1.5] têm sido crescidos e investigados. De forma geral, esta classe de materiais é caracterizada por excelentes parâmetros óticos para meio laser ativo. Estes cristais apresentam altas secções de choque de

emissão ($3,6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a $13,1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), valores de tempo de vida úteis ($0,59 \text{ ms}$ a $1,26 \text{ ms}$) e uma larga banda de absorção, para um bombeio eficiente ($2,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ a $10,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Além de possuírem a banda de absorção na região aproximada de 900nm, próxima à banda de extração, na região de 1043 nm, mostrando ser um laser eficiente. Lasers de alta eficiência tem sido demonstrados para diversos membros desta classe de materiais no comprimento de onda na região de 1044 nm. Entretanto, ainda não tinha sido mostrado um laser eficiente na região de 1120 nm. Neste trabalho, o SVAP apresenta pela primeira vez a sua ação laser em 1120 nm.

1.2 SUMÁRIO

O capítulo 2, abrange o conhecimento do material, suas características estruturais e termo-mecânicas, além de uma detalhada descrição do processo de obtenção do cristal, utilizando o método Czochralski de crescimento de cristais. No capítulo 3, apresentamos características dos íons de terras raras num cristal, os fundamentos teóricos do comportamento de um íon de terra rara num campo cristalino, seguido de uma caracterização espectroscópica dos cristais de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. Nesta caracterização, foram incluídas medidas à temperatura ambiente e em baixa temperatura de absorção ótica, emissão luminescente e tempo de vida em função de diferentes concentrações de Yb^{3+} .

O Capítulo 4, apresenta certas considerações para o desenvolvimento de um laser de estado sólido bombeado por laser de diodo. Citamos as definições dos sistemas lasers de três, quatro e quasi-quatro níveis. Apresentamos também, o diagrama de níveis de energia do sistema de quasi-quatro níveis do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ em 1044 nm e a nova transição laser num sistema de quatro níveis em 1120 nm. Além disso, detalhes da técnica de bombeio longitudinal por um laser

de diodo são discutidos. O Capítulo 5, apresenta a caracterização e o desenvolvimento do laser de Yb^{3+} :SVAP. Mostramos a ação laser em 1044 nm e em 1120 nm bombeado por laser de diodo. Apresentamos medidas de sintonia na emissão laser em 1120 nm. O capítulo é concluído com um interessante resultado, que mostra a ação laser simultânea das emissões em 1044 nm e 1120 nm. Medimos um intervalo de 27 nm de sintonia contínua da emissão 1120 nm, durante a ação laser simultânea. O Capítulo 6, apresenta uma discussão deste trabalho, mostrando certas aplicações para a nova emissão laser e citando perspectivas para a realização de pesquisas futuras.

Capítulo 2

CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Nesta etapa do trabalho, desenvolvemos um método para a obtenção de monocristais de SVAP dopados com altas concentrações de Yb^{3+} . Foram realizados diversos experimentos utilizando o método Czochralski de crescimento de cristais. Em cada crescimento variamos a taxa de rotação e a velocidade de puxamento. Entretanto, o aumento da concentração do dopante, a quantidade de excesso de SrF_2 , e a quantidade de oxigênio presente na atmosfera de crescimento, mostraram ser os parâmetros fundamentais para a alteração da qualidade do cristal. Geralmente, cristais oxifluoretos, são crescidos num fluxo de gás como argônio ou nitrogênio. Porém, para a obtenção de monocristais de melhor qualidade cristalina, foi necessária a utilização de oxigênio na composição da atmosfera de crescimento. A baixa condutividade térmica dos cristais fluoroapatites, é uma característica levada em consideração, ao se produzir um meio laser ativo. Diferentes geometrias do cristal podem contornar o processo de controle térmico e resistência à fratura, quando aquecidos pelo bombeio ótico. Amostras de cristais de SVAP foram caracterizadas e orientadas utilizando-se difração de raios-x, para uma posterior utilização em análises espectroscópicas.

2.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO MINERAL APATITA

O mineral apatita é de uma notável estabilidade estrutural, permitindo uma grande variedade de substituições raras e incomuns, envolvendo um grande número de íons [2.1]. Este mineral é um dos mais abundantes minerais fosfáticos, é uma rocha sedimentária, cujo componente essencial é a fluoroapatita de carbonato, comumente chamado FAP¹, que possui a fórmula química $[Ca_5(PO_4)_3F]$. Descoberto no final do século XIII por Werner, somente em 1929, um século depois, Hausen acrescentou mais informações para a melhor distinção de oito diferentes tipos de apatitas: 1. fluoroapatita, 2. apatita- contendo um alcalino, 3. cloroapatita, 4. carbonato de apatita, 5. sulfeto de apatita, 6. hidróxiapatita, 7. manganapatita e 8. apatita- contendo uma terra rara [2.1]. Assim, desde o início do século, foram reportados diversos trabalhos na determinação de propriedades físicas e químicas da variedade dos compostos pertencente à família dos apatitas. A estabilidade estrutural também é considerada nas apatitas biológicas, do ponto de vista da saúde humana. Apatitas baseados em fosfato, correspondem à estrutura de formação dos dentes e ossos dos vertebrados. Participam dos mecanismos fisiológicos para o armazenamento de cálcio e fósforo na formação das partes sólidas de um ser humano, e nas calcificações patológicas. Por quase um século, a estrutura apatita biológica tem sido usada para a pesquisa das limitações, das reações e das remediações dos ossos e dentes humanos [2.1]

A família estrutural apatita, é representada quimicamente pela fórmula geral $A_{10}(MO_4)_6X_2$, que possui duas moléculas por célula unitária, abrangendo uma grande classe de compostos sintetizados e minerais, cristalizados na estrutura hexagonal ou pseudo-hexagonal

[2.2] [2.3]. O cátion A é geralmente um alcalino terroso ou um íon de terra rara ($A = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$). O radical $[MO_4]$ é um grupo tetraédrico, que envolve compostos como $[VO_4]$, $[PO_4]$, $[AsO_4]$, $[SiO_4]$ ou $[GeO_4]$. O composto X é usualmente um ânion haleto, fluoreto, óxido ou hidróxido ($X = Cl^-, F^-, O^{2-}, OH^-$) [2.4]. A maioria destes compostos apresenta uma densidade por volta de $3,2 \text{ g/cm}^3$, e densidades maiores de até $6,5 \text{ g/cm}^3$ foram observadas, em compostos com P e Cl [2.1]. Conforme a apatita, possuem um alto índice de refração que varia de: $n = 1,6$ a $n = 1,8$ [2.1]. Em substituições com Ca na estrutura apatita, o número de coordenação é igual ou maior que, $CN = 6$, e o número de valência varia de 1 a 3. Quando o P entra na estrutura, tem coordenação tetraédrica, $CN = 4$ e valência 5, que também ocorre no caso quando o V entra na estrutura do SVAP [2.2]. Na família $A_{10}(MO_4)_6X_2$, existem três categorias baseadas nos raios atômicos dos íons A e X, que ajustará o número de coordenação total da estrutura. Entretanto, se torna difícil quando um íon X é substituído por um F^- ou OH^- , formando uma estrutura complexa, pois a substituição de um íon F^- ou OH^- ocorre em mais de dois sítios diferentes na estrutura, além de que estas substituições geram, de forma inexplicável, a criação de vacâncias. Diversas apatitas têm sido sintetizadas desde o início do século; entretanto, o crescimento de monocristais apatitas iniciou-se a partir dos anos 60 [2.5] [2.6] [2.7]. O primeiro monocristal foi o FAP $[Ca_5(PO_4)_3F]$, que mostrou sua ação laser quando ativado com Nd^{3+} [2.8]. Depois desta data, somente em 1993 novamente o cristal FAP gerou a ação laser desta vez dopado com Yb^{3+} [2.9]. Desde então, iniciou-se a investigação das matrizes fluoroapatitas de fosfatos e vanadatos, dopadas com o íon Nd^{3+} e Yb^{3+} . Entre os cristais

¹ As letras **FAP** são a composição de Ca-**F**luoro **A**Patita.

que demonstraram a ação laser, estão o SFAP $[Sr_5(PO_4)_3F]$ [2.10], o SVAP $[Sr_5(VO_4)_3F]$ [2.11], o $Sr_5(VO_4)_3Cl$ [2.12] e o BFAP $[Ba_5(PO_4)_3F]$ [2.13].

2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO CRISTAL SVAP

O cristal fluorovanadato de estrôncio², de fórmula química $Sr_5(VO_4)_3F$, é uma fluoroapatita de estrutura hexagonal, que possui duas moléculas por célula unitária e pertence ao grupo espacial $P6_3/m (C_{6h}^2)$ [2.2] [2.4]. Observando a figura 2.1 e a figura 2.2, os ânions F^- estão situados em colunas paralelas ao eixo-*c*. Cada ânion F^- , ocupa o centro de um triângulo equilátero formado por íons Sr^{2+} , e o triângulo é posicionado num plano *ab* espelho e perpendicular ao eixo-*c*. Os sítios ocupados pelos íons Sr^{2+} , adjacentes ao íon F^- , são identificados como sítios do tipo Sr(II). Numa célula unitária, dos dez íons Sr^{2+} , seis ocupam estes sítios com simetria pontual C_{1h} , são circundados por nove oxigênios e um flúor. Os restantes quatro íons Sr^{2+} , ocupam um outro sítio Sr(I) com simetria pontual C_3 . Este último, tem na vizinhança mais próxima, seis oxigênios e três outros mais afastados (figura 2.1). Quando incorporado na célula unitária do SVAP um íon trivalente de terra rara como o Yb^{3+} , segundo [2.14] [2.15], ocupará o sítio de um íon divalente Sr. Diversas publicações sobre o SVAP dopado com outras terras raras trivalentes, como o Nd^{3+} [2.16] ou o Eu^{3+} [2.17], foram consistentes em provar, que a tendência da terra rara trivalente é preferencialmente o sítio Sr(II) de menor simetria. A ocupação dos sítios do Sr somente tem sido estudada em cristais dopados com baixas concentrações de terras raras (< 0,2 mol%); desta forma, em cristais com altas concentrações de terra rara (>2 mol%), talvez o processo de ocupação dos sítios seja diferente. Foi observado

também que diferentes processos de incorporação da terra rara no crescimento do cristal, também pode gerar diferentes resultados na ocupação dos sítios [2.3]. Isto é, ao se utilizar na carga inicial para o crescimento óxido de Itérbio $[Y_2O_3]$, em vez de fluoreto de Itérbio $[YF_3]$, diferentes caminhos serão criados para a ocupação dos sítios, pois o material em fusão será rico em flúor ou em oxigênio, alterando o processo de compensação de cargas, que conseqüentemente incentivará ora a ocupação do sítio Sr(II), ora a ocupação dos dois sítios Sr(I) e Sr(II) [2.3].

Quando um íon Yb^{3+} entra no sítio do Sr^{2+} , ocorrerá uma compensação de cargas. Trabalhos anteriores mostraram, que não é necessária a incorporação proposital de um outro íon compensador de carga [2.8] [2.14]. O processo de compensação de carga ocorre de forma automática na estrutura do SVAP, com a substituição de íons flúor por íons oxigênios. Neste trabalho estamos considerando que no SVAP o sítio do Sr^{2+} é ocupado pelo íon Yb^{3+} , e que a compensação de carga se estabelecerá na substituição de um radical $[Y^{3+} + O^{2-}]$ por um $[S^{2+} + F^-]$. Entretanto, ainda não há um mecanismo estabelecido do processo de compensação de carga no SVAP. Também não existe um processo que controla a ocupação dos multisítios pelo íon Yb^{3+} . Entretanto, foi mostrado que este fato não tem influência na performance laser do cristal [2.11].

² As letras **SVAP** são a composição de **Sr** -Fluoro **Vanadato**.

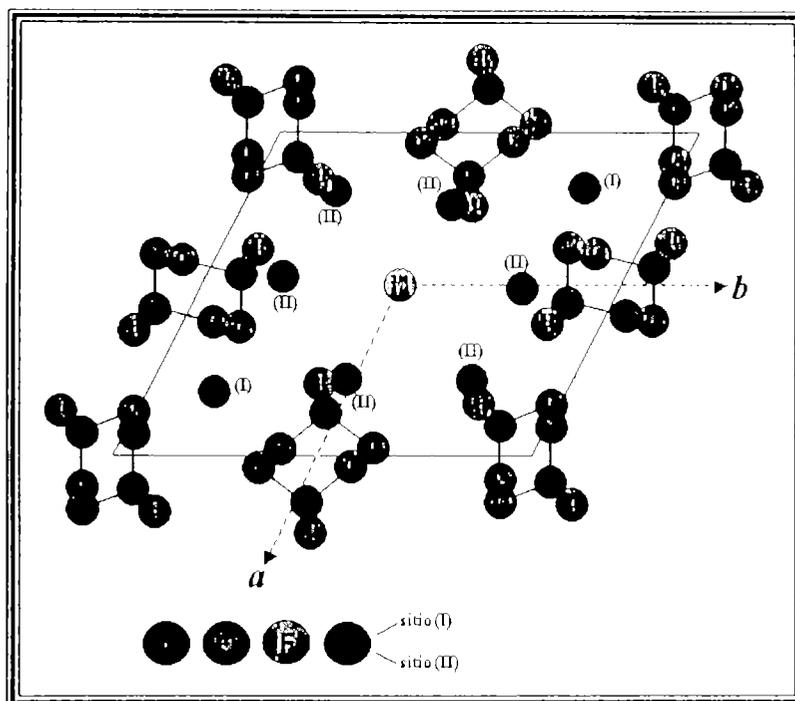


Figura 2.1. Estrutura do cristal SVAP mostrando os dois sitios de ocupação do Sr. Vista num plano ab perpendicular ao eixo- c do cristal [2.3].

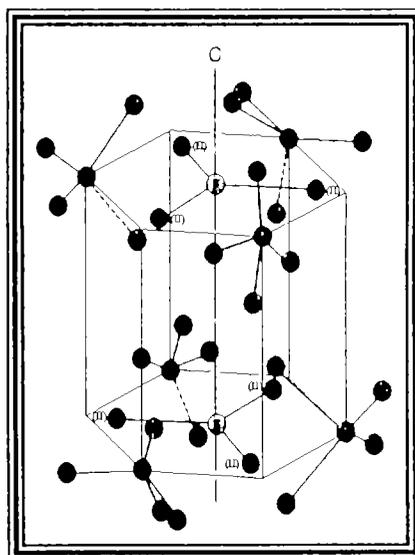


Figura 2.2. Estrutura do SVAP. Vista ao longo do eixo- c mostrando o sitio do Sr(II) [2.14].

2.3 PROPRIEDADES TERMO-MECÂNICAS E TERMO-ÓTICAS DOS CRISTAIS FLUOROAPATITAS

Nesta seção faremos um resumo das propriedades físicas dos cristais fluoroapatitas. As propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas, se tornam importantes num cristal, quando este é aplicado à confecção de um laser. Propriedades como a condutividade térmica, a expansão térmica e o módulo de Young, se tornam essenciais para o conhecimento das limitações do material a ser usado, que por sua vez serão as limitações do laser. Além disso, estas propriedades são importantes também para o crescimento do cristal e a confecção de amostras. Por exemplo, materiais com baixa condutividade térmica, como o caso do SVAP, terão que ter um resfriamento pós-crescimento longo. Além de que, o cristal numa cavidade, apresentará maiores problemas associados a gradientes térmicos, induzidos pela diferença de temperatura entre o bombeio localizado na parte interna do cristal e um resfriamento nas suas superfícies externas. Da mesma forma que, cristais com valores baixos de dureza e de resistência à fratura, são mais difíceis de obter um bom acabamento no polimento das superfícies, sem a presença de ranhuras e lascas. Características tais como uma anisotropia nos valores de expansão térmica, poderão causar fraturas num cristal cilíndrico quando aquecido, dependendo da sua posição dentro da cavidade de bombeio por lâmpada flash.

A maioria das propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas das fluoroapatitas, foram simplesmente obtidas da literatura, e são resumidas na tabela 2.1. A condutividade térmica, κ , o módulo de Young, $E_{(ave)}$, a expansão térmica, α , e a variação do índice de refração com a temperatura, dn/dT , ainda não foram sido reportados para o SVAP. Entretanto, para o objetivo de uma comparação com outras matrizes cristalinas laser, utilizamos como uma aproximação, valores das propriedades físicas de outros fluoroapatitas como o SFAP e o FAP. O valor da

densidade do SVAP, foi calculado utilizando-se os dados obtidos na difração de raios-x do cristal. Valores da capacidade calorífica, C , e da mudança do índice de refração em função da temperatura, somente foram calculados para o FAP por [2.9] [2.18]. Dos valores de índice de refração, o SVAP apresenta o maior valor entre as fluoroapatitas de 1,82 [2.3] [2.18]. Para a condutividade térmica e a expansão térmica, são apresentados mais de um valor, correspondendo a diferentes resultados publicados.

Tabela 2.1. Propriedades termo-mecânicas e termo-ópticas dos cristais fluoroapatitas. a e c - eixos cristalográficos do cristal. * Calculada neste trabalho.

Propriedade	SVAP	SFAP	FAP
Densidade [g/cm^3]	$\rho=4,13^*$	$\rho=4,14[2.18]$	$\rho=3,2[2.18]$
Capacidade Calorífica [$\text{J}/\text{g}^\circ\text{C}$ – a 25°C]	—	—	$C_p=0,521[2.19]$
Condutividade Térmica [$\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$]	$\kappa_c = 2,0$ $\kappa_a = 1,9[2.9]$	—	$\kappa_c = 2,0 - 2,1$ $\kappa_a = 1,9[2.9]$
Expansão Térmica [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$]	—	$\alpha_c = 10,0$ $\alpha_a = 9,4[2.10]$	$\alpha_c = 10,0[2.9]$ $\alpha_a = 9,4 - 7,7$
Resistência à Fratura [$\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$]	$K_{IC(\text{ave})} = 0,36^*$	$K_{IC(\text{ave})} = 0,51$ [2.18]	$K_{IC(\text{ave})} = 0,48$ [2.9]
Modulo de Young [GPa]	—	—	$E_{(\text{ave})} = 119[2.9]$
Dureza [kg/mm^2]	430 [2.18]	380 [2.18]	540 [2.18]
Índice de refração ($1,04\mu\text{m}$)	$n_c=1,809$ $n_a=1,824[2.18]$	$n_c=1,6252$ $n_a=1,6314[2.18]$	$n_c=1,6204$ $n_a=1,6224[2.18]$
Índice de refração em função da temperatura [$\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$]	—	—	$dn_c/dT = -10$ $dn_a/dT = -8[2.9]$

Na tabela 2.2, enfatizamos as mais importantes propriedades que caracterizam o SVAP, para compará-lo com uma matriz óxido, como o YAG $[Y_3Al_5O_{12}]$ [2.20] e uma matriz fluoreto, como o YLF $[LiYF_4]$ [2.20] [2.21]. A primeira quantidade da tabela 2.2, $(\rho C_p)^{-1}$, calculada para o SVAP utilizando o valor da capacidade calorífica do FAP, cuja unidade é $[^{\circ}C/(J/cm^3)]$, descreve o aumento de temperatura, que resulta de uma dada deposição de densidade de energia no material. Assim, desejamos que este valor seja o menor possível; entretanto, o SVAP apresenta o maior. Este alto valor, talvez deva-se ao grande tamanho da molécula do grupo do vanadato $[VO_4]$ e às suas altas frequências vibracionais. A condutividade térmica do SVAP é a menor se comparada ao YAG e ao YLF, somente é maior que a condutividade térmica de certos vidros laser, como o vidro fosfato LG-750 [2.22], que tem condutividade térmica $0,62 \text{ W/m}^{\circ}C$. Entretanto, vidros são conhecidos por possuírem uma condutividade térmica baixa, devido à presença de uma grande quantidade de espalhamento por fônons, mas para o SVAP, ainda não está claro a causa da condutividade térmica ser uma das mais baixas entre as matrizes laser. O SVAP apresenta resistência à fratura consideravelmente menor que a de um óxido. Numa avaliação geral das propriedades térmicas do SVAP, notamos que em algumas circunstâncias, será necessário exercer um especial cuidado, na avaliação e escolha do controle dos processos térmicos ao ser utilizado como material laser. Porém, é importante ressaltar que a pequena diferença entre o comprimento de onda de bombeio e o comprimento de onda de emissão associado ao íon Yb^{3+} , quando bombeado por laser de diodo, resultará numa situação em que o meio laser ativo não é aquecido fortemente. Entretanto, ao se confeccionar um laser de alta potência, um cuidado mais detalhado dos processos térmicos no cristal deve ser considerado.

Os valores de mudança do índice de refração em função da temperatura, também são listados na tabela 2.2. Estes valores para o SVAP são negativos, da mesma forma que para o YLF. Estes valores são normalmente negativos para os fluoretos e positivos para os óxidos não complexos³, como o YAG. O significado do valor de dn/dT , está relacionado com o efeito da lente térmica exibida pelo material. A última propriedade apresentada na tabela 2.2, é o índice de refração.

Tabela 2.2. Seleção das propriedades físicas do SVAP, do YAG e YLF.

Propriedade	SVAP	YAG [2.20]	YLF [2.20] [2.21]
$(\rho C_p)^{-1} \left[^\circ C / (J/cm^3) \right]$	0,46	0,38	0,32
Conductividade Térmica [W/°Cm]	$\kappa_c = 2,0$ $\kappa_a = 1,9$	10	$\kappa_c = 5,8$ $\kappa_a = 7,2$
Expansão Térmica [x10 ⁻⁶ /°C]	$\alpha_c = 10,0$ $\alpha_a = 7,7$	6,7	$\alpha_c = 13$ $\alpha_a = 8$
Resistencia à Fratura [MPa/m ^{1/2}]	$K_{IC(ave)} = 0,36$	$K_{IC(ave)} = 1,4$	$K_{IC(ave)} = 0,27$
Índice de refração em função da temperatura [x10 ⁻⁶ /°C]	$dn_c/dT = -10$ $dn_a/dT = -8^*$	$dn/dT = +8,9$	$dn_c/dT = -2$ $dn_a/dT = -4,3$
Índice de refração	n=1,82	n=1,81	n=1,48

* Assumimos para o SVAP, o valor (dn/dT) do FAP, para comparação.

³ Os óxidos não complexos são os óxidos simples e alguns óxidos binários. Os óxidos complexos, são os óxidos ternários, óxidos misturados, oxifluoretos (caso da família do SVAP) e oxissulfetos.

2.4. ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TERMO-MECÂNICAS EM FUNÇÃO DA GEOMETRIA DO MEIO LASER ATIVO

Na confecção de um laser de estado sólido, as limitações termo-mecânicas do meio laser ativo, podem se tornar as limitações do próprio laser. Para cristais de baixa condutividade térmica, como no caso dos fluoroapatites, podemos confeccionar uma geometria específica da amostra laser, que facilite o processo de refrigeração do cristal, diminuindo assim as alterações termo-mecânicas, danosas ao meio laser ativo. Nesta secção discutiremos a relação entre a potência de bombeio e as propriedades termo-mecânicas de um meio laser ativo.

Nos laser de estado sólido por bombeio ótico, geralmente tem sido usado a configuração cilíndrica para um meio laser ativo. Historicamente, a facilidade na fabricação, a conveniência da geometria para a descarga de um bombeio por lampada flash numa cavidade, e em parte o sistema de refrigeração, fazem parte das vantagens que o modelo de meio laser ativo cilíndrico apresenta. Por outro lado, uma considerável desvantagem, é o surgimento de um gradiente térmico no interior do cristal, entre o centro da amostra e a sua superfície. Isto ocorre, devido ao bombeio ser focalizado no interior do meio laser ativo, que será refrigerado através da condução térmica para as superfícies do meio laser ativo, e então por condução da superfície ao sistema líquido de refrigeração, que cobre o cristal num sistema de bombeio por lampada flash. Este gradiente térmico é radial.

As limitações impostas pela geometria cilíndrica do meio laser ativo, foram discutidas no início dos anos 70, onde foi proposto que o uso de uma geometria retangular linear, poderia eliminar a tensão induzida na geometria cilíndrica pela focalização biaxial [2.23]. Foi mostrado, que o caminho zigue-zague num confinamento de reflexão interna total, pode ser utilizado para eliminar a tensão térmica induzida por um feixe focalizado no centro do cilindro. Uma forma

simples de se notar isto, é se ignorarmos os finais das faces e os cantos, assim o slab quando aquecido no seu interior e refrigerado através de suas faces planas paralelas, gerará um gradiente térmico, que será orientado ao longo de somente um eixo do sistema cartesiano de coordenadas [2.23].

Recentemente, dois eventos mostraram o interesse em lasers com o meio de ganho com geometria retangular. Inicialmente, foi o desenvolvimento de matrizes cristalinas garnets baseadas no gálio. Cristais destas matrizes podem ser crescidos em grandes tamanhos, possibilitando a confecção de grandes retângulos cristalinos. O segundo evento ocorreu com a procura da fusão induzida a laser, que se tivesse futuro, dependeria das exigências de uma alta intensidade por pulso, e de uma alta potência média de saída. Estes eventos conduziram a uma das mais importantes análises termo-mecânicas e termo-ópticas reportadas para a geometria dos meios lasers ativos retangulares [2.24] [2.25] [2.26] [2.27].

2.4.1. SOLUÇÃO PARA UMA GEOMETRIA CILÍNDRICA

Nesta secção, somente discutiremos as soluções de um formalismo proposto por T. J. Kane e outros [2.26] [2.27], que é uma análise completa da tensão térmica de um meio laser ativo em função da sua geometria. Foram analisadas pelos autores duas geometrias: a cilíndrica e a retangular. As soluções mostram a potência máxima de bombeio absorvida em função da resistência à fratura do material. Além disso, é definida a figura de mérito, que é a resistência térmica do material, que depende da condutividade térmica, do coeficiente de expansão e do módulo de Young. As soluções da geometria cilíndrica também podem ser aplicadas a meios

laser ativos de geometria retangular ou cúbica. Inicialmente, vamos a considerar a representação da geometria cilíndrica de um cristal, como mostra a figura 2.3, com bombeio uniforme⁴.

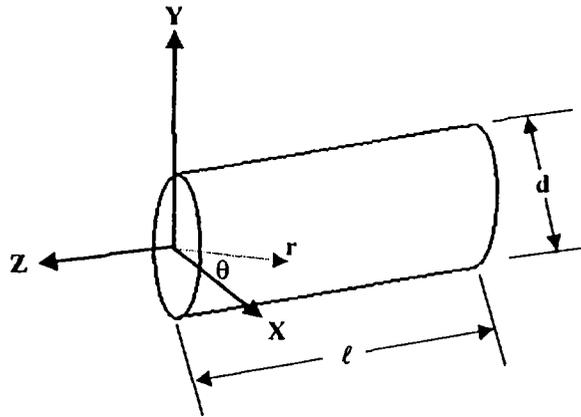


Figura 2.3. Geometria cilíndrica de um meio laser ativo, de diâmetro d e comprimento ℓ , cuja distância radial é r , e θ é o ângulo entre a distância radial e o eixo x .

Assim, para uma geometria cilíndrica, a equação de fluxo de calor, Q , em coordenadas cilíndricas é [2.26],

$$\nabla^2 T(r) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \right) T(r) = \frac{Q(r)}{\kappa} \quad (2.1)$$

onde κ é a condutividade térmica do material em $W/m^\circ C$, T é a temperatura em $^\circ C$. As condições de contorno são,

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\frac{d}{2}} = \lambda \left(T_c - T \frac{d}{2} \right) \quad (2.2)$$

⁴ Estamos considerando o bombeio uniforme como uma aproximação.

onde T_c é a temperatura do refrigerante, d o diâmetro do cilindro e λ é o coeficiente de transferência de calor na superfície. Se o cristal é bombeado uniformemente, então, $Q(r) = Q$, a resistência térmica por unidade de volume, Q , é constante. Assim, com um bombeio uniforme, podemos ignorar qualquer dependência da temperatura, T na coordenada azimutal. Desta forma, a solução da equação (2.1) sobre as condições de contorno da equação (2.2), fica,

$$T = T_u + \left(\frac{Q}{4\kappa}\right)\left(\frac{1}{2}\left(\frac{d}{2}\right)^2 - r^2\right) \quad (2.3)$$

onde,

$$T_u = T_c + \frac{Qd}{4\lambda} + \frac{Q}{8\kappa}\left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (2.4)$$

Devido à simetria circular a função da tensão térmica de Airy, ϕ , é somente função de r [2.26]. Então, a tensão total se reduz, à tensão ao longo do eixo radial σ_{rr} , e à tensão ao longo do eixo azimutal, $\sigma_{\theta\theta}$. Com isso, reescrevendo a equação da tensão térmica de Airy, nas coordenadas cilíndricas e considerando-se $\phi = \phi(r)$, teremos,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \phi(r) = \left(\frac{E\alpha Q}{(1-\nu)\kappa} \right) \quad (2.5)$$

com as condições de contorno,

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \Big|_{r=\frac{d}{2}} = 0 \quad (2.6)$$

Da definição das funções da tensão térmica de Airy, as componentes da tensão nas direções radial e azimutal, são dadas por,

$$\sigma_{rr} = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} \quad \text{e} \quad \sigma_{\theta\theta} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \right) \quad (2.7)$$

E as soluções para estas equações são [2.26]:

$$\phi = \left(\frac{Q}{16M_s} \right) \left(\frac{r^4}{4} - \frac{d^2 r^2}{8} \right); \quad \sigma_{rr} = \left(\frac{Q}{16M_s} \right) \left(r^2 - \frac{d^2}{4} \right) \quad (2.8)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \left(\frac{Q}{16M_s} \right) \left(3r^2 - \frac{d^2}{4} \right); \quad \sigma_{zz} = \left(\frac{Q}{8M_s} \right) \left(2r^2 - \frac{d^2}{4} \right) \quad (2.8)$$

onde M_s é uma constante do material,

$$M_s = \left(\frac{(1-\nu)\kappa}{\alpha E} \right) \quad (2.9)$$

Esta constante dependerá da razão de Poisson, ν , da condutividade térmica do cristal, κ , do coeficiente de expansão térmica, α , e do Modulo de Young, E . As propriedades termo-mecânicas de uma matriz determinam a máxima tensão tolerável antes do material sofrer uma fratura. Se considerarmos como uma força de tensão no material, somente aquela induzida pela

birrefringência térmica e pela lente térmica, então, a potência média do laser pode ser aumentada até o limite da fratura do material, causada pela potência de bombeio. O problema de resistência à tensão, é também um problema de tensão na superfície do material, pois se considerarmos o material uniforme, será na superfície que ocorrerá a maior tensão. Definimos σ_{MAX} , a máxima tensão que o material pode tolerar antes de fraturar. Assim, podemos apresentar um parâmetro de resistência à tensão térmica, o R_s ,

$$R_s = \sigma_{MAX} M_s \quad (2.10)$$

Se conhecermos o valor de σ_{MAX} , então R_s é a figura de mérito para a resistência à fratura. Mas, σ_{MAX} , não é conhecido para muito dos materiais lasers; porém, o valor de M_s se torna suficiente para uma comparação entre as limitações de cada material.

Na superfície do cilindro σ_{rr} é zero, e $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz}$, assim a tensão na superfície numa condição estacionária é dada por,

$$\sigma_s = \frac{Qd^2}{32 M_s} \quad (2.11)$$

Desde que a fratura ocorra quando a tensão na superfície for igual à tensão máxima, $\sigma_s = \sigma_{MAX}$, matematicamente a condição estacionária será,

$$M_s \sigma_s = M_s \sigma_{MAX} = \left(\frac{Q}{8\pi} \right) \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) = \frac{P_u}{\ell} \frac{1}{8\pi} \quad (2.12)$$

Entretanto a potência térmica máxima absorvida, P_a , por unidade de comprimento ℓ , do cristal cilíndrico é,

$$\frac{P_a}{\ell} = 8\pi R, \quad (2.13)$$

Um detalhe importante na relação (2.13), é que a potência térmica máxima absorvida por unidade de comprimento do cilindro laser, não depende do diâmetro do cilindro.

2.4.2. SOLUÇÃO PARA UMA GEOMETRIA RETANGULAR

Na geometria slab para uma amostra laser, como mostra a figura 2.4, consideraremos um bombeio uniforme na superfície perpendicular ao eixo z, num slab de largura w^5 muito maior que a espessura t .

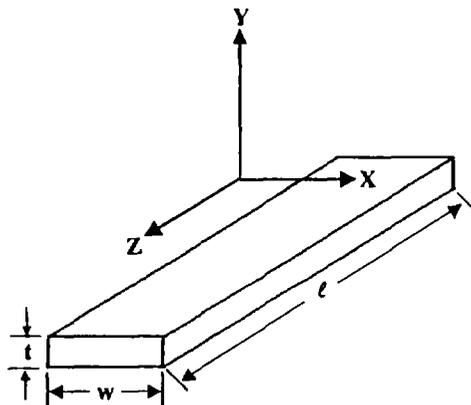


Figura 2.4. Geometria retangular de um meio laser ativo em forma de slab, de espessura t , comprimento l e largura w . A direção de bombeio e refrigeração é perpendicular ao eixo y . Ao longo do eixo z ocorre a propagação óptica em zig-zague.

⁵ Dimensões: espessura t (*thickness*), largura w (*width*) e comprimento l (*length*).

Numa aproximação, o comprimento do slab é considerado infinito, assim a resistência térmica total, resultará num fluxo de calor somente na direção y . Além disso, nesta geometria ocorre uma constante absorção do calor por unidade de volume, tornando o fluxo de calor, Q , um problema numa única dimensão, dado por [2.25] [2.26],

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}(T) = -\frac{Q}{\kappa} \quad (2.14)$$

com as seguintes condições de contorno,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=\pm \frac{t}{2}} = \frac{\lambda}{\kappa \left(T_c - T \left(y = \pm \frac{t}{2} \right) \right)} \quad (2.15)$$

onde t é a espessura do slab e T_c é a temperatura do refrigerante. Estas equações tem como solução,

$$T'(y) = T_u + T''(y) \quad (2.16)$$

onde,

$$T''(y) = \frac{Qt^2}{8\kappa} \left(\frac{1}{3} - \left(\frac{2y}{t} \right)^2 \right); \quad T_u = T_c + \left(\frac{Qt}{2} \right) \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{t}{6\kappa} \right) \quad (2.17)$$

Pela simetria do formalismo de Airy, a função da tensão deve ser independente do x [2.26] [2.27]. Em adição, a componente yy da tensão σ_{yy} , deve ser igual a zero por toda extensão. Então, em coordenadas cartesianas sob a aproximação para uma tensão num plano,

$$\sigma_{xx} = -\frac{E\alpha T'(y)}{1-\nu} = \left(\frac{Q}{2M_s}\right)\left(y^2 - \frac{t^2}{12}\right) \quad \text{e} \quad \sigma_{zz} = \sigma_{xx} \quad (2.18)$$

O limite da fratura numa geometria de slab, ocorre quando a tensão na superfície, σ_s , é igual à tensão máxima que o material pode tolerar antes de fraturar, σ_{MAX} . Então a tensão na superfície fica,

$$\sigma_s = \frac{(Qt)^2}{12M_s}; \quad \text{quando } y = \frac{t}{2} \quad (2.19)$$

Para um slab de largura, w , finita, poderemos relacionar o fluxo de calor, Q , à potência absorvida por unidade de comprimento pela equação,

$$\frac{P_a}{\ell} = 12R_v \frac{w}{t} \quad (2.20)$$

onde a relação entre a largura, w , e o comprimento, ℓ , do slab, é chamada de razão do slab. Além disso, estamos considerando esta solução como aproximação, pois a solução (2.19) é para um slab de largura “infinita”.

Finalmente, podemos comparar os limites da resistência à fratura numa geometria cilíndrica e slab. Assim, considerando-se as duas geometrias para um meio laser ativo, podemos decidir qual possui melhor potencial ao uso por bombeio de alta potência, esperando-se também maiores potências de saída. Então, das soluções (2.11) e (2.19) encontramos,

$$\frac{\sigma_s|_{cilindro}}{\sigma_s|_{slab}} = \frac{3}{8} \left(\frac{d}{t} \right)^2 \quad \frac{\frac{P_a}{\ell}|_{cilindro}}{\frac{P_a}{\ell}|_{slab}} = \frac{2\pi}{3} \frac{t}{w} \quad (2.21)$$

que com a relação da tensão na superfície, σ_s , para o cilindro e o slab, podemos ter a relação da potência absorvida por unidade de comprimento do cilindro e do slab. Para o slab apresentar uma capacidade de suportar energias superiores, deve-se levar em consideração que a razão entre o comprimento e a espessura, deve ser maior que 2. Na realidade, em muitos casos a razão do slab é maior que 5, e para slab de grandes dimensões é usado uma razão maior que 100 [2.25].

2.5 MÉTODO CZOCHRALSKI DE CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Este método de crescimento, foi descrito pela primeira vez por J. Czochralski na Polônia, no início do século. Embora o método tenha sido aperfeiçoado no Bell Laboratories, no final dos anos quarenta e início dos anos cinquenta, ainda seu nome é usado para descrever o processo. O cristal mais comum produzido utilizando este método de puxamento é o silício que revolucionou o mundo da eletrônica. Além deste cristal, outros que marcaram a história do laser de estado sólido foram crescidos por este método, como o rubi utilizado no primeiro laser de estado sólido e o Nd:YAG usado num dos lasers mais comuns nos dias de hoje. Atualmente são crescidos por este método o LiNbO_3 e o LiTaO_3 , que são os dois cristais electro-óticos mais usados. As principais vantagens, como a simplicidade do método e a capacidade de produzir cristais de grandes dimensões, num custo razoável, tornam o método Czochralski também ideal para a produção comercial de cristais [2.28].

Os cristais são crescidos usando processos controláveis, para a produção de uma determinada orientação e morfologia. A orientação de um monocristal, dependerá da orientação da semente utilizada no processo de nucleação⁶. A semente (ver figura 2.5), é colocada em contato com a superfície do material em fusão, que possui uma temperatura um pouco acima da temperatura de fusão do material a ser cristalizado. A perda de calor por condução, é determinada pelas condutividades térmicas do líquido e do sólido, além do gradiente de temperatura entre ambas as fases. Num crescimento as temperaturas utilizadas são altas, então perdas por radiação e condução se tornam importantes. Estas perdas são causadoras da diferença de temperatura, ΔT , entre o ponto de cristalização e o ponto de fusão do material. Esta diferença de temperatura, é vital para o início de uma nucleação, sem que ocorra a fusão da semente, ou ocorra a cristalização da superfície do material em fusão [2.29]. Uma cristalização do material em fusão, é iniciada ao redor da semente, formando um monocristal com uma uniforme orientação. A morfologia do cristal está diretamente relacionada com a taxa de crescimento, taxa de aumento de massa do cristal, que consequentemente fornecerá o diâmetro. Esta taxa de crescimento, é controlada por dois parâmetros: a diferença de temperatura, ΔT , e a velocidade de puxamento. Porém, se mantivermos uma taxa de puxamento constante durante todo o processo de crescimento do cristal, o controle se efetuará somente pela diferença de temperatura.

⁶ Se utiliza uma semente no crescimento de cristais que possuem fusão congruente, ou seja, o material cristalizado da fusão, tem a mesma composição do material em fusão.

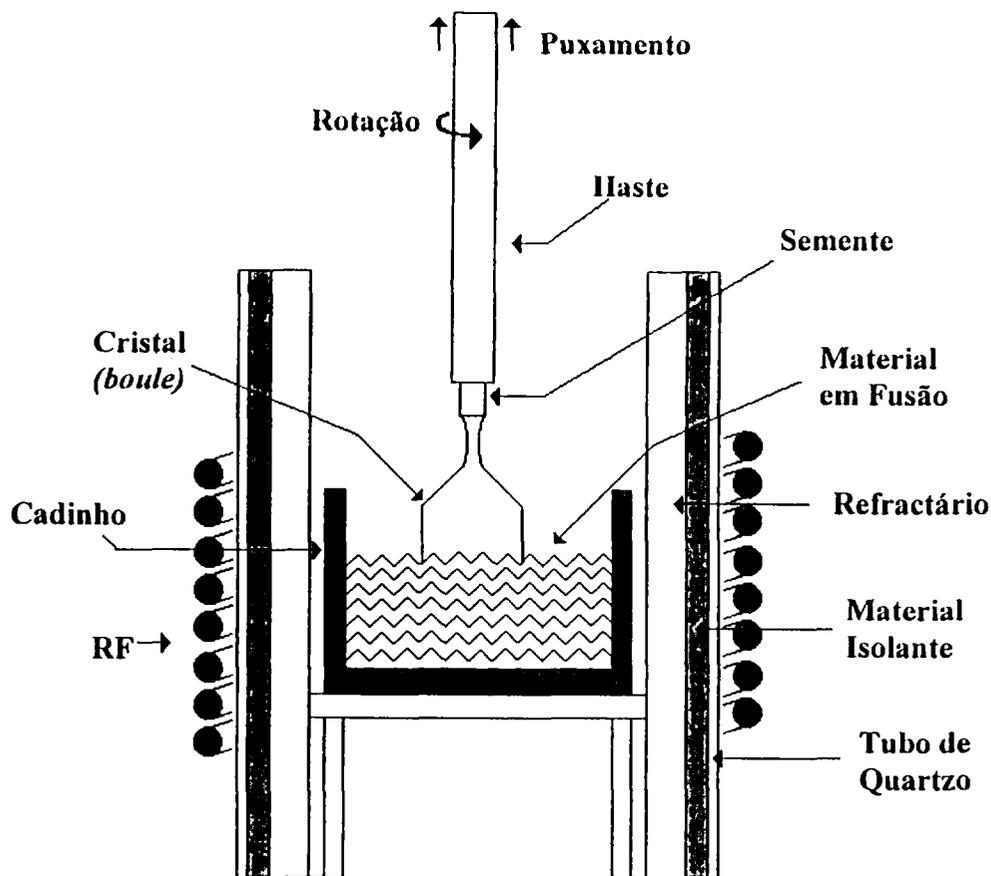


Figura 2.5. Ilustração dos componentes que compõem o método Czochralski de crescimento de cristais utilizado no laboratório de crescimento de cristais do CREOL.

A haste que segura a semente é rodada com o objetivo de se obter uma melhor homogeneidade do material em fusão. Os componentes de um método Czochralski básico consistem num cadinho, num sistema de aquecimento, que pode ser uma bobina de radiofrequência ou uma resistência, um sistema mecânico para o puxamento e rotação da haste que segura a semente. Geralmente, o cadinho e a haste com a semente, estão confinados numa câmara de atmosfera inerte.

2.6 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Os cristais utilizados neste trabalho, foram crescidos no Crystal Growth Laboratory do CREOL. O laboratório, sob supervisão do Dr. Bruce H. T. Chai, possui unidades para o crescimento de cristais fluoretos e óxidos. Foram crescidos diversos cristais de SVAP, com concentrações de Yb^{3+} variando de 0,1 mol% até 6 mol%. Para este trabalho também foi crescido o cristal de Cr^{3+} :LiSAF, com o objetivo de ser utilizado na confecção de um laser com bombeio por lampada flash. Este laser foi utilizado como fonte de bombeio para a construção de um laser pulsado de Yb^{3+} :SVAP. Todas as unidades de crescimento do laboratório, são baseados no método Czochralski de crescimento de cristais. Devido à diferença na temperatura de fusão entre os fluoretos e óxidos, os fornos se diferenciam no sistema de aquecimento, possuindo diferentes dimensões.

2.6.1 UNIDADE DE CRESCIMENTO CZOCHRALSKI: FLUORETOS E ÓXIDOS

Uma unidade Czochralski de crescimento de cristais é composta por: um forno, um controlador de temperatura, e um sistema de movimentação da haste (puxamento e rotação), que segura o cristal em crescimento. Uma unidade possui um sistema de água com temperatura controlada para refrigeração e um sistema de gases com fluxo controlável. Um micro computador PC controla toda a unidade. A diferença entre a unidade de crescimento para fluoretos e a unidade para óxidos, é o sistema de aquecimento, pois os fluoretos têm ponto de fusão mais baixo entre, 600 °C e 1200 °C, enquanto que os óxidos estão entre 1200 °C e 2100 °C. Todas as unidades de crescimento de cristais foram construídas no instituto. O forno para o crescimento de cristais fluoretos é um sistema composto de tubos de alumina com uma

resistência no seu interior que suporta uma corrente máxima de 12 A. O isolamento é colocado de maneira a formar um gradiente de temperatura pequeno, reduzindo as trincas no cristal durante o resfriamento do mesmo. Para o sistema de isolamento do forno para óxidos, são necessárias cerâmicas compostas de zircônia, resistentes a altas temperaturas, e o aquecimento é feito por uma bobina de indução por radio-frequência com um gerador de potência de 35 kW com frequência máxima de 10 kHz da Pillar Industries.

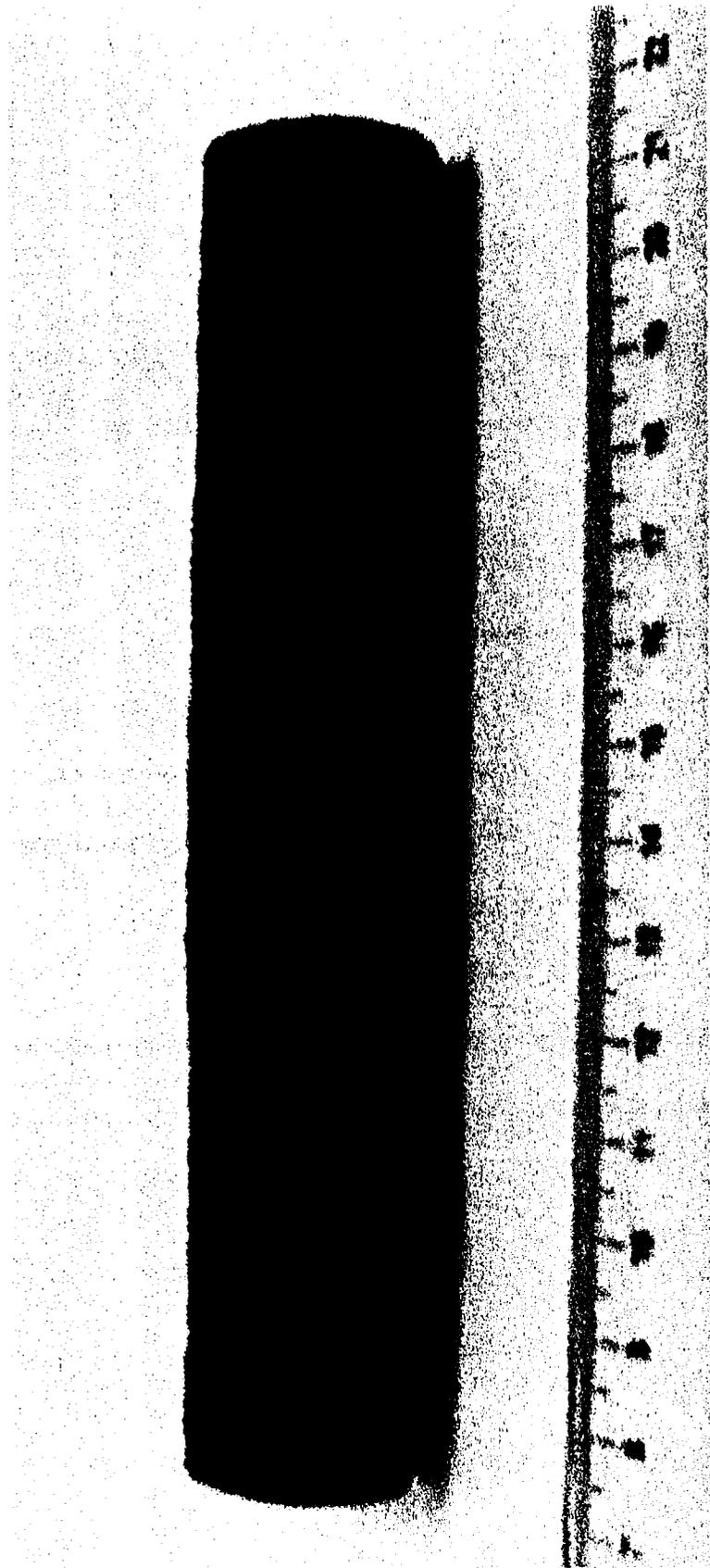
O sistema de puxamento e rotação é efetuado por comando mecânico que atua junto à haste, segurando inicialmente a semente, e conseqüentemente, o próprio cristal em formação. O movimento de rotação da haste é acionado por um motor da B&B Motor & Control Corp., modelo Monomatic 586 MGHD, e o puxamento por um motor também da B&B Motor & Control Corp., modelo E350 MGH. Este último, está acoplado a um regulador de velocidades da Modular Control, modelo E352-BU. As velocidades de rotação e puxamento, são estabelecidas manualmente pelo operador, e mantidas constante durante o crescimento. Tipicamente, para os cristais fluoretos, utilizamos velocidades de rotação entre 10 e 18 rpm e de puxamento de 0.5 a 2.0 mm/h, e para os óxidos, taxas de rotação de até 30 rpm e velocidade de puxamento de até 3 mm/h. A rotação e a taxa de puxamento variam de acordo com o cristal a ser crescido. Para o controle da potência de alimentação do forno, utilizamos um controlador da MicRicon, modelo 823, que junto a uma balança digital acoplada a um computador, formam um circuito de realimentação, para o controle e programação do crescimento do cristal. A balança, conectada à haste de puxamento, lê a massa do cristal, enviando um sinal ao computador, que calcula a primeira derivada da massa e a taxa de crescimento dm/dt , para se obter o diâmetro desejado do cristal. O valor deste parametro é enviado ao controlador MicRicon, que comanda a potência de alimentação do gerador ao forno, dependendo da taxa de crescimento estabelecida.

2.6.2 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS Cr³⁺:LiSAF

Foram crescidos cristais de LiSrAlF₆ dopados com Cr³⁺, utilizados posteriormente, na construção de um laser bombeado por lâmpada flash. Para o crescimento utilizamos fluoretos comerciais, como o LiF, SrF₂, e AlF₃, que foram misturados numa composição não estequiométrica. Foram obtidos cristais com concentrações variando de 1 mol% a 2 mol% de Cr³⁺. O LiSAF foi levado à fusão à temperatura 760 °C, num cadinho de grafite vitrificado com dimensões 80 x 80 mm, no interior de um forno resistivo. O cristal foi escolhido, crescido no eixos *c*, com a utilização de semente orientada, na velocidade de puxamento de 1,5 mm/h e rotação de 17 rpm. A fotografia 1 mostra o cristal escolhido para a confecção da amostra laser cilíndrica, com uma concentração de 2 mol% de Cr³⁺. A partir deste cristal, a amostra laser cilíndrica tem comprimento de 105 mm por 6 mm de diâmetro, e foi confeccionado pela J & J Optics Inc.

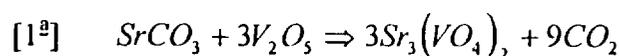
2.6.3 CRESCIMENTO DOS CRISTAIS Yb³⁺:SVAP

O SVAP dopado com Yb³⁺ foi crescido numa unidade de crescimento Czochralski para óxidos, descrita anteriormente. Considerando-se a alta temperatura de fusão do SVAP ~1650 °C, foi usado um cadinho de irídio, com dimensões 75 x 75 mm. O cadinho, foi posicionado no interior de um tubo de zirconia para altas temperaturas, > 1100 °C. Os cristais foram crescidos nos eixos *a* e *c*, com sementes orientadas. As taxas de puxamento variaram entre 1 a 2,0 mm/h e foram utilizadas rotações entre 10 e 14 rpm. Como atmosfera de crescimento, foi utilizado o gás nitrogênio de 99,999% de pureza, numa pressão de 25 psi. O SVAP possui fusão congruente,



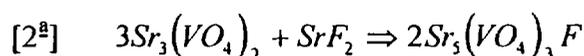
Fotografia 1. Cr^{3+} :LiSAF. Crescido no Crystal Growth Laboratory - CREOL.

mas uma dificuldade no crescimento, é a perda da composição inicial pela evaporação do SrF₂. Para isso, preparamos a carga total de material para um crescimento, numa reação de síntese em duas etapas:



Nesta primeira reação, ocorre a formação do composto ortovanadato de estrôncio, e a substituição do Yb³⁺ no lugar do estrôncio. O melt nesta etapa possui uma coloração preta e aspecto brilhante, além de correntes de convecção assimétricas. A reação é mantida na fusão, entre duas a oito horas antes da segunda etapa da síntese. Melhores resultados, são obtidos em intervalos menores de tempo. Desde que o V₂O₅ funde à temperatura de 690 °C, e possui uma alta pressão de vapor à temperatura da reação total, 1650 °C, é importante que os componentes sólidos estejam bem misturados, para se obter uma reação homogênea.

A segunda etapa da síntese, consiste na adesão do SrF₂ ao ortovanadato de estrôncio. Excesso de SrF₂ é utilizado devido à alta evaporação deste à temperatura da reação. O excesso utilizado varia de 1 até 20 mol% da carga inicial total de material. A variação do excesso de estrôncio está diretamente relacionada à variação da quantidade de Yb³⁺ utilizado. Notamos que para altas concentrações de Yb³⁺, é necessário um aumento de excesso de SrF₂; entretanto, torna-se mais difícil o controle da composição, gerando cristais de qualidade baixa, com muitos defeitos e trincas.



Com o acréscimo do excesso de SrF_2 , ao composto da primeira etapa, nota-se uma diminuição da velocidade das correntes de convecção, devido à diminuição da temperatura do composto. A coloração do melt se torna verde amarelado, que é a cor característica do SVAP puro. Devido à alta volatilidade do SrF_2 , o crescimento do cristal tem que ser iniciado logo após a segunda etapa da síntese.

Foram crescidos vários cristais de morfologia espiral, uma característica marcante no crescimento do cristal SVAP. Quando o cristal é de morfologia espiral, não se observam trincas e nem contornos de grãos, além de que não apresentam centros de espalhamento, possuindo aparência bem transparente. Esta morfologia espiral é uma forte tendência natural no crescimento do SVAP. Então para se obter um maior controle do diâmetro do cristal, modificamos o isolamento do forno, obtendo mais uniformidade no gradiente de temperatura radial e longitudinal do forno. No início, foram obtidos cristais de coloração preta, que está relacionado à quantidade de oxigênio presente na atmosfera de crescimento. De fato, este cristal é muito sensível à atmosfera de crescimento, isto é, ao balanço entre oxigênio e o flúor na atmosfera. A atmosfera utilizada foi um fluxo de gás nitrogênio, que é alterado dependendo das observações feitas a cada crescimento. Inicialmente, numa atmosfera de nitrogênio, foram crescidos cristais de aparência cristalina, mas com coloração preta, relacionada à deficiência de oxigênio no melt, como foi observado na primeira etapa da síntese. Esta coloração preta deve-se à formação de subóxidos de vanádio. Cristais compostos de vanádio, tem a característica de crescerem completamente pretos, isto também foi observado no crescimento de um outro cristal com vanádio, o YVO_4 [2.30]. Foram crescidos cristais com alta densidade de inclusões na parte central do boule, quando utilizamos 90% de nitrogênio na atmosfera de crescimento. As inclusões, de forma cilíndrica e coloração marrom, aumentam na direção do cone, ao final do

crystal. Com uma porcentagem menor de nitrogênio, e com um aumento da velocidade de rotação de 10 mm/h para 12 mm/h, não foram mais obtidos cristais com inclusões no centro do boule.

Foram observadas várias alterações importantes dependendo do eixo cristalográfico de crescimento. Foram crescidos cristais ao longo dos eixos *a* e *c*, da estrutura hexagonal do SVAP. Cristais ao longo do eixo *a*, apresentaram uma coloração verde e uma excelente transparência cristalina a olho nu. Cristais crescidos ao longo do eixo *c*, são de coloração amarela, apresentando a olho nu certas “nuvens”, não possuindo transparência. É importante citar que, utilizando uma mesma composição inicial dos materiais, são observadas diferenças marcantes, entre os cristais crescidos nos eixos cristalográficos *a* e *c*. Cristais crescidos ao longo do eixo *c*, não possuem trincas nem contornos de grãos. A morfologia do cristal é cilíndrica com secção transversal circular, possuindo ao longo do cristal seis faces. A morfologia espiral não foi observada nos cristais crescidos ao longo do eixo *c*. Os cristais crescidos ao longo do eixo *a*, possuem morfologia cilíndrica, com secção transversal elíptica e duas faces opostas em cada polo da elipse. Entretanto, possuem maior quantidade de trincas e contorno de grãos, porém apresentam uma maior transparência cristalina.

A composição inicial do cristal de SVAP, era alterada de acordo a concentração de Yb^{3+} desejada. Da carga total inicial, pode ser usada para o crescimento de um cristal de SVAP de 25 a 35% do melt, dependendo da concentração de Yb^{3+} , isto é, para menores concentrações de Yb^{3+} , uma maior quantidade de material pode ser crescida. Foram obtidos cristais com concentrações de 0.1 mol% de Yb^{3+} , na carga inicial de material, até 12 mol% de Yb^{3+} . Com o aumento gradual da concentração de Yb^{3+} , não foi observada nenhuma alteração da coloração verde dos cristais crescidos ao longo do eixo *a*, nem da cor amarela dos cristais crescidos ao longo do eixo *c*. Entretanto, a qualidade cristalina dos cristais com concentrações acima de 6

mol% de Yb^{3+} não era satisfatória, pois apresentavam muitas inclusões na parte central do cristal. Além disso, os cristais com concentrações de até 6 mol%, mostraram ser suficientes para uma continuação do projeto, visando a preparação das amostras para uma caracterização espectroscópica e confecção do laser. Assim, foram escolhidas amostras crescidas ao longo do eixo a , com concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 mol% de Yb^{3+} . Na tabela 2.3, estão resumidas observações feitas nos diversos crescimentos, apresentando os defeitos típicos pertencentes aos cristais de SVAP.

Tabela 2.3. Resumo das observações feitas durante as experiências de crescimento do cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ em função dos seus eixos cristalográficos a e c .

Observações a olho nu	Cristal orientado ao longo do eixo a	Cristal orientado ao longo do eixo c
Composição - excesso de SrF_2 no melt (mol%)	1 a 6 mol%	8 a 20 mol%
Côr	Verde	Amarela
Morfologia da secção transversal	Elíptica com duas facetas nos polos opostos	Circular com seis faces
Presença de trincas	Ao longo do plano (00-10) de clivagem	Não
Inclusões na parte central do cristal	Cilíndricas na direção do crescimento	Irregulares em diversas direções
Presença de contorno de grãos	Sim	Não
Transparência	Excelente	Pobre – existência de “nuvens”

2.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

A difração é essencialmente um fenômeno de espalhamento, que tem a cooperação de um grande número de átomos. Como num monocristal os átomos estão arranjados periodicamente numa rede, os raios-x espalhados por estes átomos têm uma relação de fase definida entre eles. Esta relação de fase ocorre de tal maneira que, na maioria das direções de espalhamento há uma interferência destrutiva, mas nas determinadas direções de interferência construtiva, é formado um feixe difratado. Assim, é essencial a periodicidade dos átomos de um cristal. Num espectro obtido por difração de raios-x de um pó monocristalino, é obtida esta importante relação de interferência e de periodicidade dos átomos em planos da rede cristalina, pois o espectro de intensidade em função do ângulo 2θ , mostrará uma intensidade zero na maioria do espectro, e somente picos de maior intensidade em ângulos específicos.

2.7.1 A LEI DE BRAGG

Para que seja válida a Lei de Bragg, num processo de difracção de raios-x, duas condições geométricas devem ser obedecidas: (1) O feixe de raios-x incidente, normal ao plano refletor, e o feixe difractado devem ser coplanares. (2) O valor do ângulo entre o feixe difratado e o transmitido deve ser sempre 2θ , sendo o ângulo de difracção, que é medido experimentalmente. Para que um mecanismo de difracção ocorra num cristal, devemos considerar que o comprimento de onda dos raios-x, deve ser da mesma ordem de magnitude das distâncias que separam os átomos num cristal. Para ser obedecida a Lei de Bragg, o $\text{sen}\theta$ não pode ser maior que um, com isso [2.31],

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{sen}\theta < 1 \quad (2.1)$$

Para isso, $n\lambda$ deve ser menor que $2d'$. Para uma difração o menor valor de n é 1, pois n igual a zero corresponderá a que o feixe difratado está na mesma direção que o feixe transmitido, assim não pode ser observado. Com isso, a condição de difração para qualquer ângulo 2θ observável, é

$$\lambda < 2d' \quad (2.2)$$

Para a maioria dos planos cristalinos, a distância entre os planos, d , é da ordem de 3Å ou menos, assim λ não pode ser maior que 6Å . Desta forma a lei de Bragg pode ser escrita,

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \text{sen}\theta \quad (2.3)$$

Desde que o valor de λ é a unidade, podemos considerar para uma conveniência uma reflexão de qualquer ordem, como uma reflexão de primeira ordem dos planos, espaçados a uma distância $1/n$ do espaçamento anterior. Assim, nos temos que $d = d'/n$, e a lei de Bragg será escrita [2.31],

$$\lambda = 2d \text{sen}\theta \quad (2.4)$$

No método de difração de raios-x, utilizando um monocristal reduzido a pó fino, este é colocado na frente de um feixe monocromático de raios-x. Cada partícula do pó, é considerada como um minúsculo monocristal, que está orientada de forma randômica com respeito ao feixe incidente de raios-x. Alguns cristais, por coincidência, estarão bem orientados, de forma que poderão refletir o feixe de incidência, num determinado plano, por exemplo (100), (210), e assim por diante, resultando que todos os planos da rede serão capazes de ter sua difração. Assim, a

difração de uma quantidade de pó, será equivalente em fato, à rotação de um monocristal através de todos seus eixos possíveis.

Para a obtenção dos parâmetros da rede, da densidade e uma confirmação da fase cristalina do SVAP, realizamos experimentos de difração de raios-x numa amostra em pó. Para as medidas foi utilizado um goniômetro 2Theta-theta Wide-Angle Goniometer da Rigaku, modelo CN 2182D7. O instrumento é caracterizado pela vantagem de poder manter a amostra na posição horizontal, facilitando o estudo de amostras em pó fino. Durante o experimento, o detetor e o tubo de raios-x, realizam uma rotação ao redor da amostra, com velocidades idênticas mas em direções opostas, satisfazendo as condições focais da lei de Bragg. No caso de difração de pó fino, o tamanho do grão tem uma grande influência na precisão da medida. As amostras devem ser o mais pulverizadas possível, para não obter desvios de até 19% do valor real do ângulo 2θ . A superfície da amostra em pó ao ser irradiada, deve ser completamente plana para evitar uma difração não uniforme [2.32].

No espectro de difração de raios-x do SVAP, observamos diversos picos entre 2θ igual a 10° e 80° . A presença de diversos picos, deve-se à baixa simetria da estrutura hexagonal do cristal. Foi possível calcular os planos hkl difratados e verificar a fase cristalina do SVAP comparada ao padrão⁷ [2.33]. Com a utilização do programa Jade 3.0 da Rigaku, foi possível obter a densidade $4,1204 \text{ g/cm}^3$ para o SVAP. Da mesma forma, obtivemos através de um refinamento do espectro, os valores da célula unitária para o cristal SVAP: $a = 10,0155 \text{ \AA}$ ($\pm 0,00221 \text{ \AA}$), $c = 7,44021 \text{ \AA}$ ($\pm 0,0008 \text{ \AA}$) e o volume da célula unitária de $646,34 \text{ \AA}^3$. Para a obtenção do espectro, o detetor foi movimentado a uma velocidade de $1,8 \text{ graus/min}$, com um intervalo de leitura de 0.05 graus . A radiação X utilizada é CuK-alpha1 de um anodo de cobre,

⁷ Power Diffraction Files, PDF #25-1281.

com um comprimento de onda λ de 1,540562Å. Não utilizamos nenhum tipo de filtro e a voltagem de operação foi 30 kV.

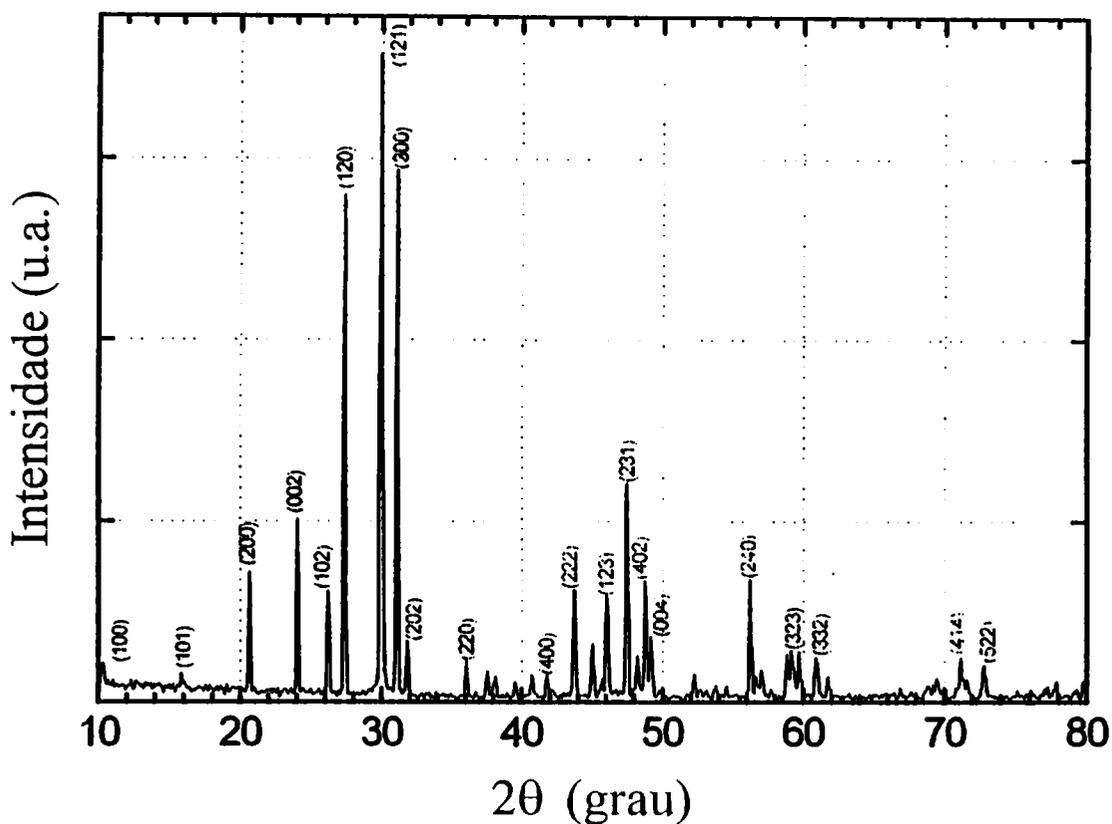


Figura 2.6. Espectro de difração de raios-x do pó de SVAP. Apresentando os valores dos planos (hkl) calculados pelo programa Jade 3.0, da Rigaku. Parâmetros utilizados: 0.05 tamanho do passo; máxima intensidade 818; radiação CUKa1; slew=1.2 d/m. A resolução do espectro é 0.0001Å.

Capítulo 3

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

O íon de terra rara Yb^{3+} , quando incorporado numa matriz cristalina, é o mais simples exemplo de um dopante num sólido, pois ele possui somente dois estados eletrônicos, pertencentes à configuração eletrônica $4f^{13}$, que são óticamente acessíveis: o estado fundamental $^2F_{7/2}$, e o estado excitado $^2F_{5/2}$, que estão separados aproximadamente por 10.000 cm^{-1} nas fluoroapatitas [3.1]. A inexistência de um estado excitado mais alto elimina a necessidade de se considerar os efeitos como “upconversion” e simplifica os tratamentos teóricos do sistema. Com isso, a precisa natureza do campo cristalino ao redor do íon Yb^{3+} , passa a se tornar um ponto crucial, que determinará os parâmetros laser do sistema. As três propriedades espectroscópicas de interesse do Yb^{3+} : a necessidade de uma eficiente absorção de bombeio; um bom armazenamento de energia e uma alta energia de extração, exigem a presença de características espectrais apropriadas na absorção e na emissão, juntamente com uma taxa de decaimento luminescente adequada. Entretanto, a natureza do “splitting” do campo cristalino, a largura de linha associada e a energia das transições entre esses estados, determinam fundamentalmente a compatibilidade do sistema Yb^{3+} para aplicações laser. O fato do Yb^{3+} possuir somente uma única banda espectral, disponível para um bombeio de energia no sistema, fez deste um íon pouco interessante quando o bombeio era feito por lâmpada flash. Entretanto, com o advento e comercialização dos lasers de diodo, o íon Yb^{3+} passou a tornar-se importante como meio laser ativo.

3.1 PROPRIEDADES DOS ÍONS DE TERRA RARA NUM CAMPO CRISTALINO

Os elementos de terra rara, são caracterizado pelo sucessivo preenchimento da camada 4f e podem ser separados em duas séries de elementos, baseados na estrutura da camada eletrônica. Uma é a série dos lantanídeos, que consiste dos elementos do cério ao lutécio: eles têm a estrutura de camadas eletrônicas do xenônio, possuindo a camada mais externa fechada com dois elétrons nos estados 6s, além de possuir a camada 4f semipreenchida. Um elétron adicional é ocasionalmente encontrado no estado $5d^1$, dependendo da terra rara. O estado de ionização +3 é dominante para os íons lantanídeos nos cristais, embora alguns possam ser encontrados no estado +2 como o Eu, Yb, e Sm, ou até no estado +4, como o Ce e o Tb, dependendo das condições da matriz cristalina. Estão geralmente envolvidos nas ligações, os dois elétrons do estado 6s e um elétron adicional, do $5d^1$, quando este estado estiver ocupado. Como a camada 4f é preenchida por elétrons, esta é espacialmente comprimida; sendo este fenômeno conhecido como a compressão dos lantanídeos, e é originado da camada imperfeita do potencial central criado pelos elétrons da 4f [3.2]. As funções de onda se localizam naturalmente próximo ao núcleo e a contração somente aumenta a localização. Estes orbitais se comportam, em certo aspecto, como uma camada inerte, sendo parcialmente blindados do meio externo por uma camada fechada $5s^2 5p^6$, que em geral tem somente pequenas interações com o meio externo vizinho.

A série dos íons de terras raras actinídeos, consiste dos elementos do tório ao laurêncio. Estes elementos têm uma estrutura de camada fechada, com a camada 5f parcialmente preenchida. A camada 5f não está blindada como a camada 4f. Desta forma, os elementos da série dos actinídeos, são de maior sensibilidade ao meio externo. Estes elementos podem ser encontrados numa variedade de estados ionizáveis até +6, embora o estado +3 seja preferido

pelos elementos mais pesados. A maioria desta série é radioativa; as propriedades óticas destes elementos, quando são dopantes num cristal, não têm sido estudados em detalhes, à exceção de alguns trabalhos com urânio [3.3] [3.4]. Por ora, nos concentraremos somente nos elementos da série dos lantanídeos, à qual pertence o íon de terra rara em estudo.

A hamiltoniana para um íon de terra rara num sólido, pode ser expressa de uma forma geral, por

$$H_I = H_0 + H_{ee} + H_{so} + H_c \quad (3.1)$$

onde os três primeiros termos (H_0 , campo central; H_{ee} , interação elétron-elétron; H_{so} , spin-órbita) comprometem o sistema do íon livre na hamiltoniana total [3.5]. O H_0 , representa a contribuição do campo central, que estabelece a energia da configuração $4f^n$. A interação coulombiana entre os elétrons, H_{ee} , remove a degenerescência da configuração $4f^n$ dividindo-a em grupos com energias de separação da ordem de 10^4 cm^{-1} . A degenerescência do termo ^{2s+1}L é retirada pelo acoplamento spin-órbita, H_{so} , que divide o ^{2s+1}L em múltiplos $^{2s+1}L_J$, com separações da ordem de dezenas de milhares números de onda (cm^{-1}). Na maioria das terras raras, a magnitude das interações coulombianas e interações spin-órbita são da mesma ordem [3.5], e o esquema de acoplamento intermediário é usado para caracterizar a interação [3.6]. A notação de Russell-Saunders, é geralmente usada para descrever a configuração multi-elétron de cada estado.

Quando um íon de terra rara é dopante interagindo num cristal, esta interação com o campo cristalino H_c , deve ser incluída na hamiltoniana total, pois esta interação eleva a degenerescência, $m_l m_s$, de um estado a uma dependência da simetria do sítio, isto se

consideramos a degenerescência de Kramer⁸ para íons com um número ímpar de elétrons [3.6]. Devida à natureza de blindagem parcial da camada 4f, a magnitude da interação do íon com o campo cristalino, é menor que a magnitude de outro tipo de interações. Como resultado destas pequenas interações com o campo cristalino as posições dos níveis de energia dos íons de terras raras são similares na maioria das matrizes cristalinas. O “splitting” máximo entre os subníveis mais próximos de um estado L_J é da ordem de 100 cm^{-1} , ou 1000 cm^{-1} para o splitting total do L_J . Uma boa aproximação dos níveis de energia das terras raras numa matriz cristalina, pode ser encontrada no diagrama de Dieke [3.7], que resume as posições dos níveis de energia das terras raras no LaCl_3 . De fato, os níveis de energia dos íons dos lantanídeos num cristal, são similares aos níveis de energia de um íon livre com estado de oxidação +3.

3.1.1 INTERAÇÕES NUM CAMPO CRISTALINO DINÂMICO

O campo cristalino variará com o movimento dos íons. A porção dinâmica do campo cristalino, pode ser expressa como a somatória dos modos normais das vibrações do cristal, os fônons. Os fônons interagem com os íons numa variedade de formas. A natureza oscilatória do campo cristalino, gerada pelos fônons, quando se misturam às funções de onda eletrônicas do sistema, permite que os íons realizem transições entre diferentes estados. Os fônons, interagindo com os íons excitados, causam uma distribuição equilibrada das excitações num estado, pois permitem que íons de um estado excitado, relaxem a um estado energeticamente menor. Neste processo, são envolvidos fônons acústicos e fônons óticos, além de processos de multifônons [3.8]. Por isso, as transições para estados de energia excitados, são caracterizadas como uma

⁸ “Time-reversal degeneracy” - se a hamiltoniana possui simetria de inversão temporal, significa que o íon contém um número diferente de elétrons, com isso, os níveis de energia eletrônicos sofrerão no mínimo uma dupla degenerescência.

interação de fônon-alargado. A largura de linha destas transições aumenta, em parte, pela presença da interação elétron-fônon. Transições óticas, que envolvam assistência de fônons, também podem ocorrer. Neste tipo, um íon ao realizar uma transição entre diferentes estados, através de uma emissão ou absorção, estará acoplado à emissão ou absorção de um fônon. Algumas transições óticas, são fortemente acopladas aos modos locais de fônon da rede e essas interações vibrônicas passam a ter um importante papel em diversos sistemas [3.9].

Um íon de terra rara em um sítio substitucional, representa uma “delicada” quebra na simetria do cristal; por isso, os modos locais do sítio do dopante são importantes. Estes modos, podem geralmente ser considerados como uma superposição da extensão dos modos da rede. Um íon dopante em um cristal, é espacialmente bem situado, podendo ser acoplado a todos os espaços, r , quando interagem com fônons. O efeito das interações com fônons na forma de linha, dependerá do acoplamento íon-rede cristalina. As funções de onda $4f$, não são fortemente acopladas à rede cristalina, e as transições $4f^n-4f^n$ de assistência de fônons são refletidas em todo o espectro, pois estarão acopladas ao íon [3.9]. Este acoplamento íon-rede não dependerá somente do íon, mas também da rede cristalina, tornando a determinação detalhada de interações elétron-fônon num cristal um processo mais difícil.

3.1.2 NÍVEIS DE ENERGIA DE UM ÍON LIVRE

Para o cálculo dos estados eletrônicos dos íons de terra raras e suas respectivas energias, deve ser determinada uma hamiltoniana e a equação de Schrödinger deve ser resolvida. O problema que ocorre é que a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente para dois íons. A hamiltoniana do campo central, H_0 , para um íon com um núcleo de carga Ze , e N elétrons, é dada por [3.10],

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right) + \sum_{i(j=1)}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \quad (3.2)$$

onde \vec{r}_i representa as coordenadas relativas do elétron i com relação ao núcleo, e $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância entre o elétron i e o elétron j [3.10]. Na equação (3.2), a última somatória é para todos os pares de elétrons. Esta equação também inclui a energia cinética dos elétrons, e a energia potencial devido ao campo atrativo de coulomb no núcleo e a repulsão eletrostática entre os elétrons. Então, a equação de Schrödinger para o N-elétron do íon será escrita por,

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.3)$$

onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é puramente as funções de onda espaciais. Esta equação, não é separável e consequentemente não pode ser tratada com uma solução analítica, por causa da presença do termo $1/r_{ij}$, que expressa a repulsão mútua entre os elétrons. A aproximação para um campo central, considera-se um ponto inicial para os cálculos com N elétrons de cada íon. A idéia básica, é que cada elétron se movimenta num potencial efetivo simetricamente esférico, $V(r)$, criado pelo núcleo e todos os outros elétrons⁹. Com esta aproximação, a hamiltoniana, pode ser escrita agora por,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) \quad (3.4)$$

⁹ Baseado no modelo da partícula independente.

onde $V(r_i)$ representa a energia potencial do i -ésimo elétron no campo do núcleo mais todos os outros elétrons. A equação de auto valor,

$$H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (3.5)$$

é separável e a solução é o produto dos estados orbitais de um elétron,

$$\Psi_C = \prod_{i=1}^N |n_i, l_i, m_i, m_s\rangle \quad (3.6)$$

A energia $\sum E_{n_i, l_i}$ deste auto estado, depende somente dos valores n_i, l_i e não depende do m_l nem do m_s (energia de degenerescência). O princípio de exclusão de Pauli¹⁰, exige que o total das funções de onda seja completamente assimétrico. Assim, o princípio é satisfeito pelo arranjo da função de onda total de N -elétrons, como um determinante fora dos orbitais de um único elétron. O problema se torna em determinar um potencial auto-consistente, de maneira que, as soluções da equação (3.6), o produto das funções de onda, recupera a carga de distribuição do potencial assumido originalmente. Sucessivas interações são usadas para calcular uma melhoria do potencial, até que o resultado final converge ao potencial auto-consistente $V(r)$. Este método é geralmente conhecido como aproximação de Hartree-Fock [3.11]. Duas correções devem ser aplicadas à aproximação do campo central. A parte não esférica, ou não simétrica, das interações de repulsão coulombianas entre os elétrons, H_{ec} (elétron-elétron) é representada por [3.11],

¹⁰ Em um átomo dois elétrons não podem ocupar estados idênticos, ou seja, ter os mesmos quatro números quânticos.

$$H_{ee} = \sum_{i(j)=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} - V(r_i) \right) \quad (3.7)$$

e as interações magnéticas dos espinores eletrônicos com o momento orbital, H_{so} (spin-órbita) são representada abaixo por,

$$H_{so} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2m^2c_0^2} \cdot \frac{1}{r_i} \cdot \frac{dV(r_i)}{dr_i} \cdot (\vec{s}_i \vec{l}_i) \quad (3.8)$$

podem ser utilizadas, para um tratamento das perturbações do potencial efetivo numa aproximação do campo central, utilizando um cálculo seguindo a teoria das perturbações [3.11].

As interações eletrostáticas entre os elétrons 4f da terra rara, dividem o nível de energia da configuração $4f^n$ em diferentes termos LS. As funções de onda resultantes são caracterizadas pelos números quânticos L, S, M_L e M_S . A energia do splitting do termo ^{2S+1}L , é tipicamente $\Delta E = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, onde cada nível $(2L+1)(2S+1)$ é degenerado em M_L e M_S . Se a energia de separação entre os diferentes termos LS é maior comparada à energia de acoplamento spin-órbita, ocorrerá uma pequena mistura dos termos LS causada pelo operador de acoplamento spin-órbita. Se esta mistura não é considerada, nós estaremos utilizando a aproximação de Russell-Saunders e as funções de onda serão caracterizadas pelos números quânticos L, S, J, M_J . Nesta aproximação de acoplamento de spin-órbita, causa um splitting de cada termo LS num número de estados $|L S J M_J\rangle$, os multipletos J, cada um com diferentes valores de J e M_J . Cada nível J é degenerado num sub-nível $(2J+1)$, estes estados são caracterizados pelo valor de M_J . A energia do splitting dos termos $^{2S+1}L_J$ é tipicamente por volta de 1000 cm^{-1} . Por outro lado, se a separação não é grande, então, o operador de acoplamento spin-órbita mistura estados com os

mesmos valores de JM_J , mas com diferentes valores LS. O auto-valor resultante intermediário de acoplamento $|L'S'JM_J\rangle$, é denominado por um específico grupo de valores de $L'S'$. Os lantanídeos são caracterizados por este acoplamento intermediário. É comum, denotar que a energia dos auto-valores dos íons de terra rara seguem a aproximação de Russel-Saunders [3.7].

3.1.3 O SPLITTING DE UM CAMPO CRISTALINO

A interação dos elétrons 4f com o campo cristalino, isto é, o campo eletrostático das ligações das vizinhanças, são representadas pela hamiltoniana abaixo [3.12],

$$H_{STARK} = -e \sum_{k=1}^N \bar{E}(\vec{r}_k) \cdot \vec{r}_k \quad (3.9)$$

resultando no splitting da energia dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon livre (efeito Stark). A contribuição pode ser tratada como uma perturbação, como descrita na secção (3.1.2). Quanto mais baixa for a simetria do campo cristalino, menor será a expectativa de uma degenerescência do estado fundamental iônico. O teorema de Kramers afirma que não importa o quanto antisimétrico seja o campo cristalino, um íon possuindo um número ímpar de elétrons deve ter um estado fundamental, que no mínimo possui uma degenerescência de dois sub-níveis. A degenerescência de Kramers é uma consequência da invariância da inversão temporal, resultando no splitting do nível em $(2J+1)/2$ termos, o qual, é tipicamente da ordem de 100 cm^{-1} em energia. O estado fundamental do íon trivalente Yb^{3+} com 13 elétrons na camada 4f parcialmente preenchida, de

acordo com as regras de Hund¹¹, é denominado pelo termo $^{2S+1}L_J = {}^2F_{7/2}$, onde $S = 1/2$; $(2S + 1) = 2$; $L = 0 + 1 + 2 + 3 \equiv F$; $J = 3 + 1/2 = 7/2$. O estado fundamental possui $\frac{(2J + 1)}{2} = 4$ subníveis correspondendo aos 4 níveis Stark de acordo com o teorema de Kramers [3.12].

3.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓTICA DO Yb^{3+} :SVAP

Como as fluoroapatitas são cristais uniaxiais, são necessárias duas orientações da polarização do campo elétrico, para caracterizar as transições eletrônicas permitidas por dipolo elétrico do Yb^{3+} . As propriedades de absorção e emissão do íon Yb^{3+} , têm sido pesquisadas em diversas matrizes fluoretos e óxidos com o objetivo da criação de um meio laser ativo. Porém, somente em 1993 foi iniciada a pesquisa do Yb^{3+} numa matriz cristalina fluoroapatita. Desde então, diversas matrizes fluoroapatitas, como o FAP $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, SFAP $[\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, BFAP $[\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$, CLAP $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, SVAP $[\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}]$ e uma série com a composição química intermediária $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x(\text{PO}_4)_3\text{F}$ com $x = 1,2,3$, tem sido caracterizadas espectroscopicamente [3.1] [3.13] [3.14] [3.15] [3.16]. Todas as matrizes, em geral apresentam características similares no espectro de absorção. Na maioria dos cristais, o espectro é dominado por uma banda larga centrada entre 900-905 nm e por uma linha fina entre 981-986 nm, que corresponde à linha fônion zero. Esta forte anisotropia do espectro, produz altas secções de choque de absorção para os fluoroapatitas.

¹¹ S e L tem valor máximo, e $J = L + S$ ocorre para camadas com mais da metade preenchidas; $J = |L - S|$ ocorre para as camadas que estão menos da metade preenchidas) [3.12].

Neste trabalho, foram medidos os espectros polarizados de absorção do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, utilizando um espectrômetro com transformada de Fourier, da Bomem modelo DA8, possuindo uma alta resolução de 1cm^{-1} . O elemento essencial do espectrômetro é o interferômetro de Michelson convencional. Espectroscopia por transformada de Fourier (FTS) é uma técnica rápida, precisa e eficiente para análise do espectro de radiação electromagnética. Como divisor de feixe, utilizamos uma lamina de quartzo. Em contraste com outras técnicas de espectroscopia, a transformada de Fourier não é dispersiva, isto é, as diferentes frequências coletadas não são separadas diretamente no sinal de saída, mas é gerado um código de sinal, que permitirá a separação das frequências pela transformada de Fourier computacional dos sinais [3.17]. Para as medidas de absorção foi utilizado um detector fotodiodo de Si. A amostra era colocada num compartimento a vácuo no interior do espectrofotômetro. Com isso, as frequências eram registradas em números de onda (cm^{-1}) em vácuo, gerando assim uma alta precisão e sensibilidade no instrumento. A figura 3.1, mostra o espectro de transmissão de uma amostra de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, medido à temperatura ambiente. O Bomem DA8, nos fornecia as medidas de absorção em transmissão por números de onda. Para o cálculo do coeficiente de absorção, utilizamos,

$$T = \frac{I}{I_0} = S(1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad 0 < T < 1 \quad (3.10)$$

onde o coeficiente de absorção α é dado em cm^{-1} , d é a espessura da amostra em cm e S e R pertencem ao termo de correção da qualidade da superfície da amostra. Além disso, foi calculada a secção de choque de absorção $\sigma_a = 9,03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, para o $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, considerando o

número de íons de Yb no SVAP, N , o volume da rede unitária e o fato de que o SVAP possui dez Sr^{2+} sítios por célula unitária. Desta forma usamos,

$$\sigma_a = \frac{\alpha}{N} \quad (3.11)$$

onde o coeficiente de absorção foi $1,506 \text{ cm}^{-1}$ para o pico em 905 nm , numa amostra de 6% de Yb:SVAP.

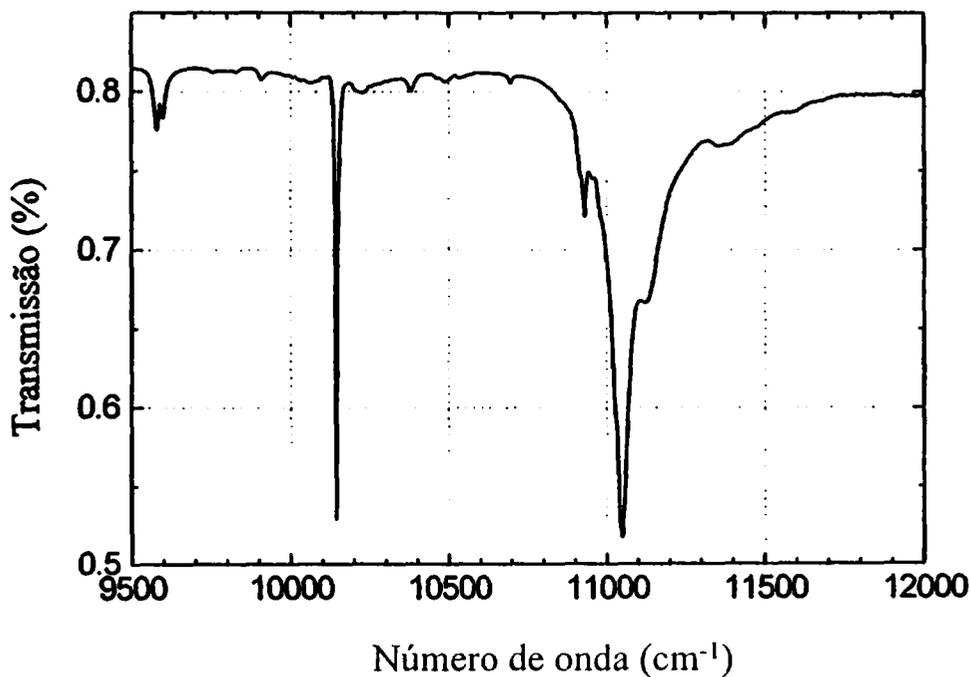


Figura 3.1. Espectro de transmissão de $4\% \text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. Espectro fornecido pelo espectrômetro com transformada de Fourier. Medido à temperatura ambiente na polarização π . A resolução do espectro é 1 cm^{-1} . A amostra é orientada ao longo do eixo a .

Desta forma, foi possível trabalhar com os espectros de absorção em números de onda e também em nm. Para o sistema de Yb^{3+} temos 12 transições esperadas na configuração $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$ de absorção. Entretanto, experimentalmente, somente podemos identificar algumas transições, ou porque algumas se sobrepõem ou porque alguns níveis Stark não estão populados termicamente à temperatura ambiente, devido ao grande splitting do campo cristalino nos fluoroapatites de aproximadamente 1000 cm^{-1} . A figura 3.2 (a) e (b), mostra o espectro de absorção à temperatura ambiente de duas amostras de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. As duas amostras (a e b), foram medidas nas duas polarizações, ao longo do eixo a do cristal. A amostra (a) tem uma maior concentração de íons Yb^{3+} que a amostra (b). O maior componente vibrônico da transição $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$, fornece uma transição tipo anti-Stokes sideband que ocorre em altas energias, podendo ser observada como uma banda larga centrada em 905 nm com largura na meia altura $\sim 7,5 \text{ nm}$ e um ombro em 915 nm. Observamos também uma Stokes sideband em 1044 nm com um coeficiente de absorção de $0,85 \text{ cm}^{-1}$. No espectro (a), observamos uma linha estreita em 986 nm que corresponde à linha fônon zero, entretanto no espectro (b), a existência de duas linhas estreitas de fônon zero, uma em 980 nm e a outra em 986 nm, são evidências da ocupação dos dois sítios de simetria do Sr pelo íon Yb^{3+} . O espectro de absorção (a), de uma amostra de maior concentração, não apresentou a banda em 980 nm relacionada ao sítio Sr(I); entretanto, ele é observada na amostra de menor concentração. Com isso, acreditamos que a causa de ocupação do sítio Sr(I), não está relacionada ao aumento da concentração do dopante na rede. A existência da linha fônon zero em 980 nm, correspondendo ao sítio Sr(I), está fortemente ligada à composição do material em fusão. Em trabalhos anteriores [3.18] [3.19], é discutido que se o dopante é incorporado na forma de óxido, ou incorporado na forma de fluoreto, na carga inicial do material, ocorre uma diferença na composição ser rica em oxigênio ou flúor, que diferencia o

processo de auto compensação de carga, balanceando da diferença entre o flúor ou o oxigênio na estrutura, facilitando a ocupação somente do sítio Sr(II) ou a ocupação de ambos os sítios. No crescimento do Yb^{3+} :SVAP, utilizamos somente o óxido de itérbio, entretanto, a atmosfera foi alterada, com a adesão de uma porcentagem de oxigênio, tornando o material em fusão rico em oxigênio, influenciando no processo de compensação de carga incentivando a ocupação dos dois sítios.

A presença das duas linhas fônnon zero também foi observada em outra fluoroapatita, o cristal FAP. Com uma excitação seletiva feita em cada linha independentemente, 980 nm e 983 nm no FAP, foi observado um mesmo decaimento exponencial do tempo de vida de emissão e a mesma característica na emissão em 1043 nm [3.14]. Após uma série de experimentos com uma monitoração nas duas linhas zero no Yb^{3+} :FAP, os pesquisadores concluíram que os dois tipos de íons Yb^{3+} são aproximadamente idênticos e que a presença dos dois diferentes sítios no cristal, não se deve ter nenhuma consequência desfavorável na performance do laser [3.14]. Entretanto, neste trabalho, utilizamos as amostras de Yb^{3+} :SVAP, que apresentam no espectro de absorção e emissão, a presença da forte linha fônnon zero em 986 nm, indicando a ocupação do sítio Sr(II).

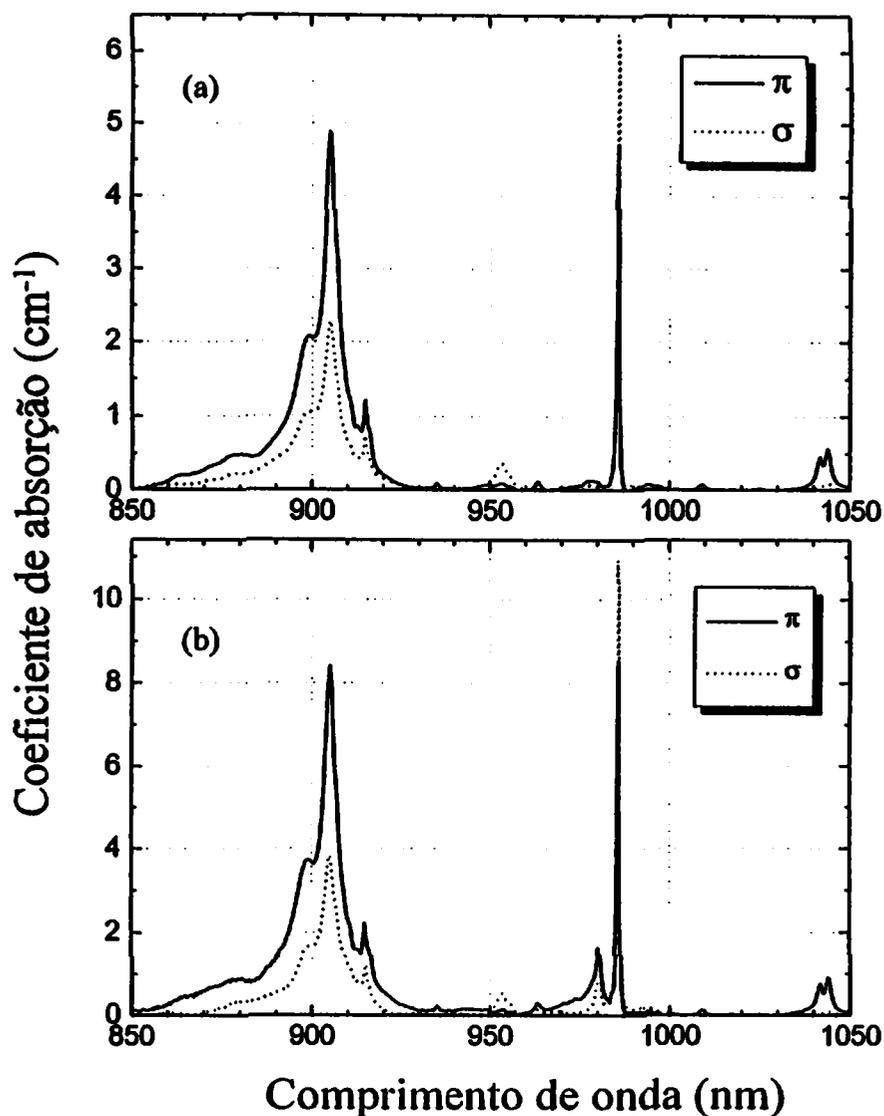


Figura 3.2. (a) Espectro de absorção do cristal de 6%Yb³⁺:SVAP, mostrando a presença da linha fônion zero em 986 nm correspondente ao sítio dominante, o Sr(II). (b) Espectro de absorção do cristal de 4%Yb³⁺:SVAP, mostrando a existência da linha fônion zero em 980 nm pertencente ao sítio do Sr(I) e em 986 nm o Sr(II). Os dois espectros orientados ao longo do eixo *a*, foram medidos à temperatura ambiente. A resolução dos espectros é 1 cm⁻¹.

A figura 3.3, mostra o espectro de absorção de uma amostra cortada ao longo do eixo-*c* do cristal que apresentou a ocupação dos dois sítios de Sr^{2+} pelo íon Yb^{3+} (ver figura 3.2 (b)). Observando o espectro, notamos a presença da banda larga centrada em 905 nm e o ombro em 915 nm. Além da linha estreita de fônon zero em 986 nm, observamos que a linha fônon zero do sítio Sr(I) sofreu uma variação de 2 nm, surgindo em 978 nm. Este fato, nos mostra uma grande dependência da absorção em função dos eixos cristalográficos, além disso, notamos que o coeficiente de absorção é muito mais baixo, que ao longo do eixo-*a*. Não utilizamos amostras orientadas ao longo do eixo-*c* para a confecção do laser, pois observamos que os valores do coeficiente de absorção foram dez vezes menores que as amostras orientadas ao longo do eixo-*a*, além de que no espectro (figura 3.3) podemos ver que o Yb^{3+} ocupa os dois sítios do Sr, tornando-se inútil para uma aplicação laser.

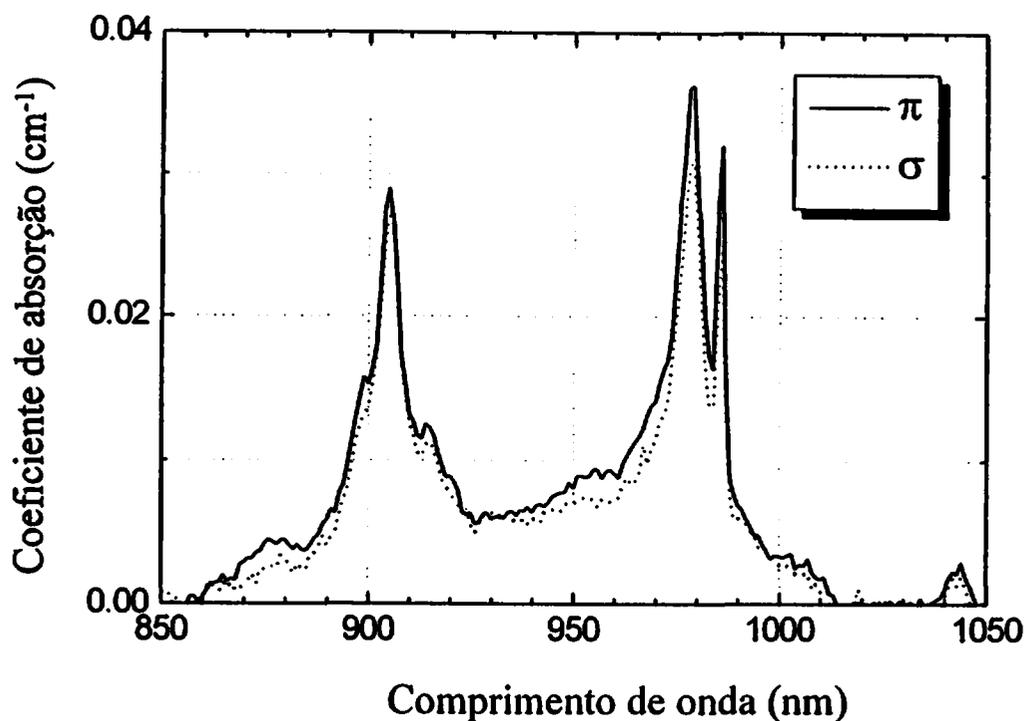


Figura 3.3. Espectro de absorção de 4%Yb³⁺:SVAP numa amostra orientada ao longo do eixo cristalográfico *c*, mostrando a existência de uma banda em 978 nm. Medido à temperatura ambiente. A resolução do espectro é 1cm⁻¹.

Para as medidas de absorção à temperatura de 80 K, também foi utilizado um detector fotodiodo de Si. Desta vez, a amostra foi colocada num criostato dedo-frio com nitrogênio líquido, que por sua vez estava no interior de um compartimento em vácuo, dentro do interferômetro. A figura 3.4 apresenta no espectro (a), a absorção em baixa temperatura de uma amostra com o íon Yb³⁺ ocupando somente o sítio Sr(II) do Sr²⁺, e o espectro (b) mostra o splitting das linhas fôno zero, em 980 nm e 986 nm, na ocupação de ambos os sítios, Sr(I) e Sr(II), pelo íon Yb³⁺. A absorção em baixa temperatura define a banda em 880 nm, em 905 nm e

915 nm, que à temperatura ambiente se apresentam somente numa larga banda centrada em 905 nm, usada como banda de bombeio.

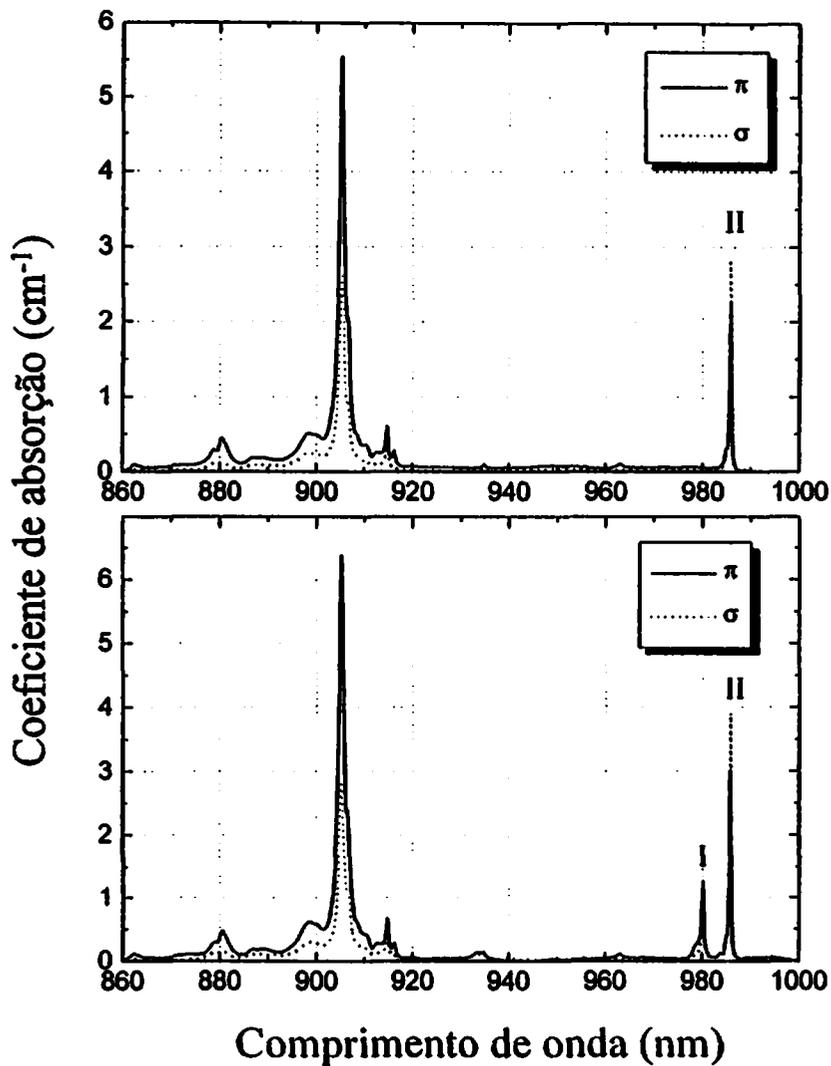


Figura 3.4. (a) Espectro de absorção à temperatura de 80 K do 6%Yb³⁺:SVAP, mostrando a presença da linha fônion zero em 986 nm correspondente ao sítio Sr(II). (b) Espectro de absorção do cristal de 4%Yb³⁺:SVAP, à temperatura de 80 K, mostrando a presença de ocupação dos dois sítios do Sr²⁺. As duas amostras foram orientadas ao longo do eixo-*a*. A resolução dos espectros é 1 cm⁻¹.

Na figura 3.5, notamos que é possível o crescimento de cristais de SVAP com altas dopagens de Yb. Isto é, a relação linear que observamos no gráfico, somente inicia uma pequena saturação em concentrações maiores que 6 mol% de Yb, mostrando assim, que ainda há uma razoável aceitação do dopante pela rede cristalina, mesmo em altas concentrações, sem uma completa saturação. Estamos considerando no gráfico, como uma concentração de Yb, a porcentagem em mol de Yb_2O_3 em relação ao total de material colocado na composição inicial para o crescimento. Todos os pontos medidos do coeficiente de absorção, correspondem ao comprimento de onda em 905 nm.

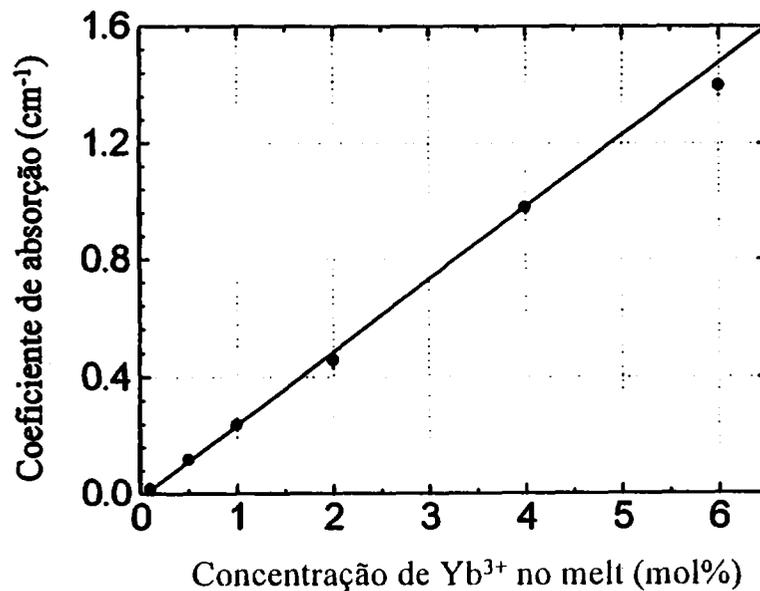


Figura 3.5. Relação linear da variação do coeficiente de absorção (cm^{-1}) em função das diferentes concentrações de Yb. As concentrações são consideradas em mol% do valor total de material incorporado na composição inicial. Os valores do coeficiente de absorção são as medidas dos picos para 905 nm, na polarização π , à temperatura ambiente.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DO Yb³⁺:SVAP

Os fluoroapatites dopados com Yb³⁺, tem sido caracterizados com excelentes propriedades laser. Estes excelentes parâmetros laser, desses materiais, podem ser devidos à existência de uma prominente linha no espectro de emissão envolvendo uma transição que ocorre para um nível terminal situado a ~600 cm⁻¹ acima do estado fundamental. Os altos valores de secções de choque de emissão das linhas lasers e o adequado splitting do nível no estado fundamental, torna os cristais fluoroapatites um meio laser que opera num esquema de quase-quatro níveis.

O espectro de emissão polarizado do SVAP dopado com Yb³⁺, foi medido utilizando-se o espectrofotômetro da Bomem DA8. Para as medidas de fotoluminescência, utilizamos um detector de InGaAs, operando a 80 K. Para a excitação das amostras, utilizamos um laser de diodo em 806 nm com uma potência baixa de 10 mW. Se observarmos a figura 3.1, que mostra o espectro de transmissão do Yb³⁺:SVAP, a banda de bombeio em 905 nm, não volta à linha base até 785 nm, desta forma foi suficiente o bombeio da amostra em 806 nm, além de que o instrumento Bomem é de alta sensibilidade. Uma vez que o SVAP é um cristal uniaxial, o espectro foi medido com a luz nas duas polarizações. A secção de choque de emissão foi calculada usando [3.20]:

$$\sigma_e = \frac{3\lambda^2 I_\alpha(\bar{\nu})}{8\pi c n^2 \tau \int (2I_\sigma(\bar{\nu}) + I_x(\bar{\nu})) d\bar{\nu}} \quad (3.12)$$

onde τ é o tempo de vida radiativo¹² do Yb³⁺, medido à temperatura de 80 K, c é a velocidade da luz no vácuo e n o índice de refração do SVAP. No termo superior o α é igual ao σ para a

¹² O tempo de vida radiativo ou tempo de vida intrínscico do Yb³⁺ no SVAP.

polarização perpendicular ao c e igual ao π para a polarização paralela a c . As medidas das intensidades de emissão I , são dadas nas unidades de fótons /s cm^{-1} , que é a unidade das nossas medidas feitas no espectrofotômetro com transformada de Fourier.

Na figura 3.6, o espectro Stokes fotoluminescente polarizado do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ é mostrado para comparação, numa intensidade relativa de emissão em função do comprimento de onda. Os dois espectros (a) e (b), foram medidos à temperatura ambiente. Os espectros são dominados por uma transição eletrônica numa linha estreita em 1044 nm e uma transição vibracional numa larga banda centrada em 1120 nm. O espectro (a), apresenta a linha fônon zero em 986 nm, correspondendo ao sítio Sr(II). A linha fôno-zero, é definida como, a diferença de energia, entre os estados excitados e a mais baixa componente do campo cristalino do fundamental. Enquanto que no espectro (b), notamos a presença da linha zero dividida em dois picos, em 980 nm e 986 nm. O surgimento destas emissões refletem a presença de dois centros similares de Yb^{3+} , o Sr(I) e Sr(II), cujas intensidades refletem a porcentagem de ocupação de cada sítio. Acreditamos que a dupla ocupação dos sítios, observada nos resultados espectroscópicos, não tem uma influência na performance laser do cristal.

Foi obtida para a emissão em 1044 nm, um alto valor de secção de choque de emissão de $\sigma_e = 14,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}$, este alto valor de secção de choque de emissão, é caraterístico entre os fluoroapatites, e o SVAP é o de maior valor, como foi reportado anteriormente [3.13] [3.15] [3.21]. A emissão em 1120 nm, tem uma secção de choque de emissão razoável de $\sigma_e = 3,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Entretanto, não possui uma banda de absorção que se sobrepõe como é o caso da banda em 1044 nm. Isto resulta numa eficiência maior para a emissão em 1120 nm, que será um sistema laser de quatro níveis, enquanto que a emissão em 1044 nm gera uma ação laser num sistema de quasi-quatro níveis.

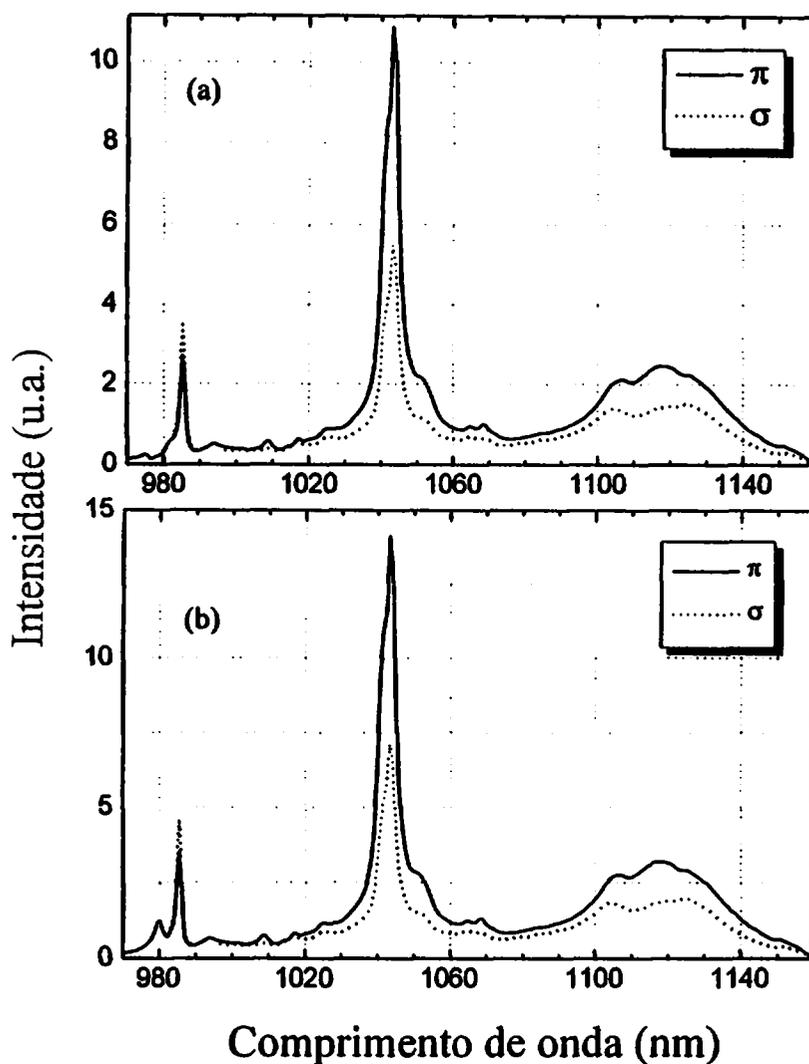


Figura 3.6. (a) Espectro polarizado de emissão do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. (b) Espectro polarizado de emissão do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. Mostrando a ocupação dos dois sítios do Sr, pela presença das linhas de emissão em 980 nm e 986 nm. Os dois espectros são à temperatura ambiente e de resolução 1cm^{-1} .

No espectro de emissão à baixa temperatura do Yb^{3+} , apresentado na figura 3.7, espera-se a presença de no máximo quatro níveis eletrônicos no estado fundamental $^2F_{7/2}$, como

consequência da redução da simetria induzida pelo “splitting” Stark do campo cristalino. Entretanto, notamos pelo espectro, que a designação dos níveis eletrônicos pode ser ambígua, devido ao alto número de transições vibrônicas no cristal. Evidentemente, as transições vibrônicas com intensidades comparáveis às transições eletrônicas, complicam o espectro de emissão do Yb^{3+} no SVAP. Num trabalho realizado por L. D. DeLoach e outros [3.1], foi realizado uma distinção aproximada e geral dos níveis vibracionais e eletrônicos do Yb^{3+} em diversas matrizes fluoroapatites. É geralmente possível, determinar qual nível é vibrônico pela repetição como se acopla aos diferentes níveis eletrônicos, mas este efeito não é observado no espectro de emissão. Na publicação [3.1], é usado o cristal fluoroapatite Gd^{3+} :FAP como referência. No espectro de emissão do Gd^{3+} :FAP, somente se espera uma única transição eletrônica (${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$), além de que o estado fundamental ${}^8S_{7/2}$ não é split pelo campo cristalino, então é fácil para comparar e distinguir entre as transições vibrônicas e eletrônicas. Neste trabalho, foi possível encontrar os níveis de energia e distinguir entre as transições eletrônicas e vibracionais, concordando com o modelo geral publicado por DeLoach [3.1]. Inicialmente, devemos distinguir as transições eletrônicas das vibracionais no espectro, desde que, as eletrônicas são interpretadas com características de maior intensidade e linhas mais estreitas. Na região entre 990-1070 nm, o espectro apresenta diversas bandas de baixa intensidade e alargadas que podem ser todas atribuídas a transições vibracionais. Entretanto, na região entre 1030-1045 nm, são observadas duas linhas estreitas e de forte intensidades, com picos em 1040,69 nm e 1043,21 nm, mas também com interferência por fônons. Estas emissões, representam o nível laser inferior do sistema de quasi-quatro níveis, que caracterizou o Yb^{3+} :SVAP [3.15]. Além deste cristal, as fluoroapatitas dopadas com Yb^{3+} , como o cristal FAP e SFAP, são conhecidos por sua ação laser na mesma região.

As energias vibracionais no espectro do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, podem se originar de diferentes fontes. Por exemplo, por vibrações externas, que são caracterizadas por baixas frequências ($250 - 300\text{cm}^{-1}$) [3.1]. Também por vibrações internas, que podem ser de forte intensidade, para o composto complexo com ânions tetraédricos, como é o caso do grupo vanadato $[\text{VO}_4]$, e que apresentam vibrações no intervalo de frequência de ~ 350 a $\sim 850\text{cm}^{-1}$, dependendo do seu modo vibracional. A energia interna de vibração do grupo tetraédrico $[\text{VO}_4]$, na estrutura dos fluoroapatitas, foi determinada por E. J. Baram [3.22], e também apresentadas na discussão por L. D. DeLoach [3.13]. Para o grupo do $[\text{VO}_4]$ na estrutura do SVAP, foram determinadas as energias vibracionais em $[\text{cm}^{-1}]$ por E. J. Baram, assim: $\nu_1 = 842\text{cm}^{-1}$; $\nu_2 = 872,812\text{cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 397,384,358\text{cm}^{-1}$. Se observamos o espectro, entre as bandas largas e de baixa intensidade, são observadas energias correspondendo ao modo vibracional ν_2 e ν_3 do grupo do vanadato, que no espectro da figura 3.7, correspondem a $\nu_2 = 789\text{cm}^{-1}$ e a $\nu_3 = 397\text{cm}^{-1}$. Entretanto, estas vibrações devidas ao grupo tetraédrico do vanadato, não são suficientes para explicar as diversas outras transições vibracionais medidas no espectro de emissão do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$. O trabalho feito por DeLoach [3.1], vai além da teoria proposta por E. J. Baram, e prova que os demais níveis vibracionais, presentes nas fluoroapatitas, devem-se a vibrações locais, que surgem quando um dopante do sítio A(II) e um oxigênio compensador de carga do sítio X^{13} , formam uma ponte que é desligada da rede. De fato, uma vibração local é formada, quando ocorre nas fluoroapatitas, uma compensação de carga por um oxigênio. Assim, esta vibração é completamente relacionada com a presença de oxigênio, que foi o caminho adotado por nós para uma compensação de cargas. Além disso, pode ser que estas vibrações em ressonância com os estados eletrônicos do

¹³ Da fórmula química geral das fluoroapatitas $[\text{A}_{10}(\text{MO}_4)_6\text{X}_2]$, ver secção 2.1.

Yb^{3+} , interajam de tal forma que produam a variedade de bandas estreitas acopladas a bandas largas de emissão. No modelo proposto por DeLoach, são encontrados para o $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, quatro níveis vibracionais de energia, que também foram observados experimentalmente neste trabalho, do espectro de emissão em baixas temperaturas. Estes níveis do estado fundamental estão representados na figura 3.8 e resumidos na tabela 3.1. Estes níveis foram calculados com relação à posição da linha fônon zero em 986 nm.

Tabela 3.1. Resultados experimentais dos níveis de energia do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, medidos do espectro de emissão à temperatura de 80K.

λ (nm)	ΔE	
986	0	Ground State
1010	311 cm^{-1}	Nível eletrônico
1026	397 cm^{-1}	Nível vibracional relacionado ao grupo tetraédrico do vanadato no modo ν_3 e um fônon ótico
1044	534 cm^{-1}	Nível eletrônico e nível laser inferior do sistema de quase-quatro níveis de transição laser em 1044 nm
1046	559 cm^{-1}	Nível de vibração local da ponte de Yb-O, devida ao processo de compensação de cargas.
1070	788 cm^{-1}	Nível vibracional relacionado ao grupo tetraédrico do vanadato no modo ν_2
1102	1079 cm^{-1}	Nível eletrônico
1120	1220 cm^{-1}	Nível vibracional. Nível laser inferior do sistema de quatro níveis do 1120 nm

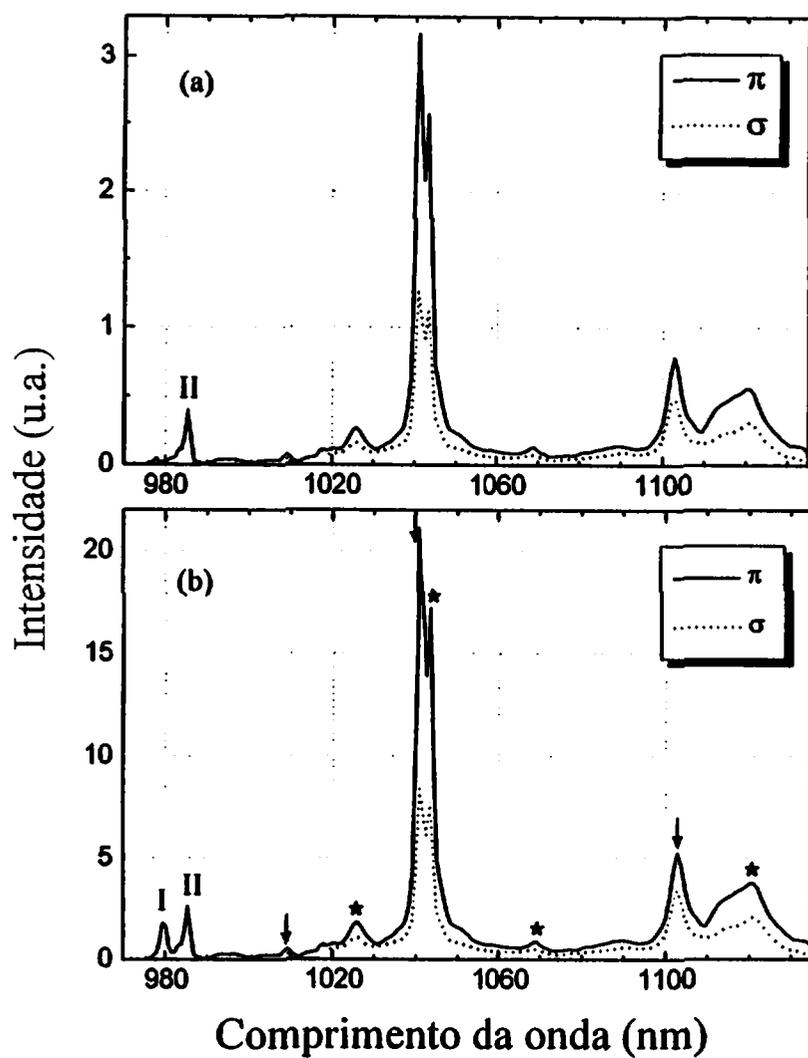


Figura 3.7. (a) Espectro polarizado de emissão do Yb³⁺:SVAP. (b) Espectro polarizado de emissão do Yb³⁺:SVAP. Mostrando a ocupação dos dois sítios do Sr, e os níveis eletrônicos ↓ e vibracionais ★. Os dois espectros são à temperatura de 80 K e resolução 1 cm⁻¹. Amostra orientada no eixo-*a*.

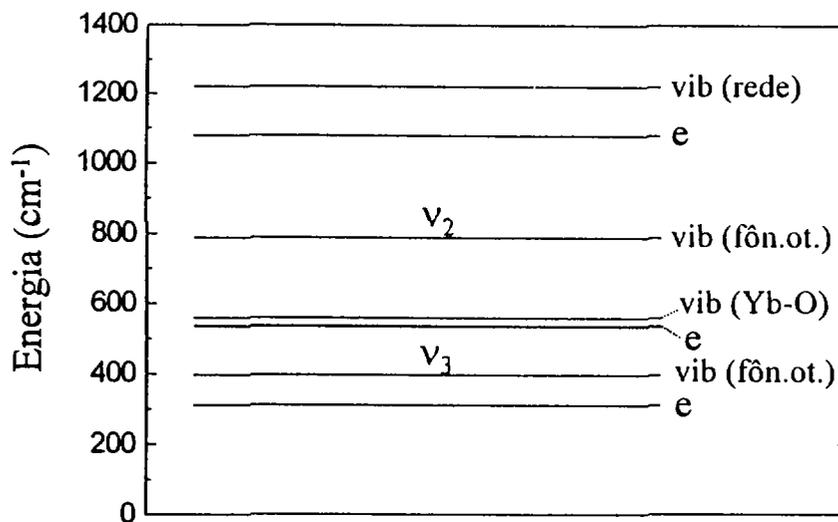


Figura 3.8 Diagrama dos níveis de energia do estado fundamental do $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$, determinado do espectro de emissão a 80K. Os níveis eletrônicos do Yb^{3+} são representados por \underline{e} , e os níveis vibracionais por: $\underline{\text{vib}}(\underline{\text{fôn.ot.}})$ os fônons óticos, $\underline{\text{vib}}(\underline{\text{Yb-O}})$ as vibrações locais da ligação Yb-O, $\underline{\text{vib}}(\underline{\text{rede}})$ as vibrações da rede.

3.4 TEMPO DE DECAIMENTO LUMINESCENTE DO $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$

Os fótons são emitidos quando os elétrons decaem de um estado excitado para um estado inferior, promovendo uma taxa de transição radiativa na densidade de população. No caso mais simples, de uma única transição de um estado de energia excitado a um nível inferior, a população terá um decaimento exponencial. Este decaimento exponencial é dado pela equação abaixo [3.23]:

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.13)$$

onde a população inicial N_0 decai para N_0/e , quando $t = \tau$, onde tempo τ se refere ao tempo de vida radiativo do nível excitado. Como os íons raramente estão isolados, a população do nível excitado terá interação com a rede cristalina, proporcionando uma diminuição do tempo de vida de um estado excitado, comportando-o em uma componente de decaimento radiativo e uma componente não radiativo. Desta forma, a taxa de decaimento A_t , será inversamente proporcional ao tempo de vida radiativo do estado excitado, sugerindo que $A_t = 1/\tau$. Considerando as taxas de decaimento radiativo e não radiativo, o tempo de vida pode ser escrito como,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.14)$$

onde τ_{nr} é a componente não radiativa do tempo de vida τ , que representará as transições induzidas por processos de fônons, causadas pelas vibrações térmicas da rede cristalina. Estes processos podem induzir os elétrons excitados a uma transição para um nível inferior sem ocorrer o processo de irradiação múltipla, diminuindo o tempo de decaimento do estado excitado [3.24].

Para medir o tempo de vida radiativo de uma matriz, é importante que esta seja excitada com pulsos mais curtos que o próprio tempo de vida que se pretende medir, devendo utilizar um equipamento de detecção com uma resolução temporal suficiente. A emissão luminosa deve ser medida monitorando-se a intensidade de emissão em função do tempo. Assumindo que o tempo de vida é completamente radiativo, podemos utilizar a equação 3.13 para analisar a curva de decaimento utilizando uma escala semi-logarítmica e efetuando uma aproximação de regressão

linear. Desta forma, se inserirmos na equação o termo de aproximação e resolvermos a equação, obtemos:

$$\tau_{rad} = -\frac{t_a - t_0}{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)} \quad (3.15)$$

onde o t_a é a aproximação, obtendo assim o tempo de vida do gráfico.

O tempo de vida luminescente τ do nível de energia ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} no SVAP foi determinado pela curva de decaimento fluorescente. Com o objetivo de criar um único pulso curto de luz para a excitação dos íons de Yb^{3+} , construímos um oscilador Q-switching de $Cr^{3+}:\text{LiSAF}$. Escolhemos esta técnica, pois o laser na operação Q-switching, gera pulsos de alta intensidade de luz, da mesma forma que, pode produzir pulsos curtos, de aproximadamente dezenas de ns, com moderados níveis de energia. O termo Q-switching significa trocar a qualidade da cavidade ressonante de um estado para um outro estado. A qualidade do ressonador é definida como a razão da energia armazenada no ressonador para a potência dissipada no ressonador por unidade de frequência angular [3.25]. A energia é armazenada no meio amplificador pelo bombeio ótico enquanto a cavidade Q é impedida de uma oscilação laser. Embora a energia armazenada e o ganho no meio activo sejam altos, as perdas da cavidade também são altas, e a ação laser é proibida. A inversão de população passa a um nível bem acima do limiar de uma ação laser normal [3.26]. Quando a perda Q da cavidade é retirada, a energia armazenada no sistema é liberada na forma de um pulso de luz de curta duração com uma alta potência de pico.

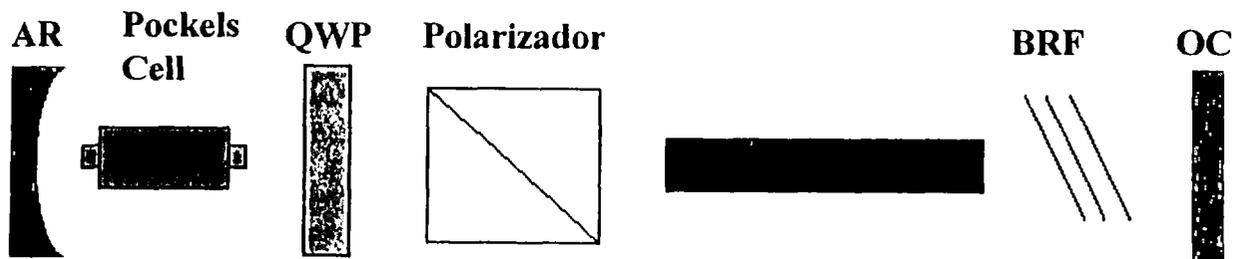


Figura 3.9. Cavity laser Q-switching de $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$ operando em 905 nm com energia de 20 mJ e pulsos de 40 ns. Utilizado para as medidas de tempo de vida.

A figura 3.9, mostra o arranjo experimental da cavity laser de $\text{Cr}^{3+}:\text{LiSAF}$, composta por um espelho anti-refletor (AR) de 99.9% reflectivo no intervalo de 800 nm até 950 nm. O espelho foi curvado com um raio de 5 m. O segundo espelho utilizado, foi um acoplador de saída (OC) para exercer a realimentação e acoplar a energia para fora do ressonador. O espelho era plano e de ~30% transmissivo desde 875 nm até 950 nm. O modulador Q-switching consistiu de uma célula de Pockels, um “quarter wave plate” (QWP) e um polarizador. No estado baixo do Q, a célula de Pockels é transparente (off). Entretanto, a luz polarizada transmitida através do polarizador irá se tornar circularmente polarizada depois da primeira passagem pelo QWP. A luz é transmitida através da célula de Pockels, refletida no alto refletor e passa através da célula de Pockels novamente sem nenhum efeito. Depois da segunda passagem através do QWP, a luz polarizada π é convertida na polarização σ , que então é ejetada para fora a do ressonador pelo polarizador. Desta forma, a emissão estimulada é suprimida e a inversão de população irá crescer. No estado alto do Q, a perda é retirada pela aplicação de uma voltagem de quarter wave à célula de Pockels. Agora, a luz polarizada circularmente emergendo do QWP, é trocada para a polarização σ , na sua primeira passagem através da célula de Pockels. Retornando do espelho

alto refletor, a luz é submetida a uma outra alteração para uma polarização circular. Finalmente, a luz faz a segunda passagem através do QWP, causando a rotação de volta à polarização π , que é transmitida através do polarizador. Então, uma completa onda de retardação é alcançada causando a rotação de 180° da luz polarizada em π e a luz permanece nesta polarização por uma ida através do modulador Q-switch. Assim, o ressonador tem baixas perdas, o qual a energia pode ser extraída. As duas vantagens importantes desta técnica, utilizando a célula de Pockels, é que não há necessidade de alta voltagem, e que esta voltagem é aplicada à célula de Pockels somente por um período curto de tempo. Também foi inserido um “birefringence tuner” (BRF), como um filtro selectivo da oscilação que é gerada do ruído. Embora somente uma pequena sintonia tenha sido alcançada, dentro dos limites da largura de banda do meio laser ativo, o BRF foi calibrado de forma que somente 905 nm de luz foi emitida do laser. Além de que, o BRF também estreitou a emissão laser a ~ 1 nm de largura de banda à meia altura. Assim, confeccionamos um laser para ser utilizado em 905 nm, que gera pulsos de 40 ns com uma energia de 20 mJ, suficiente para nossas medidas de tempo de vida. Na figura 3.10, apresentamos o arranjo completo utilizado para as medidas de tempo de vida do Yb^{3+} :SVAP. O feixe do laser de Cr^{3+} :LiSAF operando no regime de Q-switch, foi direcionado ao cristal, que por sua vez foi colocado no interior de um criostato à temperatura do nitrogênio líquido, somente nas medidas de baixa temperatura. A fluorescência da amostra foi monitorada por um osciloscópio digital TDS 640 da Tektronix, com taxa de detecção de 2 Gbit/s , após ser detectada por um detector de Si e atravessar um filtro de 905 nm. Foram medidas diversas amostras de dimensões com maior área ($20 \times 30\text{ mm}$) que espessura ($1,5\text{ mm}$), e com concentrações variando de 0,1% até 6,0% de Yb^{3+} .

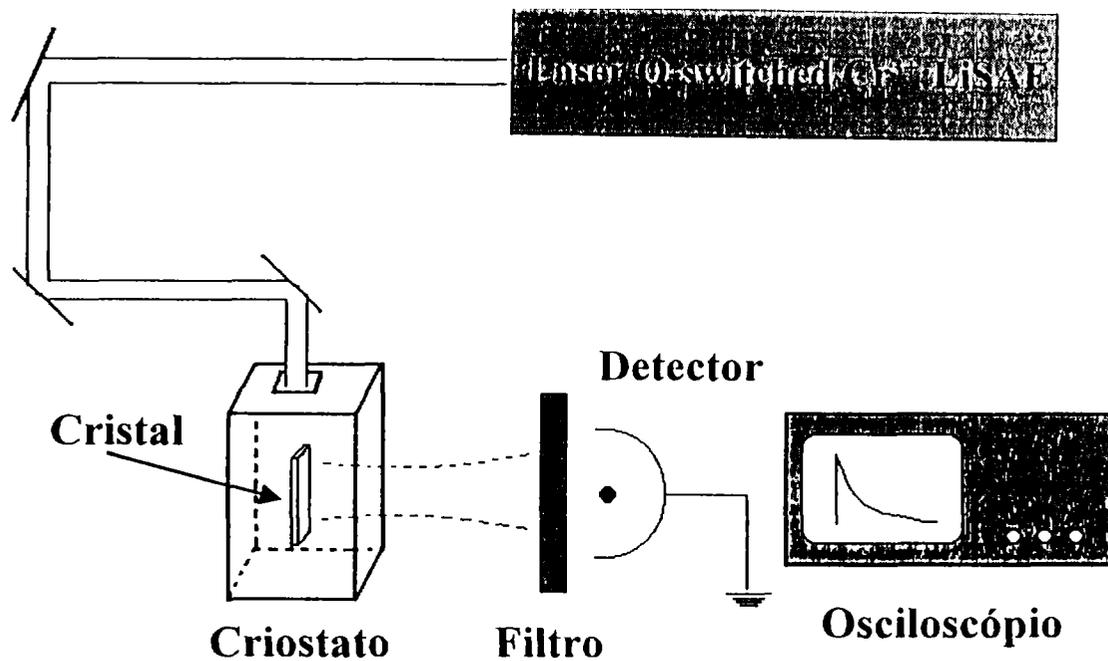


Figura 3.10. Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida do Yb³⁺:SVAP à temperatura ambiente e à temperatura de 80 K. Para medidas à baixa temperatura, a amostra foi colocada no interior de um criostato com nitrogênio líquido em vácuo.

Na figura 3.11 apresentamos a intensidade de decaimento luminescente para diversas amostras de Yb³⁺:SVAP com diferentes concentrações de Yb³⁺. Observamos um aumento no tempo de vida do multipletto superior com o aumento da concentração de Yb³⁺. Este efeito, mostra a existência de self trapping no cristal. Podemos notar que não há evidências de um processo de extinção por concentração. O tempo de vida luminescente do Yb³⁺:SVAP foi de 544 μs a 300 K, ocorrendo numa única exponencial.

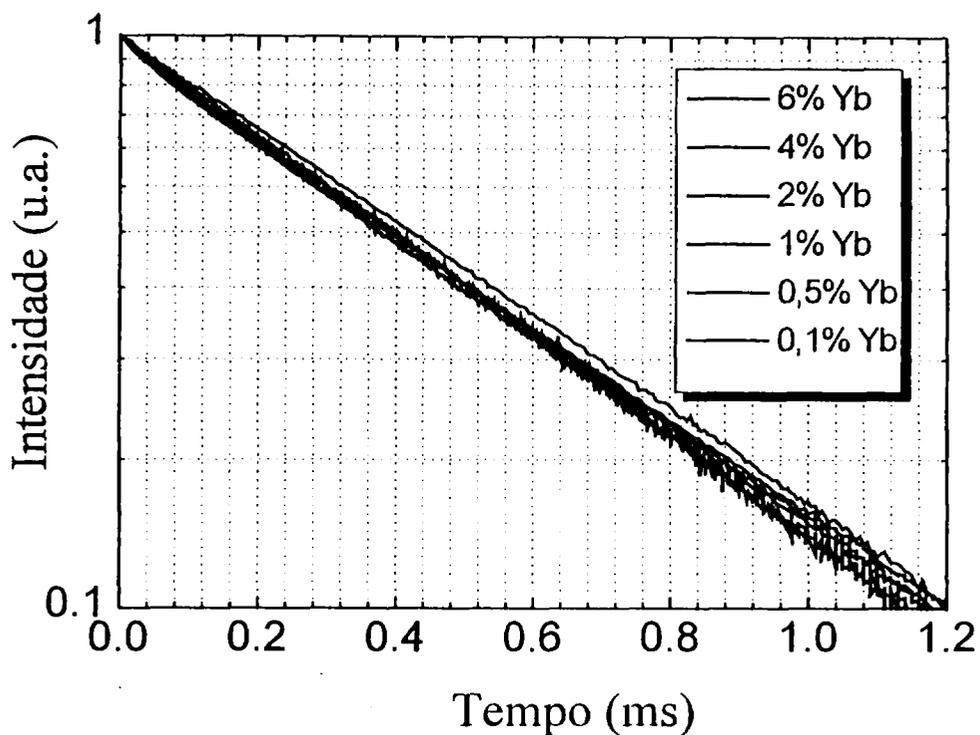


Figura 3.11. Tempo de vida luminescente do íon Yb^{3+} no SVAP em diversas concentrações, medido a temperatura ambiente numa resolução da ordem de μs . As concentrações são dadas em mol% do Yb^{3+} incorporado no melt.

O estudo do tempo de vida a baixa temperatura, é interessante para entender melhor a dinâmica de uma matriz cristalina e suas propriedades atômicas. Transições não radiativas e radiation trapping causam mudanças no tempo de vida de um meio ativo. Na intensidade de decaimento do Yb^{3+} à temperatura de 80 K (ver figura 3.12), notamos que o início da curva mostra evidências da presença de radiation trapping. Este processo ocorre quando a energia ótica é transferida entre íons similares por um processo radiativo. Um íon emite um fóton, que por sua vez é reabsorvido por um outro íon similar não excitado, antes do fóton abandonar o cristal. Este efeito, pode aumentar significativamente o tempo de decaimento observado, e é geralmente

observado em cristais com altas concentrações de dopante [3.7]. Para uma diminuição deste efeito nas medidas, utilizamos amostras de espessura fina, de aproximadamente 1 mm; mesmo assim, não foi suficiente para uma completa eliminação do “radiation trapping”. Devemos considerar que o processo de radiation trapping, ocorre também devido a uma reflexão interna total na interface cristal-ar, que é acentuada em cristais de alto índice de refração, como é o caso do SVAP ($n = 1,82$). O processo de “radiation trapping”, aumenta com o aumento da superposição dos espectros de emissão e absorção. Isto ocorre para o Yb^{3+} na emissão da linha fônnon zero em 986 nm e na banda em 1044 nm (ver figuras 3.2 e 3.6).

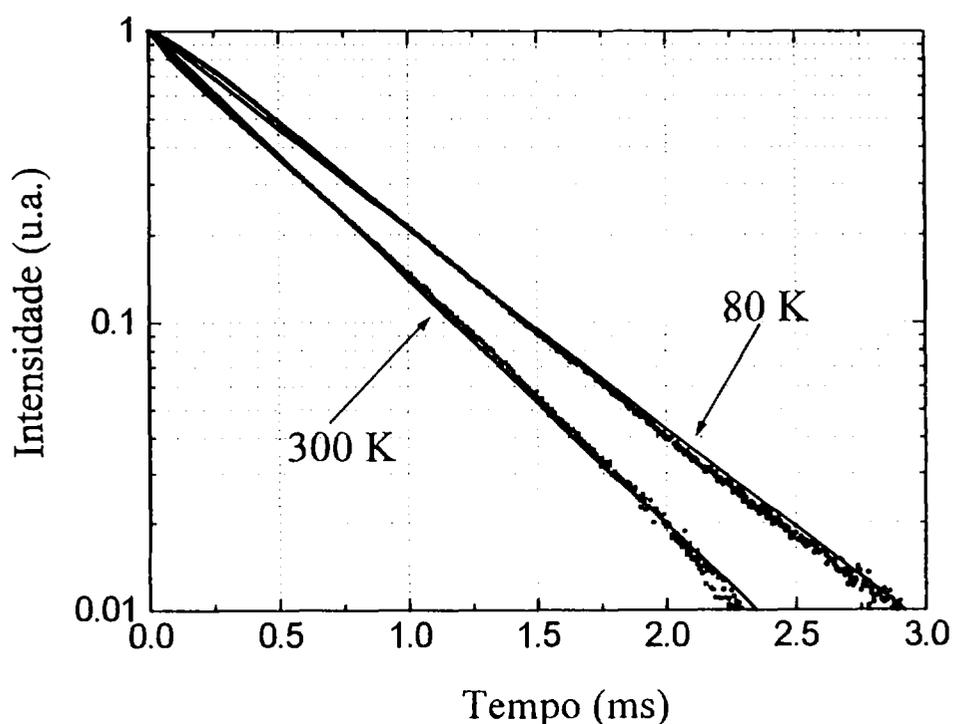


Figura 3.12. Decaimento luminescente do Yb^{3+} no SVAP. Resolução da ordem de μs . Medidas realizadas com o arranjo experimental da figura 3.10.

3.5 ESPECTROSCOPIA ÓTICA DO CRISTAL SVAP PURO

O processo de crescimento do Yb^{3+} :SVAP, numa atmosfera rica em oxigênio, apresentou diversos resultados novos na caracterização espectroscópica. Em diversas amostras surgiu no espectro de emissão uma banda centrada em 1163 nm. Percebemos que com o aumento da concentração de Yb^{3+} , esta banda parasítica diminuía, isto é, em cristais de concentração de 0,1% de Yb^{3+} a banda em 1163 era muito mais intensa. Desta forma, foram crescidos cristais de SVAP sem dopante nas mesmas condições de crescimento. O espectro de emissão foi obtido com a utilização do espectrometro da Bomem DA8. Para excitação das amostras, também utilizamos um laser de diodo (10 mW) em 806 nm e um detetor de InGaAs operando à temperatura de 80 K. Os espectros de emissão à temperatura ambiente e à temperatura de 80 K, são apresentados na figura 3.13, e são dominados por uma forte banda larga centrada em 1163 nm, além de duas centradas em 1213 nm e 1275 nm. Observamos que a banda em 1163 nm, corresponde à soma de duas bandas, que aparecem definidas no espectro de emissão a 80 K.

Uma vez que, a banda ainda estava presente nos nossos espectros de emissões, porém nada era observado nos espectros de absorção, resolvemos utilizar para as medidas de absorção um espectrofotômetro da Perkin-Elmer 330. O espectrofotômetro, interfaciado com um computador para a geração direta dos dados, é um duplo monocromador que possui um nível baixo de perda luminosa menor de 0,001% em 250nm e resolução 0,07 nm com uma precisão fotométrica de $\pm 0,002$ absorção [3.27]. Com duas grades calibradas para o mesmo comprimento de onda, a comparação da radiação absorvida com o fluxo incidente (feixe de referência), determina a absorbância. Um espectro de absorção no intervalo de 250 nm a 1,2 μm foi medido de uma amostra pura de SVAP, nas duas polarizações como mostra a figura 3.14. Observamos uma larga banda no intervalo de 600 nm a 830 nm, com um pico centrado em ~ 750 nm.

O tempo de vida do cristal de SVAP puro foi medido utilizando um laser de alexandrite $[Cr^{3+}:BeAl_2O_4]$, operando no modo Q-switch com pulsos de largura à meia altura 40 ns em 750 nm, com uma energia de 50 mJ e taxa de repetição de 1 Hz. O decaimento luminescente à temperatura ambiente de uma amostra de SVAP pura, é mostrado na figura 3.15, resultando numa única curva exponencial. O tempo de vida de $320\mu s$, resulta ser menor que o tempo de vida do Yb^{3+} no SVAP ($\tau_{Yb:SVAP} = 544\mu s$).

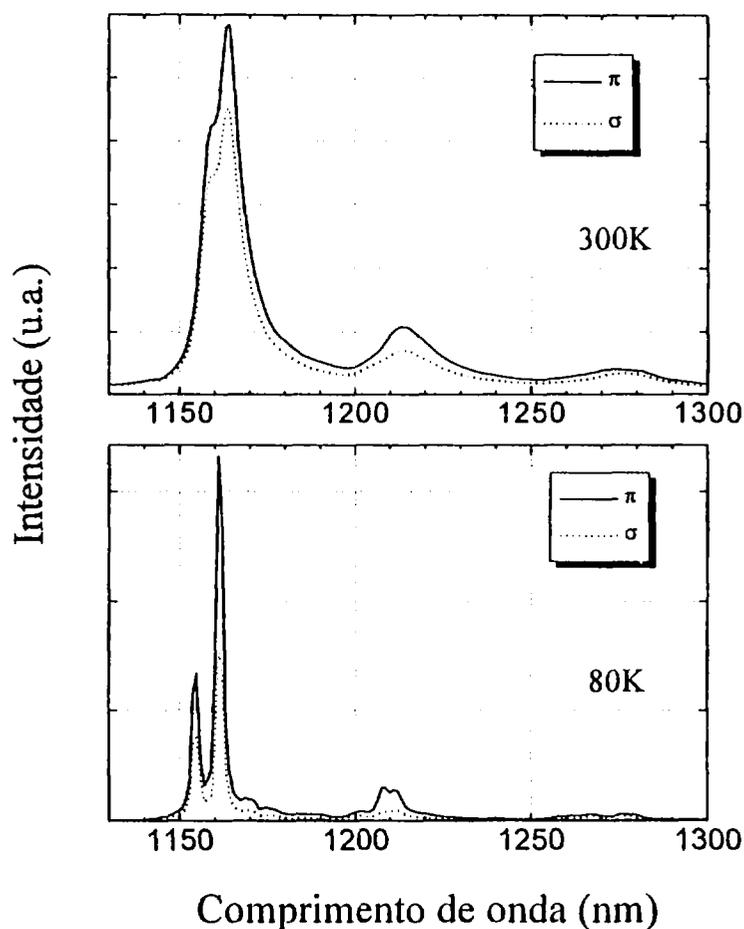


Figura 3.13. Espectro polarizado de emissão de um cristal de SVAP puro. Medido à temperatura ambiente (300 K) e a baixa temperatura (80 K). A amostra foi orientada ao longo do eixo cristalográfico a . A resolução dos espectros é 1 cm^{-1} .

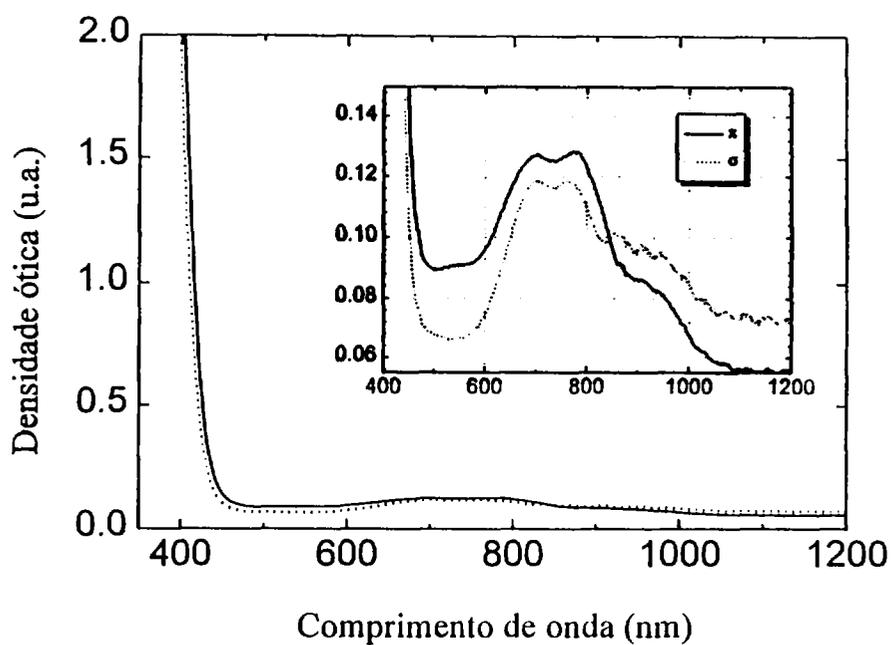


Figura 3.14. Espectro polarizado de absorção de uma amostra de SVAP pura à temperatura ambiente. Amostra orientada ao longo do eixo-*a*. A resolução do espectro é 0.07 nm.

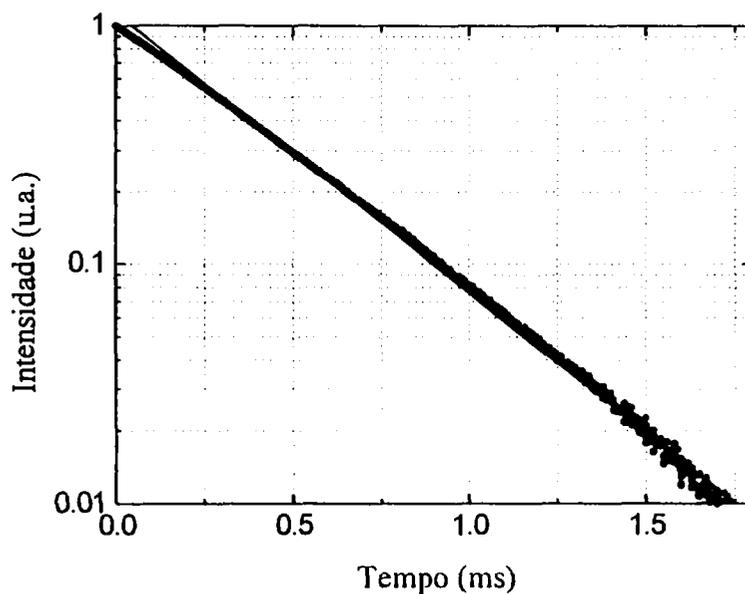


Figura 3.15. Decaimento luminescente de uma amostra de SVAP puro. Medida à temperatura ambiente. Tempo de vida é 320 μ s, com resolução da ordem de μ s.

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES PARA UM LASER DE Yb^{3+} :SVAP

É mostrado pela primeira vez a ação laser um sistema de quatro níveis baseado no íon Yb^{3+} . A nova transição laser sintonizável em 1120 nm do Yb^{3+} :SVAP, se apresenta como um sistema laser de quatro níveis, onde o estado metaestável, ou nível laser inferior, não possui absorção, gerando uma significativa despopulação. Um sistema de quatro níveis, apresenta a importante vantagem de possuir um baixo limiar de laser, além de ter uma alta eficiência. Por outro lado, a transição laser em 1044 nm no Yb^{3+} :SVAP é um sistema de quase-quatro níveis, que é esperado num laser de Yb^{3+} . Entretanto, possui a peculiaridade da ação laser numa estreita banda, fato não observado em sistemas laser de Yb^{3+} , que junto à alta seção de choque de emissão, oferece a vantagem de poder ser usado para uma geração de segundo harmônico, com um cristal não linear colocado dentro da cavidade ressonadora.

Um laser consiste, numa aproximação simples, de um meio de ganho de comprimento d e um ressonador, formado essencialmente, por dois espelhos com transmissões T_1 e T_2 . Uma condição necessária para uma oscilação laser, é a obtenção de uma inversão de população no meio de ganho. Isto é, a população no nível laser superior deve ser maior que no nível laser inferior (em contraste com a população térmica de Boltzmann). Para que ocorra uma inversão de população, é necessário que o sistema possua no mínimo três níveis de energia. Num laser de estado sólido, o processo de excitação e fornecimento de energia, é feito através de um bombeio ótico por radiação de lâmpada ou por outros lasers. Numa completa avaliação da performance de

um laser, é necessário considerar uma densidade de população, N_i , dos diferentes níveis de energia e um número de fótons, q , da radiação de campo. Por simplicidade, às vezes assume-se que a distribuição de excitação num campo é espacialmente homogênea. Há dois sistemas laser distintos: o sistema laser de três níveis e de quatro níveis. Um decaimento rápido da banda de bombeio, ou banda de absorção, para o nível laser superior, ocorre nos dois sistemas. Entretanto, no sistema de três níveis, o nível laser inferior é o próprio estado fundamental, exigindo altas taxas de bombeio, W_B , para a obtenção da inversão de população. No sistema de quatro níveis, o nível laser inferior é um nível intermediário, que é despopulado por processos de relaxação não radiativa. Num sistema de quase-quatro níveis, o nível laser inferior é um dos níveis superiores Stark do multiplete do estado fundamental, tornando-o um caso especial.

4.1 O LASER DE TRÊS NÍVEIS

Embora o íon de terra rara Tm^{2+} e o elemento actânido U^{3+} tenham mostrado a ação laser como um sistema de três níveis [4.1], o mais prático é o laser do metal de transição Cr^{3+} (rubi), na transição ${}^2E-{}^4A_2$, sendo um clássico sistema de três níveis [4.2]. Entretanto, com o desenvolvimento na área, este laser apresentou diversas desvantagens frente aos sistemas de quatro níveis e de quasi-quatro níveis. Considerando a figura 4.1, no sistema laser de três níveis, na realidade, os átomos são bombeados diretamente ao nível metaestável, ou nível laser superior, realizando somente uma “pausa” quando passam através da banda de bombeio. Com isso, considera-se que somente estão presentes dois níveis. Para manter a população igual em cada nível, é necessário que sejam excitados a metade do total dos átomos. Mas para uma inversão de população, será necessário que mais da metade do total dos átomos sejam excitados para o nível metaestável, exigindo altas taxas de bombeio. Esta grande quantidade de átomos contribuirá na

emissão espontânea. Cada átomo transferirá energia para a rede cristalina na transição que ocorre entre a banda de bombeio e o nível metaestável. Esta transferência de energia ocorrerá através de fônons, sendo esta uma outra desvantagem num sistema laser de três níveis.

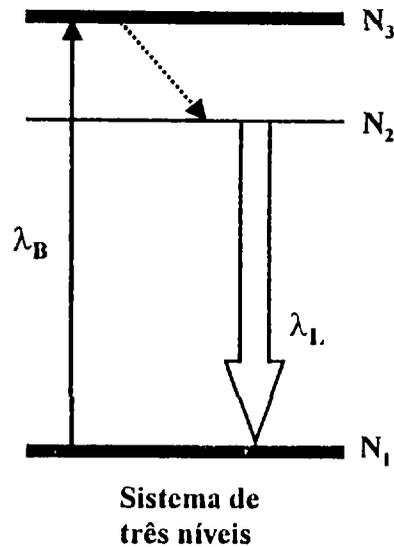


Figura 4.1. Sistema laser de três níveis. Comprimento de onda de bombeio, λ_B ; comprimento de onda da transição laser, λ_L ; os níveis de energia com as respectivas densidades de população, N_i ; e o estado fundamental do sistema de três níveis N_1 [4.3].

As equações para as taxas de inversão de população N_{inv} e para o número de fótons q para um sistema laser de três níveis, assumindo que $N_t \approx N_1 + N_2$, são [4.4]:

$$\frac{dN_{inv}}{dt} = W_b(N_t - N_{inv}) - 2 \frac{c_0 \sigma_{ES} d}{V \ell'} q N_{inv} - \frac{N_t + N_{inv}}{\tau} \quad (4.1)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{c_0 q}{\ell'} (N_{inv} \sigma_{ES} d - \gamma) \quad (4.2)$$

onde N_t é a densidade total de íons, σ_{ES} a seccção de choque de emissão estimulada, $V = \pi\omega_0 d$ o volume do modo no cristal, c_0 a velocidade da luz no vácuo, τ o tempo de vida fluorescente do nível laser superior e $\ell' = \ell + (n-1)d$ o comprimento do ressonador ótico, sendo ℓ o comprimento da cavidade. O valor crítico de limiar do laser N_{lim} de inversão de população, pode ser utilizado agora para o cálculo da potência de bombeio,

$$W_{lim} = \frac{N_t + N_{lim}}{(N_t + N_{lim})\tau} \approx \frac{1}{\tau} \quad \text{para } N_{lim} \ll N_t \quad (4.3)$$

Com isso, a taxa crítica de bombeio para um sistema laser de três níveis será maior que para um sistema de quatro níveis por um fator da ordem de N_t/N_{lim} , como veremos a seguir. A potência de bombeio absorvida no limiar do laser, P_{lim} no modo laser contínuo, cw, é agora dado por,

$$P_{lim} = \frac{h\nu_B V}{2\eta_B \tau} N_t \quad (4.4)$$

onde h é usado para denotar a constante de Planck, e η_B é a eficiência de bombeio. Assim a potência de saída do laser se torna,

$$P_{out} = \frac{(N_t + N_{lim})h\nu_L V}{2\tau} \cdot \frac{\ell n(1-T)}{\ell n(1-T) + \ell n(1-L)} \left(\frac{P_{abs}}{P_{lim}} - 1 \right) \quad (4.5)$$

ou

$$P_{out} = \frac{N_l h \nu_l V}{2\tau} \cdot \frac{T}{T+L} \left(\frac{P_{abs}}{P_{lim}} - 1 \right) \quad \text{para } L, T \ll 1, N_{lim} \ll N_l \quad (4.6)$$

onde T é o acoplador de saída (transmissão) e L as perdas (losses).

Desta forma, a eficiência do laser é,

$$\eta = \frac{dP_{out}}{dP_{abs}} \quad (4.7)$$

4.2 O LASER DE QUATRO NÍVEIS

O sistema laser de quatro níveis é característico dos íons de terra raras em vidros como os fosfatos e silicatos [4.5], ou em matrizes cristalinas [4.1]. Este sistema, evita a desvantagem da baixa eficiência gerada quando a transição laser ocorre entre um nível metaestável, ou nível laser superior, e o mais baixo nível de energia, o estado fundamental [4.3]. Neste sistema laser de quatro níveis, a transição laser ocorrerá entre dois estados excitados intermediários.

Observando a figura 4.2, o bombeio ocorre do estado fundamental N_0 para a banda larga de absorção N_3 . Os átomos excitados passam pelo nível N_2 e a transição laser ocorre para um quarto nível terminal N_1 (nível laser inferior), que está situado acima do estado fundamental N_0 . Do nível laser inferior até o estado fundamental, o átomo atravessa numa rápida transição não radiativa. O tempo desta relaxação, deve ser muito menor comparado ao tempo de vida luminescente do material, para que este seja classificado como um sistema de quatro níveis. Além disso, o nível laser inferior deve ser suficientemente afastado do estado fundamental, de forma que, a população térmica seja pequena. Em alguns materiais lasers, a diferença de energia entre o nível laser inferior e o estado fundamental é relativamente pequeno, neste caso, o cristal

deve ser refrigerado para que possa operar como um sistema laser de quatro níveis. A inversão de população pode ser obtida utilizando uma menor potência de bombeio, sendo esta uma outra vantagem, frente à maiores potências necessária para manter o equilíbrio de população num sistema de três níveis. A maioria dos materiais lasers operam como um sistema de quatro níveis, por causa de condições mais favoráveis na razão de população.

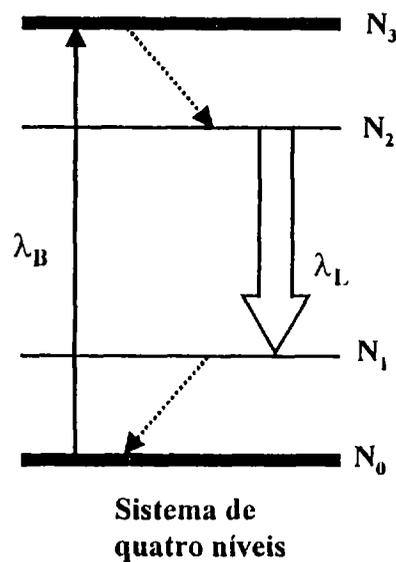


Figura 4.2 Sistema laser de quatro níveis. O comprimento de onda de bombeio é representado por λ_B , o comprimento de onda da transição laser por λ_L , os níveis de energia com as respectivas densidades de população por N_i , e o estado fundamental para o sistema de quatro níveis N_0 [4.3].

O limiar de um sistema laser de quatro níveis deve ser baixo devido à insignificante população do nível laser inferior. As equações para a taxa de inversão de população N_{inv} e para o número de fótons q numa cavidade são [4.4]:

$$\frac{dN_{inv}}{dt} = W_p(N_t - N_{inv}) - \frac{c_0 \sigma_{ES} d}{V \ell'} q N_{inv} - \frac{N_{inv}}{\tau} \quad (4.8)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{c_0 q}{\ell'} (N_{inv} \sigma_{ES} d - \gamma) \quad (4.9)$$

com as aproximações $N_t \approx N_o + N_2$ e $N_{inv} = N_2 - N_1 \approx N_2$. Onde N_t é a densidade total de íons, σ_{ES} a seccão de choque de emissão estimulada, $V = \pi \omega_0 d$ o volume do modo no cristal, w_0 a cintura do laser, c_0 a velocidade da luz no vácuo, τ o tempo de vida fluorescente do nível laser superior e $\ell' = \ell + (n-1)d$ o comprimento do ressonador ótico, sendo ℓ o comprimento da cavidade, n o índice de refração e d o comprimento do cristal. A perda total para uma volta completa 2γ , é dada por

$$2\gamma = 2\gamma_i + \gamma_1 + \gamma_2 \approx L + T \quad \text{para } L, T \ll 1 \quad (4.10)$$

onde as perdas internas γ_i e as perdas nas transmissões dos espelhos γ_1 e γ_2 são definidos por

$$\gamma_i = -\ell n(1 - L_i), \quad \gamma_1 = -\ell n(1 - T_1), \quad \gamma_2 = -\ell n(1 - T_2) \quad (4.11)$$

As perdas para o cristal são definidas para uma única passagem como L_i , ou para uma volta completa como L . Geralmente, uma cavidade ressonadora consiste de um espelho de entrada altamente refletor para o comprimento de onda do laser ($T_1 = 0$) e um espelho com o desejado

acoplador de saída $T = T_2$. Normalmente, ambos os espelhos são altamente transmissores para o comprimento de onda de bombeio.

O laser inicia sua operação, quando o ganho é suficientemente alto, de modo que compense as perdas totais (equação (4.9)), ou seja, quando a inversão de população N_{inv} alcança o valor crítico de limiar,

$$N_{lim} = \frac{\gamma}{\sigma_{ES}d} \approx \frac{L+T}{2\sigma_{ES}d} \quad (4.12)$$

assumindo para o cristal perdas pequenas e espelhos acopladores de saída ($L, T \ll 1$). A taxa de bombeio W_B para alcançar o valor do limiar do laser é dado por,

$$W_{lim} = \frac{N_{lim}}{(N_i - N_{lim})\tau} \approx \frac{N_{lim}}{N_i\tau} = \frac{\gamma}{N_i\sigma_{ES}d\tau} \quad \text{para } N_{lim} \ll N_i \quad (4.13)$$

A potência de bombeio limiar absorvida é descrita por,

$$P_{lim} = \frac{\gamma h\nu_B V}{\eta_b \sigma_{ES} d \tau} = \frac{h\nu_B V}{\eta_b \tau} N_{lim} \quad (4.14)$$

onde h é usado para denotar a constante de Planck. A eficiência de bombeio η_b é definida, para um laser no modo cw, como a razão entre a mínima potência necessária para produzir uma taxa de bombeio e a real potência elétrica recebida da fonte de bombeio. Desta forma, η_b pode ser escrita pelo produto de várias eficiências como a eficiência da fonte de bombeio (elétrica para ótica), e a eficiência de absorção do meio. O mais baixo limiar de bombeio $P_{lim,0}$ é obtido para

pequenas perdas γ . Na prática, são usados espelhos de entrada e de saída altamente refletivos para o comprimento de onda do laser λ_L . (isto é, $T_1 = T_2 \approx 0$), para obter o mais baixo valor do limiar de laser para os primeiros experimentos com o laser. Pela substituição de $-\frac{1}{2} \ell n(1-L)$ por γ na equação (4.14) resulta,

$$P_{\text{lim},0} = -\frac{h\nu_B V}{2\eta_B \sigma_{ES} d\tau} \ell n(1-L) \quad (4.15)$$

e a equação (4.14) se torna,

$$P_{\text{lim}} = P_{\text{lim},0} \left[1 + \frac{\ell n(1-T)}{\ell n(1-L)} \right] \quad (4.16)$$

A equação (4.16) é usada para determinar as perdas no cristal L (losses). Se graficarmos a quantidade $-\ell n(1-T)$ para diferentes acopladores de saída T, em função da correspondente potência limiar de bombeio P_{lim} num gráfico Findlay-Clay, resultará numa linha reta [4.6]. Extrapolando-se a linha reta até $P_{\text{lim}} = 0$, determinaremos diretamente o valor de $\ell n(1-T)$.

A potência de saída do laser P_{out} é função da potência de bombeio absorvida P_{abs} e do acoplador de saída T, de acordo com

$$P_{\text{out}} = \frac{h\nu_L V}{\sigma_{ES} d\tau} \left(1 - \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{lim}}} \right) \ell n(1-T) = A_c I_s \left(1 - \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{lim}}} \right) \ell n(1-T) \quad (4.17)$$

ou,

$$P_{\text{out}} = A_c I_s T \left(\frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{lim}}} - 1 \right) \quad \text{para } T \ll 1 \quad (4.18)$$

onde $A_e = \pi\omega^2_0$ denota a área da secção de choque do modo e $I_s = h\nu_L/\sigma_{ES}\tau$ será a intensidade de saturação de ganho. A eficiência, η , do laser, será dada por,

$$\eta = \frac{dP_{out}}{dP_{abs}} = \eta_B \frac{\lambda_B}{\lambda_L} \cdot \frac{T}{T + L} \quad \text{para } L, T \ll 1 \quad (4.19)$$

Assim, máxima eficiência do laser (teórica), é dada pela eficiência quântica, que é dependente da razão entre os comprimentos de onda de bombeio e de emissão λ_B/λ_L .

A eficiência do laser em 1120 nm no Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo, foi calculada utilizando a equação (4.19), correspondendo a uma alta eficiência de $\eta_{1120} = 31\%$. Esta alta eficiência é uma vantagem do sistema de laser de quatro níveis. O laser em 1120 nm bombeado no comprimento de onda de 905 nm, apresenta menor diferença entre o comprimento de onda de bombeio e o de emissão, se compararmos a sistemas baseados no íon Yb^{3+} , como por exemplo o sistema Yb^{3+} :YAG, entretanto, ao ser comparado a sistemas baseados em outras terras raras, como por exemplo com o Nd^{3+} :YAG, ainda o Yb^{3+} :SVAP apresentará menor diferença. Outra vantagem que o sistema laser de quatro níveis em 1120 nm oferece, é o baixo limiar do laser, que apresentaremos no capítulo do desenvolvimento do laser de Yb^{3+} :SVAP.

4.3 O LASER DE QUASI-QUATRO NÍVEIS

O sistema laser de quasi-quatro níveis, tornou-se prático com o avanço no aumento da potência dos lasers de diodos, passando assim, a ser utilizados com fonte de bombeio. Lasers de diodos, permitem uma operação eficiente à temperatura ambiente de lasers de estado sólido, numa transição laser que tem uma significativa população no nível laser inferior, no equilíbrio térmico. Isto ocorre, por exemplo, na transição ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ do Nd^{3+} [4.7], na transição ${}^5I_7 - {}^5I_8$ do íon Ho^{3+} [4.8] [4.9] [4.10], na transição ${}^3H_4 - {}^3H_6$ do Tm^{3+} [4.9] [4.11] e na transição ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} [4.12]. Além disso, diversos trabalhos tem mostrado pelos modelos das equações de taxa, que uma eficiente operação laser pode ser alcançada no modo cw [4.13] e no modo Q-switched [4.14] [4.15], nos sistemas laser de quatro níveis. Num sistema laser desse tipo, o meio laser ativo, em princípio, pode ser confeccionado arbitrariamente longo, para absorver toda a energia de bombeio e ainda ter uma eficiente energia de extração. Entretanto, num sistema de quasi-quatro níveis, meios laser ativos de espessura arbitraria não podem ser usados, porque em regiões onde a intensidade de bombeio é baixa, não será alcançada a inversão de população. Por outro lado, a espessura deve ter um tamanho tal que permita uma suficiente absorção do bombeio. Outro ponto a considerar, é que materiais dopados com Yb^{3+} possuem uma ausência do processo de extinção de luminescencia pelo aumento da concentração, permitindo a utilização de meio de ganho com altas concentrações de dopante. Do ponto de vista termo-mecânico, materiais altamente dopados podem ser confeccionados com menor espessura, facilitando o controle térmico do meio de ganho. Esta propriedade, em particular, faz do sistema laser de quasi-quatro níveis, o escolhido para a confecção de lasers de estado sólido de altas potências, bombeados por laser de diodo. Por outro lado, não podemos esquecer que altas

concentrações de dopante, mostram uma indesejável amplificação da emissão espontânea, que ocorrerá a uma menor energia armazenada no meio de ganho.

Para as equações de taxa de bombeio, vamos considerar o modelo proposto para um laser de $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$ por T. Y. Fan [4.16]. O autor, coloca um espelho junto ao meio de ganho de pequena espessura, como mostra a figura 4.3.

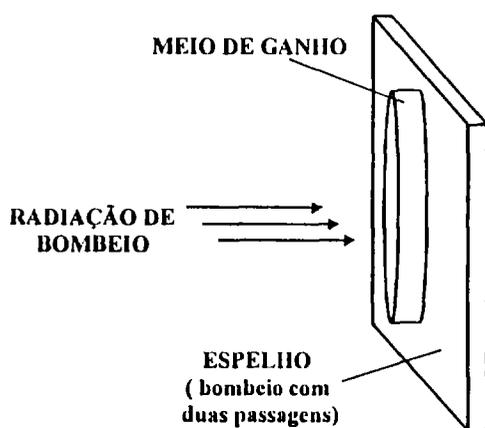


Figura 4.3. Geometria utilizada num laser de $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$, mostrando um meio de ganho de pequena espessura, utilizado para uma melhor sobreposição dos modos e evitar distorções óticas causadas por processos térmicos [4.16].

Nesta geometria, o cristal é bombeado por um laser de diodo longitudinalmente. O espelho permite que a radiação de bombeio atravesse o cristal duas vezes, aumentando a intensidade de bombeio. Um cristal de pequena espessura, permite uma melhor sobreposição dos modos de bombeio e do laser, além de criar um fluxo de calor na direção longitudinal, que reduz distorções óticas causadas por processos térmicos.

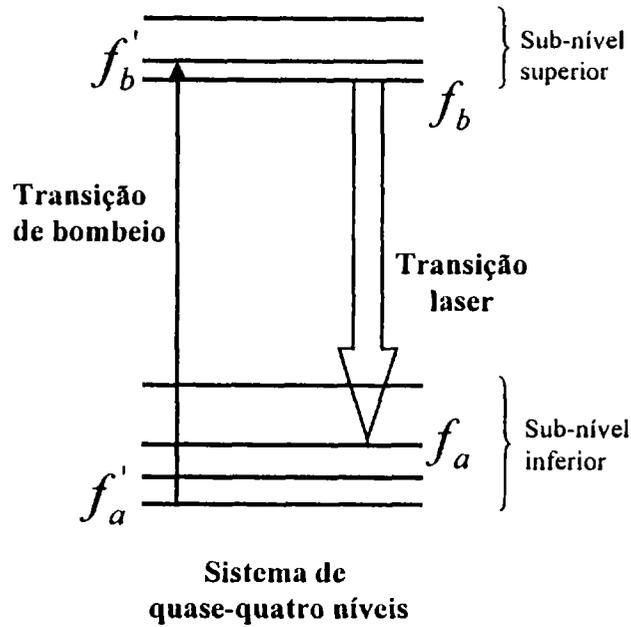


Figura 4.4 Diagrama dos níveis de energia para um modelamento de um sistema laser de quasi-quatro níveis; f_a' e f_b' os sub-níveis da transição de bombeio; f_a e f_b os sub-níveis da transição laser.

Para as taxas de bombeio, é utilizado o diagrama de níveis da figura 4.4, onde assumimos uma rápida termalização da população dos sub-níveis, de forma que, podem ser tratados pelo equilíbrio de Boltzmann. As equações que governam o processo de bombeio são [4.16],

$$\frac{\partial \alpha^\pm(z,t)}{\partial z} = \mp (f_a' N_0 - f_b' N_1) \sigma_a I^\pm(z,t) \quad (4.20a)$$

$$\frac{\partial N_1(z,t)}{\partial t} = \sigma_a (f_a' N_0 - f_b' N_1) \frac{I^+(z,t) + I^-(z,t)}{h\nu_p} - \frac{N_1(z,t)}{\tau_f} \quad (4.20b)$$

$$N_t = N_0 + N_1 \quad (4.20c)$$

Onde N_0 é a densidade de população no sub-nível inferior, N_1 é a densidade de população no sub-nível superior e N_t a densidade de população total. Os fatores da ocupação de Boltzmann foram designados por f'_a e f'_b , respectivamente, para o sub-nível inferior e superior da transição de bombeio. σ_a representa a secção de choque de absorção no comprimento de onda do bombeio, τ_f é o tempo de vida do sub-nível superior, e $h\nu_b$ é a energia do fóton de bombeio. As funções $I^+(z,t)$ e $I^-(z,t)$ são a propagação da intensidade do bombeio numa ida e volta, respectivamente [4.15]. As equações acima podem normalizadas à unidade e reescritas como [4.16],

$$\frac{\partial \phi}{\partial \zeta} = \mp [1 - \beta(1 + f')] \phi^\pm(\zeta, t') \quad (4.21a)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \zeta} = [1 - \beta(1 + f')] \cdot [\phi^+(\zeta, t') + \phi^-(\zeta, t')] - \beta(\zeta, t') \quad (4.21b)$$

Onde $\beta(\zeta, t')$ é a fração da população total no sub-nível superior, N_1/N_t e $f' = f'_b/f'_a$. O tempo t' foi normalizado em relação ao tempo de vida do sub-nível superior, de forma que $t' = t/\tau_f$. A distância de propagação também foi normalizada, de forma que $\zeta = z\alpha$, onde α é o coeficiente de absorção no comprimento de onda de bombeio. Com isso, ϕ^\pm é I^\pm/I_s , onde

$$I_s = \frac{h\nu_b}{\sigma_a f'_a \tau_f} \quad (4.22)$$

Isto é, a intensidade de bombeio é normalizada, em relação à intensidade de saturação no comprimento de onda do bombeio. A função $\beta(\zeta, t'_b)$ pode ser resolvida numericamente em função de L e ϕ_0 , onde L é a espessura da amostra normalizada em relação à direção de propagação do bombeio e do laser, e ϕ_0 é a intensidade de bombeio normalizada. t'_b é o tempo característico do pulso de bombeio. Uma quantidade importante é a eficiência quântica de bombeio, η_b . Esta é a fração entre o número total de estados excitados que são extraídos no final do pulso de bombeio, sobre o número total de fótons incidentes. Por causa da natureza da transição de quasi-quatro níveis, não é extraível toda a população do sub-nível superior. A eficiência quântica de bombeio é dada por [4.16],

$$\eta_b = \frac{[\beta_{uv}(1+f) - f]L}{\phi_0 t'_b (1+f)} \quad (4.23)$$

onde,

$$\beta_{uv} = \frac{1}{L} \int_0^L \beta(\zeta, t'_b) d\zeta \quad (4.24)$$

A quantidade f é dada por f_a/f_b , onde f_a e f_b são os fatores da ocupação de Boltzmann, para os sub-níveis inferior e superior da transição laser, respectivamente. No cálculo da eficiência quântica η_b , esta incluída a fração absorvida de fótons do bombeio e o tempo de vida do sub-nível superior.

O cristal $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ apresenta a ação laser como um sistema de quasi-quatro níveis no comprimento de onda 1044 nm. Uma característica única neste sistema laser de Yb^{3+} , é que a

emissão laser em 1044 nm possui uma pequena largura à meia altura de 0,85 nm, que é uma vantagem deste sistema laser operando com um dobrador de frequência.

4.4 DIAGRAMA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO Yb^{3+} :SVAP

Foram medidos os níveis de energia do Yb^{3+} :SVAP do estado fundamental, discutido no capítulo anterior. O Yb^{3+} :SVAP, possui diversos níveis vibracionais, que se acoplam com os níveis eletrônicos de Yb^{3+} , gerando um espectro peculiar de emissão, com bandas de perfil bem definido, ou seja, bem estreita ou alargado. As análises dos dados, nos revelou que devido ao grande número de sub-níveis Stark, podemos gerar a ação laser nesse sistema de quatro níveis para o íon Yb^{3+} . A transição em 1120 nm, atinge um nível inferior do tipo vibronico, que tem a função de ser o nível laser inferior com população térmica desprezível. A figura 4.5, apresenta o diagrama dos níveis eletrônicos do Yb^{3+} no SVAP, mostrando a transição laser em 1044 nm. O diagrama é feito considerando os dados do espectro de emissão do Yb^{3+} :SVAP à baixa temperatura, onde foi definida a linha fônon zero em 986 nm. Esta linha está associada à ocupação do íon Yb^{3+} no sítio do Sr(II).

A transição laser em 1120 nm, está classificada como um sistema laser de quatro níveis, pois o seu nível laser inferior é o sub-nível do estado fundamental com maior energia. Na figura 4.6, nos representamos o diagrama de níveis de energia do Yb^{3+} :SVAP, mostrando a transição laser em 1120 nm, com o nível laser inferior um nível vibracional, devida ao campo cristalino.

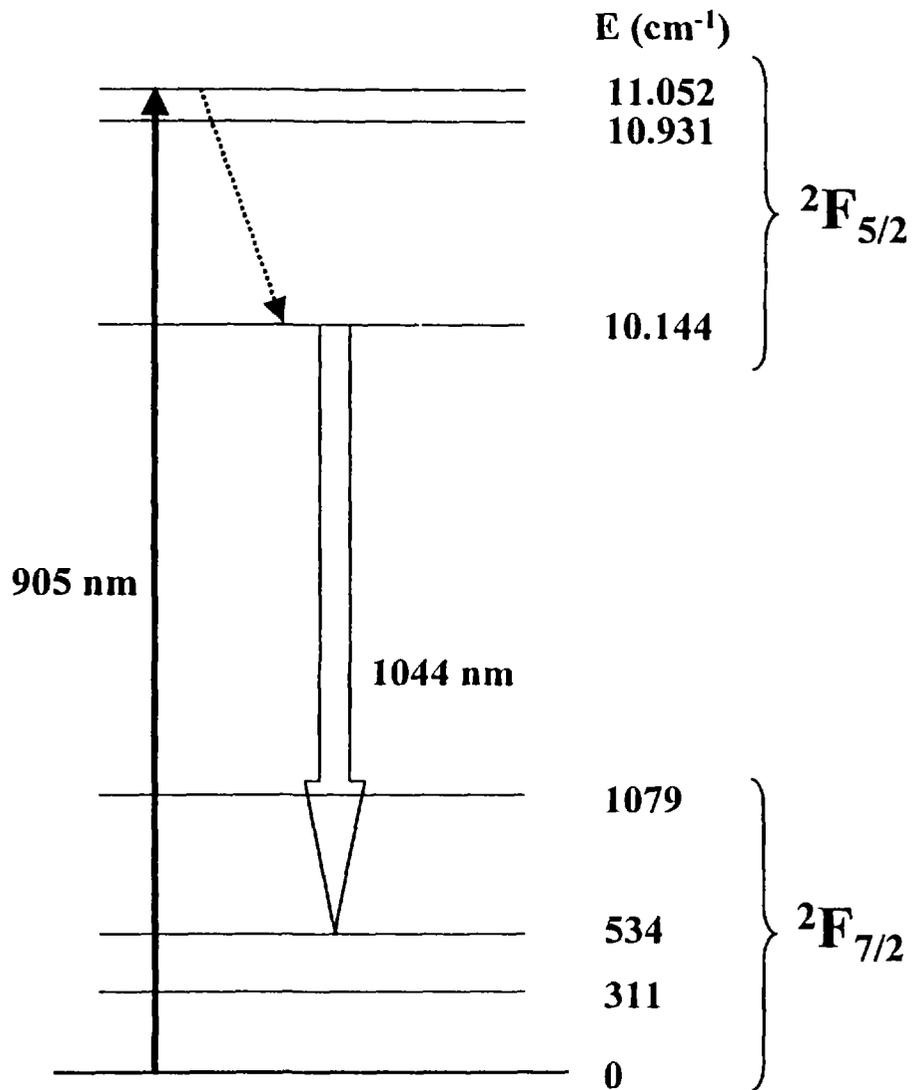


Figura 4.5. Diagrama dos níveis e sub-níveis Stark do Yb^{3+} no SVAP, mostrando a transição de bombeio em 905 nm e a transição laser em 1044 nm.

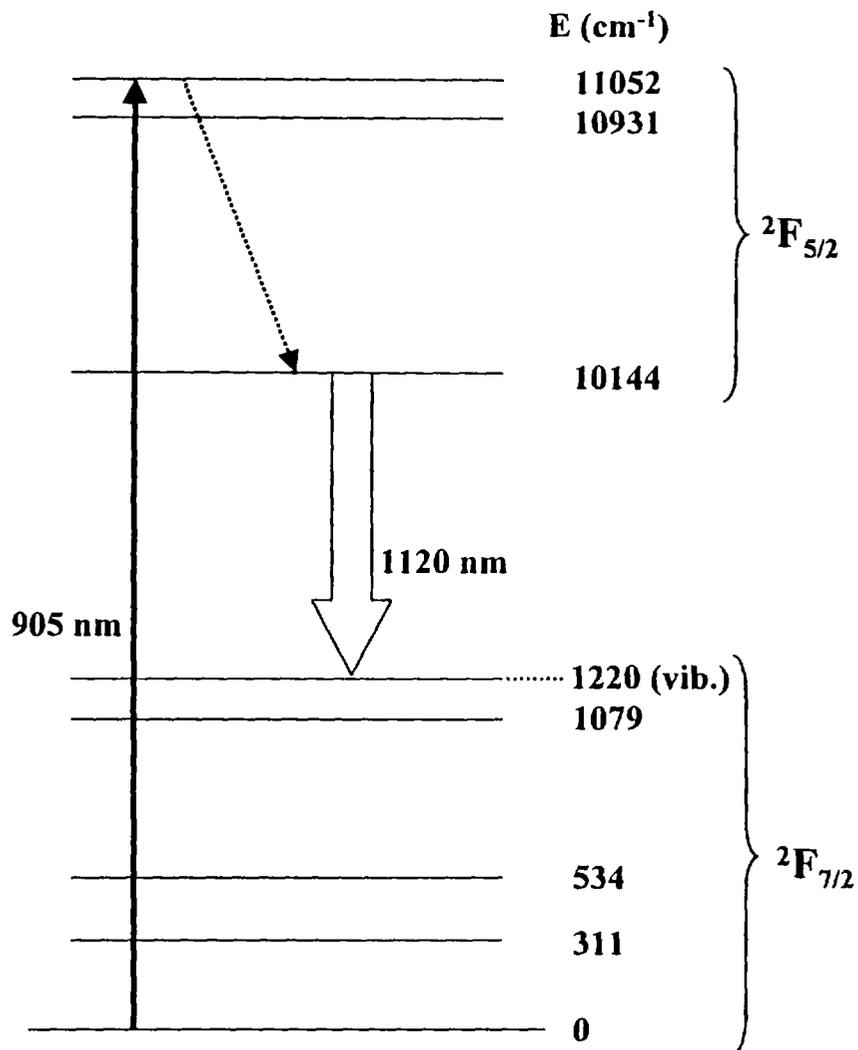


Figura 4.6 Diagrama dos níveis eletrônicos do Yb^{3+} no SVAP, mostrando o nível vibracional do campo cristalino que atua como o nível laser inferior para a transição laser em 1120 nm. Transição vibronica (one phonon emission side band).

4.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS PARA UM LASER DE ESTADO SÓLIDO BOMBEADO POR LASER DE DIODO

Com o rápido avanço da tecnologia em lasers de diodos, agora existem disponíveis comercialmente, diodos com níveis diversos de energia, que tornam estes instrumentos muito atrativos como fontes de bombeio para lasers de estado sólido. Diodos fabricados na composição GaAlAs com diferentes porcentagens de Ga e Al, emitem nos comprimentos de onda no intervalo entre 700 nm e 900 nm. Estes comprimentos de onda têm uma boa sobreposição com bandas intensas de absorção de diversos íons lasers. Por causa desta excelente sobreposição espectral, o laser de diodo é um eficiente meio de bombeamento de meio laser ativos para a geração de ação laser. Como a saída do laser de diodo é direcionada, a radiação do bombeio pode ser transferida ao meio laser ativo com uma perda mínima, numa configuração com acoplamento fechado, ou direcionando a radiação dentro do meio de ganho através de componentes óticos. Entretanto, por causa dos lasers de diodos serem parcialmente coerentes, o feixe de saída pode ser focalizado, ou ajustado de outra forma, para se sobrepor espacialmente com os modos do ressonador do laser de estado sólido [4.17]. Com isso, torna-se aparente as excelentes características espaciais e espectrais do lasers de diodos como bombeio, comparado ao bombeio por lampada flash. Os lasers de diodos são fontes de bombeio de alta eficiência, que possibilitam uma eficiente transferência de radiação, minimizando o armazenamento de calor, além de gerar uma precisa sobreposição entre a região de bombeio e a região dos modos do ressonador. Estes lasers oferecem a possibilidade da confecção de lasers de estado sólido compactos, exigindo apenas uma alimentação elétrica convencional de 120 V. Além disso, o laser de diodo como fonte de bombeio permite o bombeamento efetivo de íons que possuem poucas bandas de absorção como é o caso do íon Yb^{3+} .

4.5.1 LASER DE ESTADO SÓLIDO BOMBEADO LONGITUDINALMENTE

Hoje em dia, temos duas técnicas de bombeio por laser de diodo disponíveis, o bombeio lateral e o bombeio longitudinal. Na geometria de bombeio lateral, a disposição dos lasers de diodo é ao longo do comprimento do cilindro laser, e a ação de bombeio ocorre com uma ativação do material na direção perpendicular à direção de propagação do modo do ressonador laser. E na geometria longitudinal, a radiação de bombeio é colimada e focalizada pela extremidade do meio laser ativo, de forma colinear com o modo ressonador. A vantagem do bombeio longitudinal é que a radiação de bombeio pode ser eficientemente acoplada ao volume do modo do laser, mas tem a desvantagem de uma limitação do número de emissores que podem ser usados. Na configuração de bombeio longitudinal, a radiação de um único laser de diodo é focalizada num pequeno ponto no final do cristal laser. O diâmetro da radiação de bombeio do diodo, pode variar de 100 μm a 200 μm , assim para que coincida com o diâmetro do modo ressonador do laser, dependerá de uma escolha razoável da ótica focalizadora [4.16]. A radiação de bombeio penetra no meio laser ativo, permitindo o aproveitamento máximo da energia do laser de diodo. O conceito de bombeio longitudinal, foi assunto de interesse no meio dos anos setenta, para a utilização de transmissores para comunicações através de fibras óticas. Entretanto, agora os lasers de diodo tem potências de saída suficientes, para uma completa exploração deste regime de operação altamente eficiente. Hoje em dia, diversos sistemas de alta eficiencia e compactos, estão disponíveis comercialmente, baseados no modo de sobreposição do perfil de bombeio. Neste tipo de sistema são incluídas operações como, dobramento de frequência, alta amplitude e estabilidade de frequência.

A figura 4.7, mostra uma configuração típica, originalmente proposta por Sipes [4.18]. Ele usou a saída da fase de um laser de diodo de 200 mW de potência de saída em 808 nm, o colimou e focalizou dentro de uma amostra de 1% Nd³⁺:YAG, com dimensões 10 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro. O ressonador, numa configuração plano-concava, com bombeio de extremidade do meio laser ativo, possui um filme anti-refletor para um alta reflexão em 1,06 μm, e usou-se um acoplador de saída de 95 % de refletividade em 1,06 μm, de 5 cm de raio de curvatura.

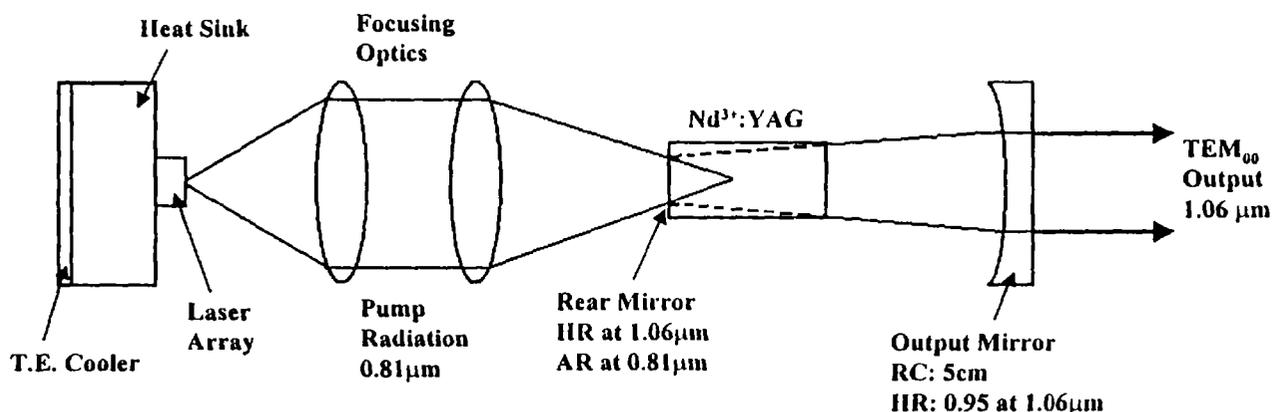


Figura 4.7. Cavidade laser com bombeio longitudinal por laser de diodo proposta por Sipes [4.18].

Esta cavidade com bombeio longitudinal por laser de diodo, apresentou uma eficiência de 8%. Foi concluído por Sipes, que o comprimento de absorção necessário para absorver praticamente toda a luz do bombeio pode ser alcançado. Além de que, a radiação de bombeio, pode ser focalizada, produzindo as intensidades necessárias para uma performance eficiente do laser. Nesse caso, os dois feixes de bombeio e do laser, podem ser emparelhados obtendo uma

máxima sobreposição dos modos. Sipes mostrou que este tipo de configuração de bombeio, é de maior eficiência que o sistema de bombeio lateral.

Tem sido explorado um diverso número de configurações de bombeio longitudinal, e a ação laser tem sido alcançada, em diversos comprimentos de onda numa variedade de materias lasers. A configuração mais básica, o bombeio por extremidade, envolve um acoplamento ótico (figura 4.7 é nomeado de focusing optics), que é composto por uma lente colimadora com uma grande abertura, para coletar a radiação do diodo num cone aberto, e uma lente focalizadora, para produzir um spot de pequeno diâmetro no interior do cristal. Como a radiação emitida de um laser de diodo tem um alto grau de astigmatismo, pode-se inserir prismas ou lentes cilíndricas para transformar o feixe numa configuração circular. Diversos trabalhos têm sido feitos desde a segunda metade dos anos 80, na tentativa de solucionar o problema de assimetria do feixe de bombeio, num ressonador com bombeio longitudinal, citando como um dos pioneiros [4.19] [4.20]. O objetivo do acoplamento ótico é de gerar a forma da distribuição da radiação do diodo, tal que, o volume do bombeio coincida com o do modo TEM_{00} do laser. A radiação laser do diodo diverge aproximadamente 40° no plano perpendicular à camada ativa [4.17]. Geralmente, a geometria do acoplamento ótico se obtém pelo cálculo da secção de choque do modo TEM_{00} para um determinado tipo de ressonador. Então, uma lente focalizadora é escolhida, de forma que forneça o tamanho do “spot” e a divergência da radiação de bombeio, que será próxima a uma boa sobreposição no modo TEM_{00} do laser. Com o passar dos anos, o acoplamento ótico apropriado, tem sido composto pelo uso de várias lentes cilíndricas e esféricas, gerando um arranjo experimental volumoso e com maior dificuldade para o alinhamento. Neste trabalho, utilizamos uma tecnologia nova da Polaroid, que utiliza lentes de fibra ótica¹⁴ montadas dentro do próprio laser de diodo. Assim, o feixe de saída do laser de diodo, possui um menor tamanho

do “spot” e melhor qualidade de feixe. Desta forma, reduzimos os componentes óticos da cavidade, confeccionando um sistema simples e compacto. A microlente desenvolvida recentemente pela Polaroid, é uma fibra ótica circular de 125 μm de diâmetro com filme anti refletor, que é montada no laser de diodo para atuar como uma lente cilíndrica. Quando a lente esta focalizada para a melhor colimação, esta lente reduz a largura à meia altura do eixo rápido, o de maior divergência do laser de diodo, do valor típico de 40° a valores por volta de 2° [4.21].

¹⁴ O termo usado em inglês é *fiber lens*.

Capítulo 5

DESENVOLVIMENTO DO LASER DE Yb^{3+} :SVAP

Lasers de estado sólido dopados com o íon Itérbio, têm recebido considerável atenção devido às suas propriedades espectroscópicas que permitem a construção de sistemas compactos de alta potência bombeados por lasers de diodo, gerando emissões sintonizáveis ou radiações no infravermelho. A ação laser do íon Yb^{3+} , tem sido demonstrada em várias matrizes cristalinas como YAG [5.1-5.5], SFAP [5.6], BaCaBO_3F [5.7], YCOB [5.8], e também em vidros [5.9]. Materiais dopados com Itérbio, tem a ação laser tipicamente na região de 1 μm , e são baseados na estrutura eletrônica simples do Yb^{3+} , que se resume a dois estados eletrônicos, eliminando fenômenos tais como upconversion e absorção de estado excitado. Além disso, estes materiais, possuem um baixo quantum defect, apresentando maiores eficiências intrínsecas e características térmicas favoráveis na performance laser [5.10] [5.11] [5.12]. Uma desvantagem dos sistemas baseados no íon Yb^{3+} , é que a operação laser é efetuada num sistema de quase-quatro níveis, desde que o nível laser inferior esteja térmicamente populado à temperatura ambiente. Entretanto, se o bombeio é de intensidade suficiente para depopular completamente o estado fundamental, o laser operará essencialmente como um sistema de quatro níveis. Neste trabalho, é desmostrado pela primeira vez, a ação laser sintonizável do íon Yb^{3+} , num sistema de quatro níveis na região de 1,1 μm no SVAP, com uma eficiência de 31%. Além disso, alcançamos a operação com eficiência de 36%, no laser em 1044 nm bombeado por laser de diodo.

5.1 LASER DE Yb^{3+} :SVAP BOMBEADO POR LASER DE Ti:SAFIRA

Nos primeiros experimentos para a geração da ação laser no Yb^{3+} :SVAP, foi usado como fonte de bombeio, um laser de Ti:Safira de cavidade-X. O laser de Ti:Safira é uma fonte de bombeio sintonizável entre ~ 750 nm e $1,0$ μm , que pode atingir facilmente uma potência de extração de 2 W, tornando-o uma ferramenta útil para pesquisar propriedades lasers de diversos cristais. A baixa divergência do feixe laser, seguida do modo transversal tipo TEM_{00} , são parte das vantagens que o laser de Ti:Safira apresenta comparado aos laser de diodo, na utilização como fonte de bombeio para experimentos iniciais em novos meios laser ativos. O laser de Ti:Safira, tem uma densidade de fluxo numa secção transversal que é teoricamente Gaussiana, num modo TEM_{00} onde a fase do campo elétrico não tem descontinuidade, garantindo-se uma coerência espacial, o que não acontece com outros tipos de modos transversais. Além disso, possui uma divergência angular de feixe mínima, que quando focado, gera um volume focal mínimo. O uso de uma cavidade longa como fonte de bombeio, garante a oscilação de um único modo longitudinal. Uma melhor extração de potencia do cristal laser, ocorrerá numa situação onde consideramos o bombeio uniforme, ou seja o modo do laser de bombeio e do laser no meio de ganho, sejam igualmente circulares, sendo fácil a sobreposição.

A operação laser do cristal Yb^{3+} :SVAP bombeado por um laser de Ti:Safira, mostra uma performance similar aos resultados previamente publicados [5.13]. O cristal utilizado é um SVAP dopado com 6,0% de Yb^{3+} , com dimensões de 5×5 mm^2 de área transversal e comprimento 9 mm. O cristal foi montado num refrigerador termoelétrico, para ser mantido à temperatura ambiente. As amostras usadas foram orientadas ao longo do eixo cristalográfico a , cortadas e polidas manualmente, de forma a obter superfícies planas e paralelas. Não foi utilizado nenhum tipo de filme anti-refletor (AR). Para a operação no modo contínuo do

Yb^{3+} :SVAP, utilizou-se uma cavidade tipo linear hemisférica com bombeio longitudinal. A cavidade mostrada na figura 5.1, é composta por um espelho plano altamente refletor e um acoplador de saída de 10 cm de raio de curvatura. A radiação laser sintonizável de Ti: Safira de 1,5 W de potência em 905 nm, é focalizado no cristal, através do espelho da extremidade final da cavidade. Este espelho, é 95% transparente em 905 nm. Para focar o feixe de bombeio, são utilizadas lentes plano/convexa de 80,8 mm de distância focal. A largura à meia altura do *spot* do feixe de bombeio é de 70 μm e foi obtido com a utilização de um sistema de varredura de perfil de feixe, modelo Scanbean, da Photon Inc.

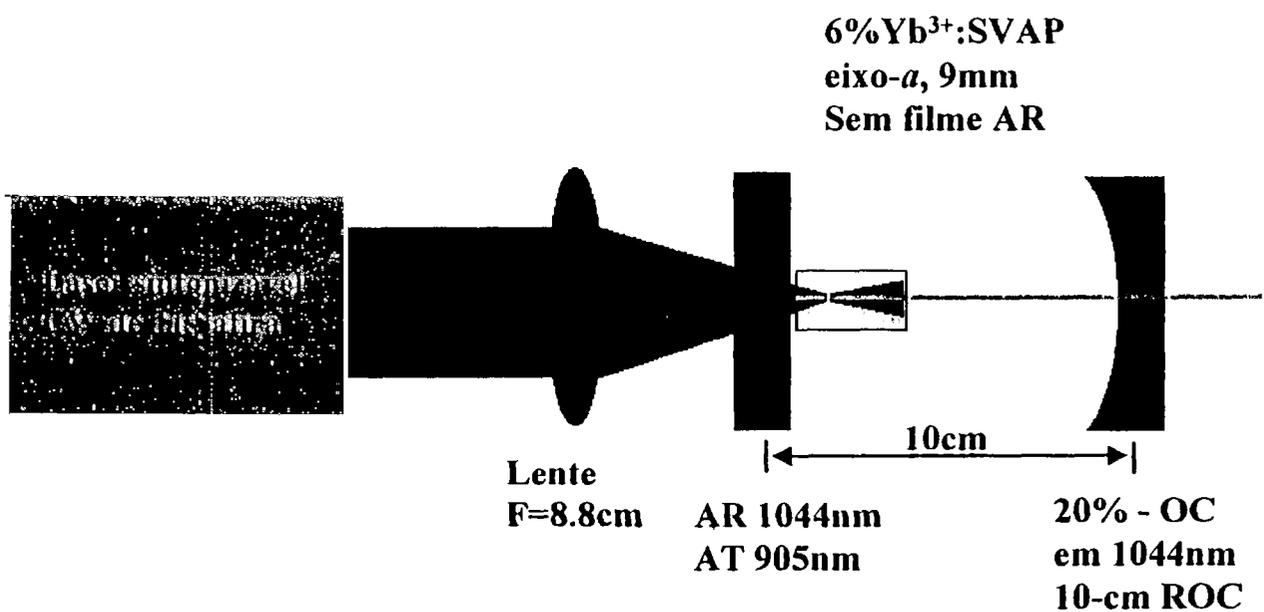


Figura 5.1. Cavidade laser tipo linear hemisférica utilizada nas primeiras experiências do laser de Yb^{3+} :SVAP bombeado por um laser de Ti:Safira. A amostra é de 6% Yb^{3+} , orientada ao longo do eixo-*a*, dimensões 5x5x9 mm, sem filme anti-refletor.

A Figura 5.2, apresenta a emissão laser centrada em 1043,6 nm, possuindo uma largura à meia altura de 0,85 nm, sendo este baixo valor de largura à meia altura do feixe laser, uma excelente característica para uma geração de segundo harmônico. A cintura do laser possui uma largura à meia altura de 50 μm . Nós alcançamos uma eficiência acima de 57% com um acoplador de saída de 20% em 1044 nm.

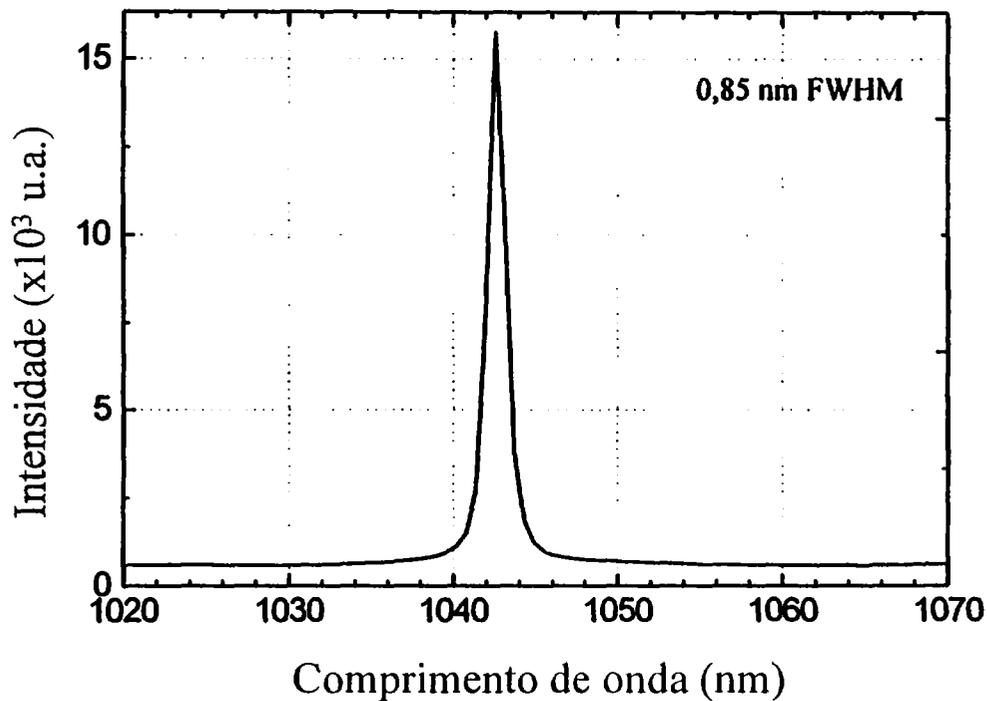


Figura 5.2. Emissão laser do cristal de 6%Yb³⁺:SVAP centrada em 1043.6 nm. Espectro observado utilizando um espectrômetro de fibra ótica ligado a uma câmera CCD (charge coupled device).

A figura 5.3, mostra a potência de saída do laser em 1044 nm em função da potência de bombeio em 905 nm, por um laser de Ti:Safira. Estas curvas dos slopes efficiency foram

medidas para diferentes acopladores de saída: 1% -OC, 2% -OC, 10% -OC e 20% -OC. Para todas as medidas, foi utilizada a mesma amostra laser de $6,0\%Yb^{3+}:SVAP$.

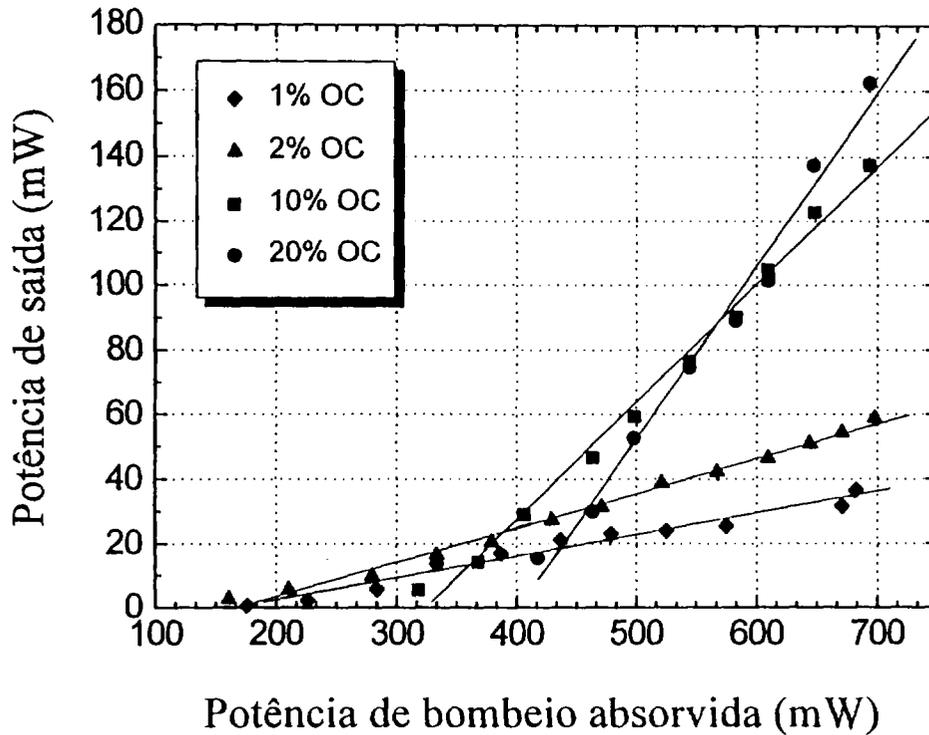


Figura 5.3. Potência de saída do laser em 1044 nm em função da potência de bombeio em 905 nm por um laser de Ti:Safira, numa amostra de $6\%Yb^{3+}:SVAP$. Experimentos feito com 1%, 2%, 10% e 20% de acoplador de saída (OC-output couple).

Os “slope efficiency” obtidos para o laser de $Yb^{3+}:SVAP$, são similares aos resultados obtidos por S. A. Payne [5.13] tabelados abaixo:

Tabela 5.1. Resultados experimentais do laser em 1044 nm de Yb³⁺:SVAP, bombeado por laser de Ti:Safira. Cristal sem filme anti-refletor.

Acoplador de saída (%)	Slope Efficiency (%)	Limiar (mW)
1,0	6,8	100
2,0	10,7	140
10,0	46,4	190
20,0	57,8	250

Tabela 5.2 Trabalho feito por S. A. Payne. Laser em 1044 nm de Yb³⁺:SVAP bombeado por laser de Ti:Safira.

Acoplador de saída (%)	Slope Efficiency (%)	Limiar (mW)
4,4	35,2	46
9,5	56,4	52
19,8	61,4	69

Em resumo, listamos os resultados obtidos para uma comparação com a publicação do Lawrence Livermore National Laboratory. O laser em 1044 nm corresponde à transição entre a mais baixa componente do estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$, correspondendo a uma operação laser num sistema de quase-quatro níveis. Observando as tabelas 5.1 e 5.2, notamos que as eficiências obtidas do nosso sistema, são um pouco menores que as obtidas por S. A. Payne. Entretanto, são altas se considerarmos vários fatores na realização destes experimentos. Inicialmente, foi utilizado o primeiro cristal obtido com qualidade razoável. Isto é, o cristal utilizado apresentou um pouco de espalhamento, pois era o primeiro cristal de uma lista

de cristais, que paralelamente estavam sendo crescidos, para o alcance e otimização da qualidade cristalina. Além disso, nossas amostras não possuíam nenhum filme anti refletor e foram polidas manualmente.

5.2 OPERAÇÃO DE UM LASER PULSADO DE Yb^{3+} :SVAP

Na tentativa de uma caracterização do laser pulsado de Yb^{3+} :SVAP, utilizamos como fonte de bombeio um laser de Cr^{3+} :LiSAF de lâmpada flash pulsado. A cavidade foi do tipo linear hemisférica com bombeio de extremidade, constituindo de um acoplador de saída de 50 cm de raio de curvatura ($T < 1\%$) e um alto refletor plano. O limiar de bombeio alcançado foi 1,1 mJ, não foram obtidos valores maiores, devido à qualidade baixa do polimento das superfícies que consequentemente causou dano nas superfícies do cristal. Com isso, diversas amostras orientadas ao longo do eixo a, nas dimensões 5x5x9 mm, foram mandadas à empresa J&J Optics Inc. para um trabalho de polimento, e depois enviadas à Quality Thin Films Inc., para a deposição nas amostras de filme anti-refletor, no objetivo da confecção do laser de Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo.

5.3 LASER DE Yb^{3+} :SVAP BOMBEADO POR LASER DE DIODO

Para o desenvolvimento dos lasers de Yb^{3+} existiu um importante obstáculo por vários anos, que foi a limitação do bombeio de um sistema de Yb^{3+} , a um único comprimento de onda de absorção. O Yb^{3+} é um íon $4f^{13}$, que somente possui dois estados eletrônicos relevantes, o

estado fundamental $^2F_{7/2}$ e o estado excitado $^2F_{5/2}$, separados por aproximadamente 10.000 cm^{-1} . Nos anos 60 e 70, a única maneira de bombeio de um cristal laser, era através do bombeio por lâmpada flash, e a única absorção estreita do íon Yb^{3+} era inadequada para este tipo bombeio, estando longe de uma eficiente extração de energia do meio laser ativo. Assim, o reconhecimento da importância dos cristais dopados com Yb^{3+} como lasers ativos, somente voltou com o advento e comercialização dos lasers de diodos, especificamente as diferentes composições dos conhecidos lasers de InGaAs. A pesquisa em novos lasers baseados em Yb^{3+} leva em consideração, de uma forma prioritária, a natureza do splitting do campo cristalino no estado $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ e as secções de choque associadas às várias transições entre $^2F_{7/2} - ^2F_{5/2}$. Estas duas considerações, tem um crucial impacto na viabilidade do sistema laser de Yb^{3+} , ser de quasi-quatro níveis ou de quatro níveis.

5.3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O LASER EM 1044-nm

Pela primeira vez, foi realizada a operação laser do Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo. O laser de diodo da Polaroid, modelo TO-3 X9840D, possui a composição de InGaAs/AlGaAs. Este laser tem uma largura de $200 \mu\text{m}$ de estrias e tem a capacidade de gerar mais de 4 Watts em 915 nm. O laser de diodo possui a eficiência de 54% com um limiar de 550mA. Para o controle do diodo e da sua temperatura, utilizamos um controlador da Newport, modelo Modular Controller-8000, com uma capacidade de 2,5 A de corrente e 5 V de voltagem. O laser de diodo, foi estabilizado na temperatura de $12 \text{ }^\circ\text{C}$, para uma mudança do comprimento de onda do diodo de 915 nm a 907 nm. Mesmo com a corrente limitada a 2 A pelo controlador, foi possível gerar uma potência de 1,74 Watts em 907 nm. As altas correntes, causam um

deslocamento espectral para maiores comprimentos de onda, reduzindo a eficiência de bombeio para nosso sistema.

Numa operação com lasers alta de potência, para os quais a mudança de temperatura é um importante fator, deve-se considerar certas especificações na montagem e empacotamento do laser de diodo. Em nossas aplicações, onde a seleção do comprimento de onda é vital, o laser de diodo foi colocado dentro de um pacote tipo TO-3, que contém um bloco-c “sub-mount” e um refrigerador termoelétrico (TEC). Como mostra o esquema da figura 5.4, o laser de diodo é montado em um “sub-mount”, que no canto possui menor raio de curvatura, de modo que, o laser de diodo possa ser montado o mais próximo da borda, reduzindo as franjas de interferência, que resultam da divergência do laser na saída do “sub-mount”. Além disso, é montado na saída do laser, uma fibra ótica de 125 μm de diâmetro com filme anti-refletor [5.14]. Esta nova tecnologia, oferecida pela Polaroid, de montagem e empacotamento do modelo TO-3, oferece um laser de diodo de alto brilho, que pode ser utilizado como uma fonte de bombeio necessária, para uma eficiente operação laser.

O acoplamento ótico, consiste de duas lentes esféricas. As microlentes reduzem a largura à meia altura do eixo rápido (de maior divergência), de 40° para menos de 2°. E o eixo lento possui uma divergência de 6°. O objetivo deste acoplamento ótico, é colectar a maioria da luz de bombeio, além de colimar o eixo lento. Foram medidas diversas lentes, e a melhor transmissão de 96%, foi obtida de uma lente sem filme anti-refletor, de 38,6 mm de diâmetro e 35 mm de distância focal. Desta forma, podemos focalizar o feixe colimado do diodo a um “spot size”, cuja divergência se sobrepõe com o modo do ressonador. Novamente, diversas lentes foram utilizadas na procura da melhor operação. Foi escolhida uma lente de 25,4 mm de diâmetro e 60 mm de distância focal, que gera um “spot size” de 65x180 μm na face perpendicular de entrada do

crystal. Embora o valor do “spot size” seja maior que o valor teórico da cintura do laser, obtido com um espelho plano ($\sim 85\mu\text{m}$), a divergência dada pelo acoplamento ótico, pode gerar um volume espacial de bombeio mais uniforme, que se sobrepõe melhor ao volume do modo do laser.

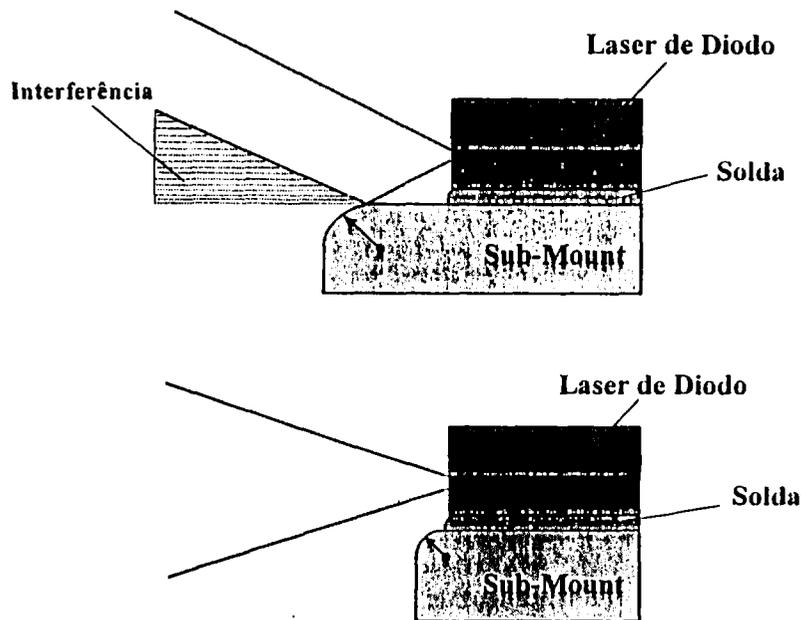


Figura 5.4. Montagem de um laser de diodo, mostrando na parte superior um modelo comum, e na parte inferior a nova tecnologia da Polaroid no pacote TO-3. [5.14]

Foram realizadas medidas com o laser de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado por laser de diodo, para demonstrar e caracterizar a operação laser em 1044 nm, e pela primeira vez na banda sintonizável centrada em 1120 nm. Foi alcançada a operação laser no modo cw usando uma cavidade linear hemisférica com bombeio longitudinal, como mostra a figura 5.5. A cavidade consiste de um espelho plano totalmente refletor e um espelho acoplador de saída de 10-cm de raio de curvatura.

A posição da amostra laser de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ (5x5x9 mm), foi bem próxima do espelho refletor e afastada do espelho acoplador de saída. Para ambos os experimentos, a operação laser em 1044 nm e 1120 nm, utilizamos um acoplador de saída de 1%. O cristal é posicionado sobre um bloco termoelétrico refrigerador, para poder mantê-lo à temperatura ambiente. A absorção da luz de bombeio pelo cristal de 60%. Foi obtida a emissão laser em 1044 nm (centrada em 1043,6 nm). A figura 5.6, mostra a potência de saída do laser em função da potência de bombeio absorvida. Alcançamos uma eficiência de 36% com uma potência de saída excedendo a 103 mW. O valor do limiar do laser é 90 mW.

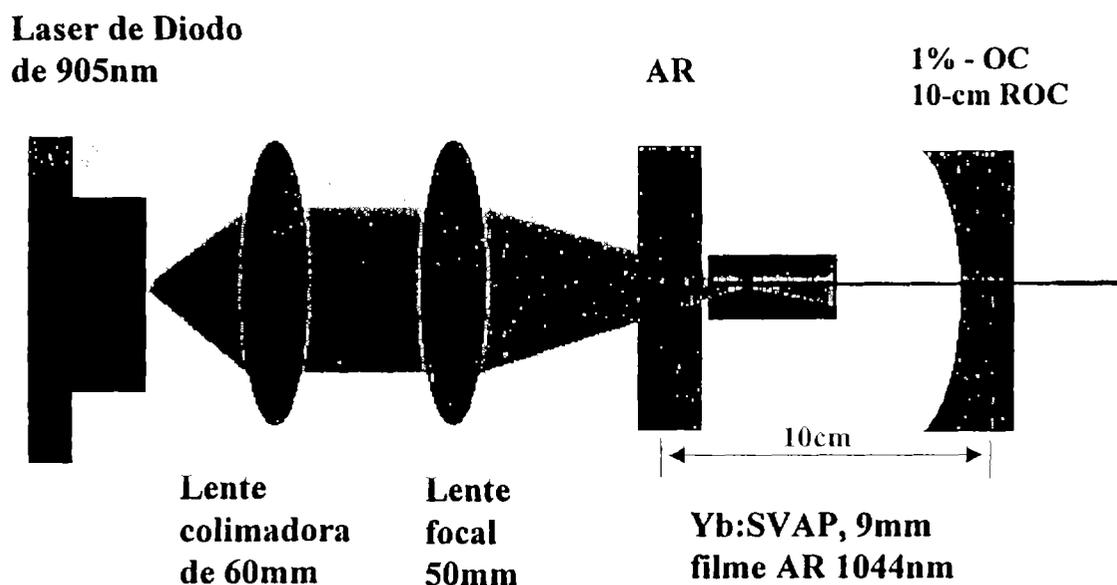


Figura 5.5 Cavidade laser tipo hemisférica linear de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado por laser de diodo. Para os comprimentos de onda 1044 nm e 1120 nm, foi utilizado o respectivo espelho altamente refletor AR e acoplador de saída.

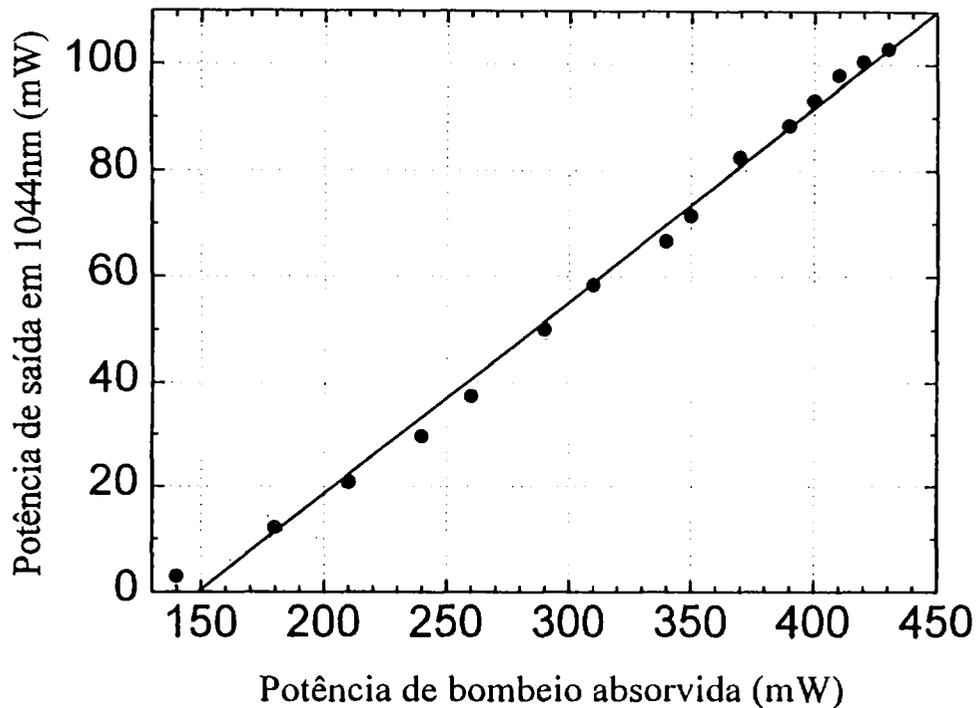


Figura 5.6. Potência de saída do laser em 1044 nm em função da potência de bombeio por um laser de diodo (InGaAs/AlGaAs) em 907 nm, numa amostra de 6%Yb³⁺:SVAP. O slope efficiency alcançado foi 36% com um limiar de laser de 90 mW.

5.3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O LASER EM 1120-nm

Pela primeira vez foi demonstrada a ação laser em 1120 nm. O novo laser em 1120 nm, corresponde a uma emissão alargada centrada em 1117 nm¹⁵, que atua como um sistema laser de quatro níveis. A figura 5.7, mostra a emissão colhida de uma amostra de 6%Yb³⁺:SVAP, com a

utilização de um espectrômetro de fibra ótica ligado a uma câmera CCD (charge coupled device).

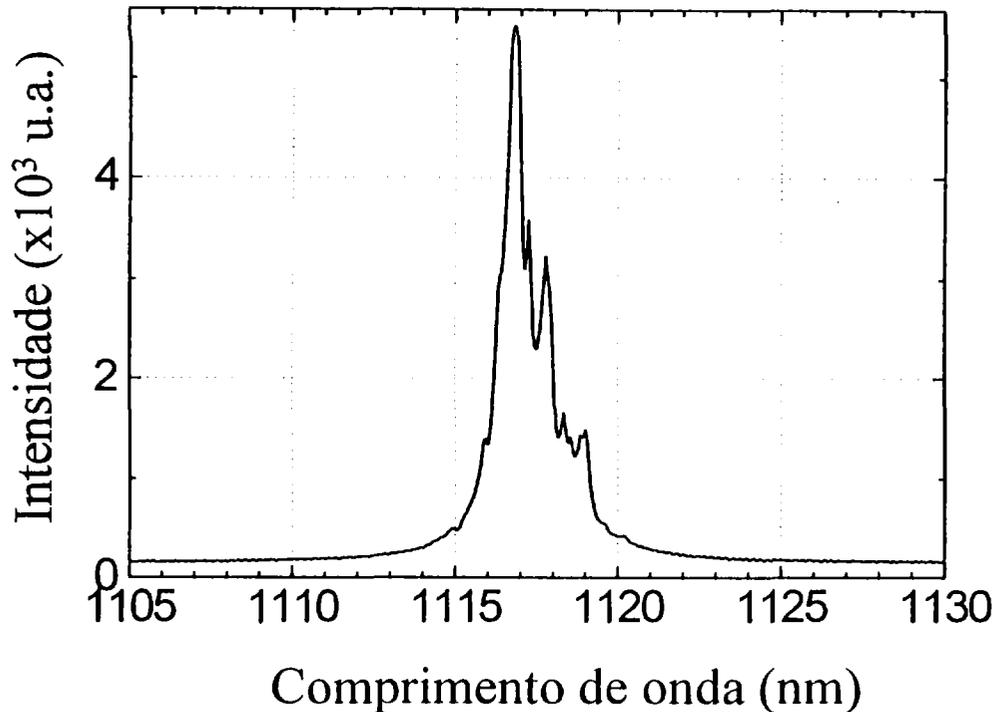


Figura 5.7. Nova emissão laser centrada em 1117 nm de uma amostra de 6%Yb³⁺:SVAP.

Para a emissão laser em 1120 nm, mais de 158 mW de potência de saída foi alcançada, com um slope efficiency de 31% e o valor do limiar do laser é 100 mW. A figura 5.8, mostra a potência de saída do laser em 1120 nm em função da potência de bombeio por um laser de diodo InGaAs/AlGaAs em 907 nm. A amostra laser também foi 6%Yb³⁺:SVAP. São esperados estes maiores valores de potência de saída, para a emissão em 1120 nm, comparada aos valores de

¹⁵ Para facilitar a leitura, a emissão laser centrada em 1043.6 nm é nomeada de emissão laser 1044 nm, e da mesma forma a emissão centrada em 1117 nm, é nomeada de emissão laser 1120 nm.

potência da emissão em 1044 nm, uma vez que, a amostra laser possui um filme anti-refletor com otimização para a emissão em 1120 nm, resultando numa maior transmissão.

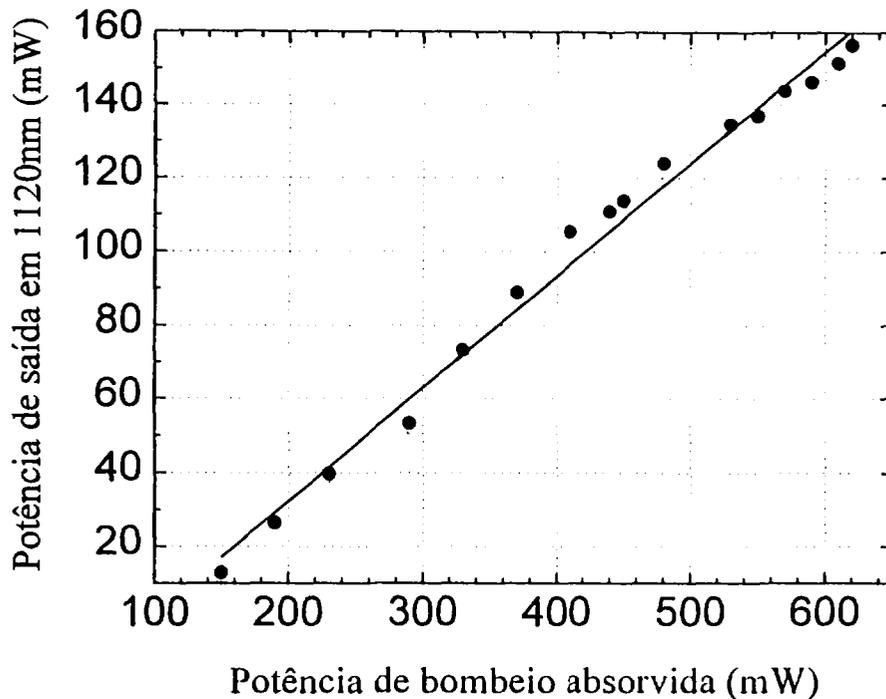


Figura 5.8. Potência de saída do laser em 1120 nm em função da potência de bombeio por um laser de diodo (InGaAs/AlGaAs) em 907 nm, numa amostra de 6%Yb³⁺:SVAP. Um slope efficiency de 31% com um limiar de laser de 100 mW.

5.3.3 PERFIL ESPACIAL DO MODO E ANÁLISES PARA O LASER EM 1120-nm

Um feixe laser pode, de forma geral, ser descrito por um campo de uma coerência parcial. Entretanto, pode-se aplicar as leis gerais de propagação para investigar propriedades de focalização do feixe e definir uma medida para a qualidade do feixe laser. Como mostra a figura 5.9, a focalização de um laser utilizando o produto dos parâmetros do feixe $w\theta$, é equivalente à

geração de uma cintura do laser de pequeno raio w_0 . Numa distância focal z , o raio do feixe $w(z)$ é dado pela lei geral ABCD [5.15]:

$$\langle w(z)^2 \rangle = \langle w_0^2 \rangle \left[1 + \frac{z^2}{\langle z_0^2 \rangle} \right] \quad (5.1)$$

onde os braquetes representa a segunda ordem dos momentos de intensidade. A uma distância de um único intervalo de Rayleigh z_0 da focalização do spot, a área da secção transversal aumenta por um fator 2. O intervalo de Rayleigh e o raio da cintura do laser estão relacionados com o ângulo através da equação:

$$\langle \theta_0^2 \rangle = \frac{\langle w_0^2 \rangle}{\langle z_0^2 \rangle} \quad (5.2)$$

Nós estamos interessados num pequeno tamanho de “spot size” e um intervalo Rayleigh grande. Desta forma, é possível definir a qualidade do feixe laser por [5.15],

$$\frac{w_0^2}{z_0} = w_0 \theta_0 = w \theta = M^2 \frac{\lambda}{\pi} \quad (5.3)$$

Desta forma, uma boa qualidade de feixe corresponderá a um baixo valor do produto $w\theta$, isto é, um baixo valor do fator de propagação M^2 . O mais baixo valor para o fator M^2 é assumido ser igual a 1 para um feixe Gaussiano. Assim, o conhecimento do fator de propagação M^2 , é suficiente para caracterizar a qualidade do feixe do laser. Uma vez obtida a medida do M^2 , a qualidade do feixe é definida independente do tipo de ótica usado para transformação ou focalização do feixe.

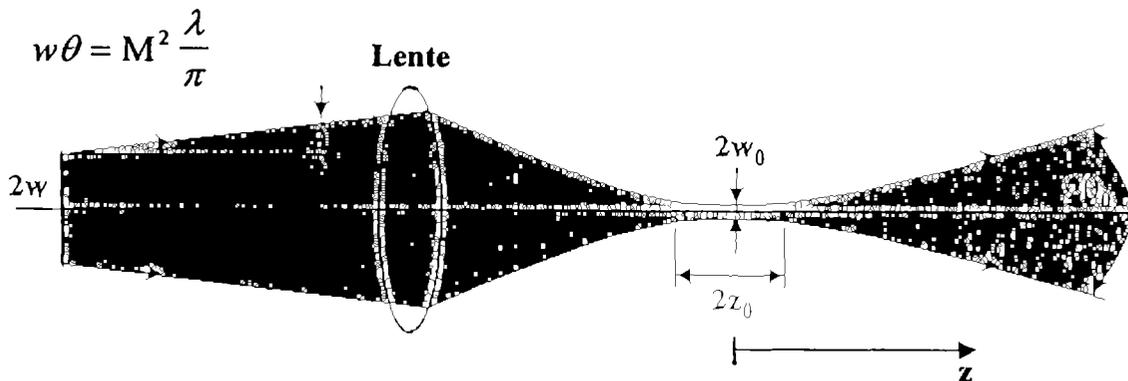


Figura 5.9 Focalização de um feixe laser com o fator de propagação M^2 pela utilização de lente. Uma boa qualidade de feixe, é caracterizada por uma pequena área de secção transversal no plano focal e um grande intervalo de Rayleigh z_0 .

Para realizar a medida de M^2 , utiliza-se uma lente focal para obter uma cintura do laser. Então é medido o diâmetro do feixe d_0 (cintura), e além deste, outros dois diâmetros do feixe num plano simétrico à esquerda e direita da cintura do laser ($d_2 \approx d_1$). O fator de propagação é dado por [5.15],

$$M^2 = \frac{\pi d_0^2}{2\lambda(L_2 - L_1)} \sqrt{d_1^2/d_0^2 - 1} \quad (5.4)$$

Para a obtenção dos parâmetros da equação (5.4), foi utilizado o esquema experimental da figura 5.10, e os diâmetros d_0 , d_1 e d_2 foram medidos pela técnica do movimento do fio da lâmina [5.15]. O fio da lâmina, é movimentado ao longo do feixe laser através do uso de um translador, e mede-se o diâmetro x_1 onde a potência do laser corresponde a 10 % e o diâmetro x_2 onde a potência é 90 % do total. Com isso, o diâmetro total é,

$$d = 1,561|x_1 - x_2| \quad (5.5)$$

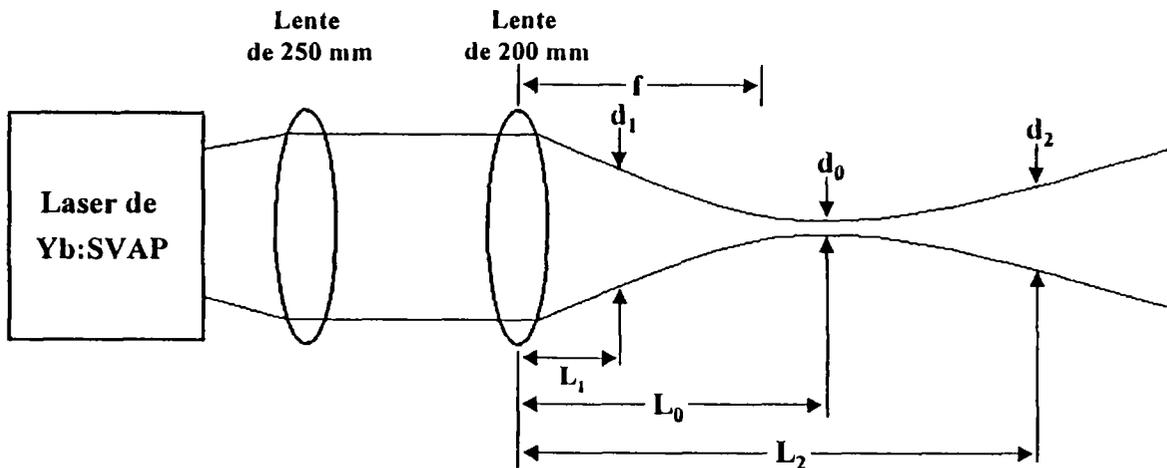


Figura 5.10. Esquema experimental representando as distâncias e os diâmetros medidos para o cálculo do fator de qualidade do feixe, M^2 , do laser em 1120 nm do Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo.

Foi medido um fator de qualidade $M^2 = 4,3$ para o laser em 1120 nm do Yb^{3+} :SVAP. Podemos considerar que o valor do M^2 para o laser de Yb^{3+} :SVAP é alto. O fator M^2 , depende dos parâmetros da cavidade laser, da operação de bombeio e também do meio laser ativo. Neste trabalho, não realizamos uma otimização da qualidade do feixe, pois estivemos concentrados em caracterizar os parâmetros fundamentais do cristal Yb^{3+} :SVAP, na sua primeira ação laser.

Para medir o perfil do laser Yb^{3+} :SVAP, foi utilizado um medidor de perfil de laser da Spirico LBA-100A. O perfil do laser de Yb^{3+} :SVAP, foi medido com sua potência de saída absoluta sem exigências para a qualidade do modo espacial. Foi utilizado uma abertura

intracavidade, para um controle do modo espacial, mas não utilizamos janelas de Brewster para polarizar a saída do laser. O perfil do modo espacial do laser TEM₀₀, é mostrado na figura 5.11.

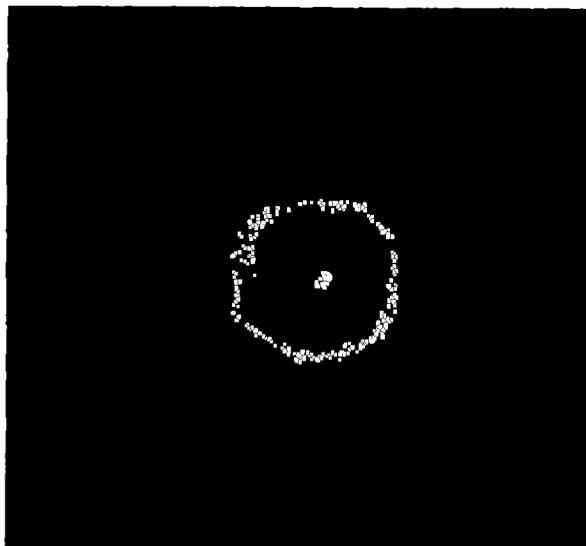


Figura 5.11. Perfil do laser de Yb³⁺:SVAP em 1120 nm.

5.3.4 MEDIDA DO INTERVALO DE SINTONIA DA EMISSÃO LASER EM 1120-nm

Foram realizadas medidas para verificar o intervalo de sintonia da nova emissão laser em 1120 nm. A cavidade laser, mostrada na figura 5.12, foi do tipo hemisférica linear com bombeio longitudinal, similar à descrita na secção 5.3.1. Entretanto, nesta cavidade, mudamos o acoplador de saída para um de 20-cm raio de curvatura, com transmissão de 0,5%. Além disso, a cavidade foi aumentada de 10 cm para o comprimento de 19,5 cm. Os espelhos possuíam uma larga banda de refletividade que cobria completamente toda a região de interesse. Obtivemos o intervalo de

sintonia da emissão laser em 1120 nm, com a inserção de um filtro “single plate birefringent” na cavidade laser. Como mostra a figura 5.13, foi alcançado um intervalo acima de 27 nm de sintonia. Entretanto, houve limitações nas medidas dos comprimentos de onda maiores, devido à utilização de um detector de silício, que de forma drástica perde sua sensibilidade para comprimentos de onda maiores que 1125 nm.

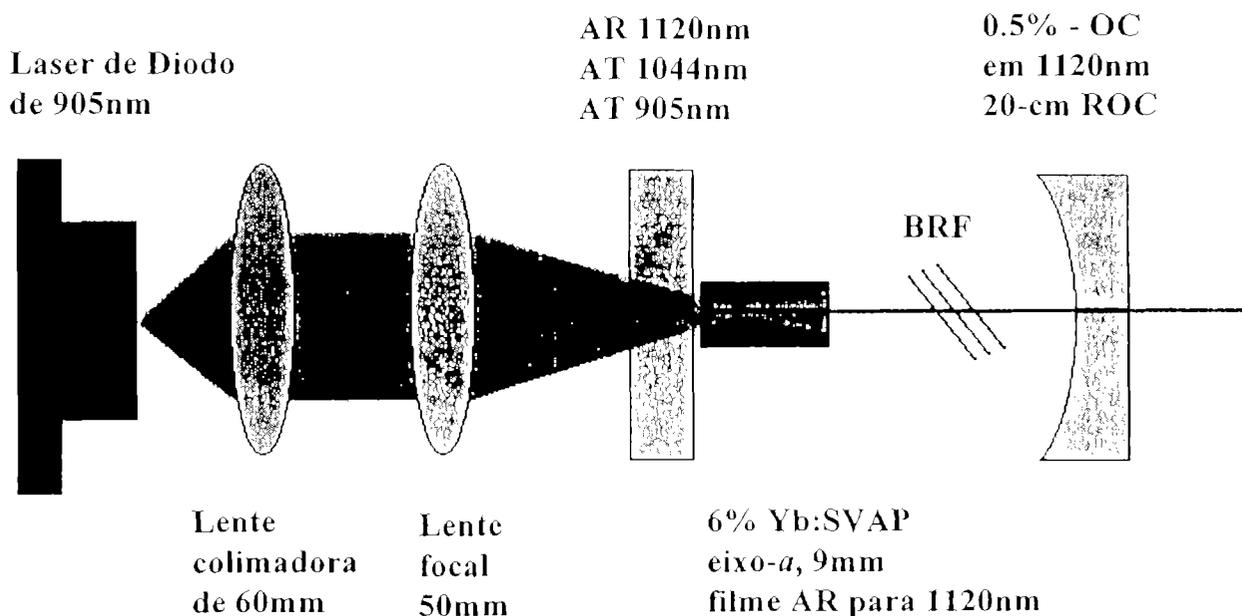


Figura 5.12. Arranjo experimental utilizado para as medidas de sintonia em 1120 nm, com a inserção de um “plate birefringent tuner” na cavidade laser. Distância da cavidade é 19,5 cm. (AR – altamente refletor; AT – altamente transmissor)

Neste trabalho, mostramos que a banda larga de emissão centrada em 1120 nm, também tem a capacidade de sintonizar comprimentos de onda de forma contínua. Diversas aplicações, incluindo sensores remotos e espectroscopia de fluorescência, exigem lasers com agilidade nas

frequências, num número de regiões de comprimentos de onda diferentes. A banda larga de emissão em Yb^{3+} :SVAP, oferece também, a possibilidade de uma sintonia contínua numa região nova de comprimentos de onda, onde não é fácil a obtenção utilizando outros materiais lasers. Além de que, esta banda sintonizável também é importante para aplicações de “modelocking”, com geração de pulsos curtos de aproximadamente de 10^{-5} s, onde o meio laser ativo, deve possuir uma maior largura de banda. O laser de Yb^{3+} :SVAP, oferece mais de 27nm de largura de banda, num meio laser ativo de alta eficiência.

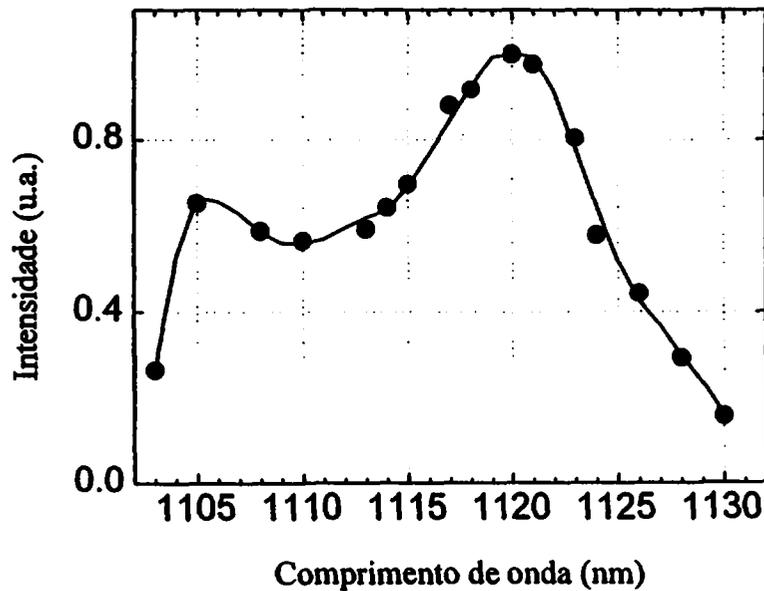


Figura 5.13. Intervalo de sintonia da emissão laser em 1120 nm de Yb^{3+} :SVAP. O laser é sintonizável entre 1103 nm e 1130 nm. Medidas feita com a inserção na cavidade de um “plate birefringent tuner”.

5.4 AÇÃO LASER EM DOIS COMPRIMENTOS DE ONDA SIMULTÂNEAMENTE EM Yb^{3+} :SVAP

Materiais laser dopados com terra rara, possuem sub-níveis Stark split com múltiplas transições permitidas, oferecendo a possibilidade de realizar oscilação em mais de um comprimento de onda. A operação laser em dois comprimentos de onda simultaneamente, no modo pulsado, tem sido reportados em várias matrizes cristalinas dopadas com neodímio, tais como, $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [5.16], $\text{Nd}:\text{LiYF}_4$ [5.17], $\text{Nd}:\text{SFAP}$ [5.18], e também $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [5.19] [5.20] dopado com múltiplos íons. Estes lasers, somente têm operado no modo pulsado e a ação laser de cada linha ocorre em polarizações diferente entre si. A operação laser no modo contínuo, também tem sido demonstrada em cristais com altas concentrações de dopante, como o $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ [5.21], $\text{Nd}:\text{YAlO}_3$ [5.22], e o $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ [5.23], onde uma alta seção de choque de emissão e uma alta inversão de população, foram necessárias para eliminar efeitos de saturação cruzada dos modos adjacentes, pertencentes à mesma transição. Saturação cruzada entre modos de transições diferentes, é aproximadamente 2/3 menor, resultando assim, numa menor competição entre os modos [5.21]. Neste trabalho, nós demonstramos pela primeira vez, a ação laser no modo cw simultaneamente em 1044 nm e 1120 nm, numa mesma polarização no Yb^{3+} :SVAP.

As estruturas cristalinas do tipo apatita, dopadas com Yb^{3+} , estão bem situadas para a ação laser no modo cw em multi-comprimentos de onda simultaneamente. Propriedades laser do Yb^{3+} :SVAP, como o alto valor de eficiência do meio, a alta seção de choque de emissão e o baixo limiar para a ação laser [5.12] [5.24] [5.25], são favoráveis para sistemas lasers compactos de potência média alta, emitindo ou uma linha de emissão estreita em 1044 nm, ou uma banda de emissão sintonizável centrada em 1120 nm, ou ambas simultaneamente. Com a combinação de uma alta seção de choque de emissão e uma alta concentração de dopante, pode-se criar uma

significante inversão de população nos sub-níveis do estado excitado vibracional e do split eletrônico. Desde que, a oscilação dos modos ocorra em diferentes transições do estado excitado, espera-se uma menor competição de modos através da saturação cruzada de uma inversão de população modal. Entretanto, as transições em 1044 nm e 1120 nm, estão caracterizadas como um sistema laser de quasi-quatro níveis e quatro níveis respectivamente. Com isso, efeitos degenerativos de reabsorção do estado fundamental são observados na emissão em 1044 nm, uma vez que o nível terminal do laser encontra-se situado no multiplete do estado fundamental e contém uma fração de população térmica. Apesar da menor seção de choque de emissão em 1120 nm, o sistema de quatro níveis pode operar eficientemente com a vantagem que o meio de ganho pode ser arbitrariamente longo para absorver toda a energia de bombeio e ter uma energia de extração eficiente. Por outro lado, lasers de quasi-quatro níveis, não alcançaram uma inversão de população se o meio de ganho é muito longo. A combinação destes dois processos contidos no mesmo meio laser, oferece vantagens para uma operação com bombeio por laser de diodo, para sistemas de alta eficiência e potência média alta. Multi-comprimentos de onda originados de uma única fonte laser, apresentam a possibilidade de realizar operações de comprimento de onda diferencial e experimentos de bombeio/sonda (pump/probe). Foi demonstrada a operação laser no modo cw em dois comprimentos de onda simultaneamente, no FAP dopado com Yb^{3+} em 981 nm e 1042 nm [5.26]. Entretanto, a linha de emissão laser em 981 nm era de polarização ortogonal à linha de emissão laser em 1042 nm.

A operação laser simultânea em 1044 nm e 1120 nm, foi obtida de um cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{SVAP}$ bombeado longitudinalmente por laser de diodo. Para isto, foi construída uma cavidade laser hemisférica linear, descrita na seção 5.1. O espelho de bombeio possui uma banda larga de alta refletividade, cobrindo as regiões entre 1044 nm e 1120 nm. O acoplador de

saída (nominal 1%) tem um raio de curvatura de 10-cm. Usando um filtro com alta reflexão em 1120 nm e alta transmissão em 1044 nm, foi possível medir a potência de saída das duas linhas de emissão laser individualmente. Numa cavidade não otimizada para a realização deste experimento, obtivemos uma potência de saída de 29,9mW em 1044 nm, e uma potência de 26,5mW para a emissão laser em 1120 nm. Ambas as emissões lasers foram medidas na mesma polarização π , que corresponde à mesma polarização da fonte de bombeio. Perdas adicionais foram resultantes dos filmes anti-refletor e da reflectividade dos espelhos, resultando nos baixos valores de saída do laser. Como mostra a figura 5.14, ação laser em múltiplos comprimentos de onda é possível em meios de ganho alto, como o Yb^{3+} :SVAP, para cw ou operação de pulso longo sem uma significativa redução de ganho.

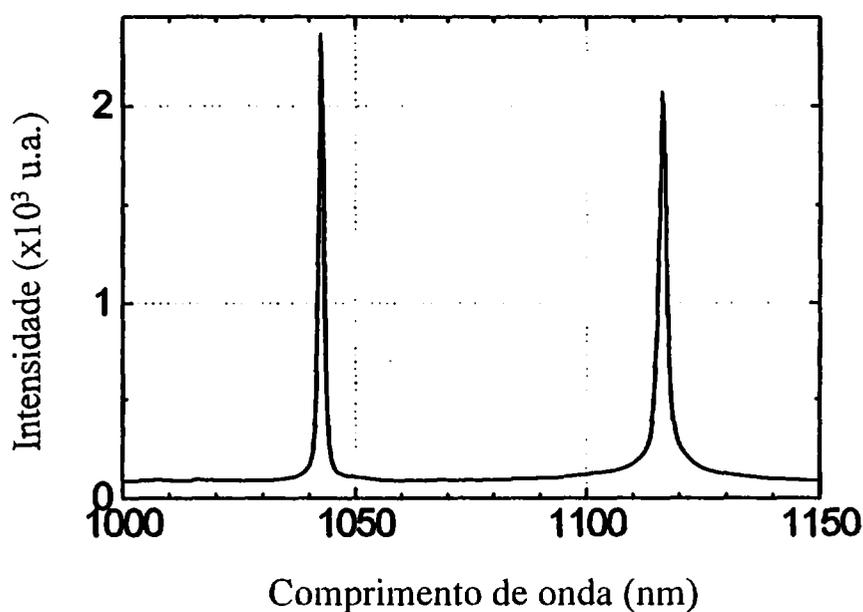


Figura 5.14. Ação laser cw simultânea em 1044 nm e 1120 nm bombeado por laser de diodo em 907 nm, numa amostra de Yb^{3+} :SVAP. As duas emissões tem a ação laser na mesma polarização π , que é a polarização do feixe de bombeio.

Além disso, foram obtidas medidas de sintonia da emissão em 1120 nm, durante a emissão laser em 1044 nm esta em operação laser. Obtivemos uma sintonia de 1113nm até 1120nm, com a inserção de um plate birefringent tuner na cavidade laser. Embora, as perdas na cavidade não tenham sido otimizadas, para um máximo de ação laser simultânea e sintonia, o sistema mostrou a possibilidade de apresentar uma emissão sintonizável (1120nm) e uma linha de referência (1044nm) originadas da mesma fonte laser.

Capítulo 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Desenvolvemos com êxito o laser em 1120 nm do Yb^{3+} :SVAP bombeado por laser de diodo. Para isso, foram obtidos cristais de SVAP altamente dopados com Yb^{3+} e livres de defeitos. Neste cristal, o aumento da concentração de dopante altera de forma drástica a composição química do material, e gera defeitos como coloração preta, morfologia espiral e presença de trincas ao longo do boule, que são característicos da matriz cristalina SVAP. Ainda no processo de crescimento, devemos considerar também, fatores como a forte dependência do eixo cristalográfico e a sensibilidade à presença de oxigênio, para o sucesso na produção do cristal. Devida à alta concentração de Yb^{3+} nos cristais, observamos no espectro de absorção e de emissão, a ocupação dos dois sítios, com diferente simetrias, existente na estrutura do SVAP. Entretanto, as medidas de tempo de vida luminescente, não indicaram uma forte influência nos resultados espectroscópicos, resultando numa única curva de decaimento exponencial. Observamos que, mesmo com o sítio (I) ocupado pelo íon Yb^{3+} , não ocorreu uma influência na performance laser do cristal.

O cristal Yb^{3+} :SVAP é conhecido pelo seu alto “splitting” do campo cristalino. Neste trabalho, determinamos os níveis de energia do Yb^{3+} no SVAP e classificamos a maioria dos níveis vibracionais presentes no estado fundamental, utilizando dados da literatura. Nas medidas de emissão dos cristais puros de SVAP, notamos a presença de uma banda de emissão centrada

em 1163 nm. Somente podemos afirmar que essa emissão, está associada à matriz cristalina do SVAP e não ao dopante Yb^{3+} .

Obtivemos a ação laser com sucesso em 1044 nm e pela primeira vez em 1120 nm, num sistema bombeado por laser de diodo. O cristal Yb^{3+} :SVAP, tem a capacidade de gerar um laser de quasi-quatro níveis em 1044 nm com um alto slope efficiency de 36% e um laser de quatro níveis em 1120 nm, onde o nível laser inferior desta transição, é o mais afastado sub-nível Stark do estado fundamental. Esta nova transição laser em 1120 nm, gerando um intervalo de sintonia contínua de 27 nm com um slope efficiency de 31%. Concluimos então este trabalho com um resultado muito interessante, onde mostramos pela primeira vez, a ação laser contínua simultânea em 1044 nm e 1120 nm, apresentando um intervalo de sintonia contínua na transição 1120 nm, durante a ação laser simultânea em 1044 nm. Materiais de alto ganho como o Yb^{3+} :SVAP, possuem sub-níveis Stark split com múltiplas transições permitidas, oferecendo a possibilidade de realizar uma oscilação em mais de um comprimento de onda simultaneamente. Assim, com o crescimento de cristais altamente dopados, obtivemos novos comprimentos de onda laser, que podem ser utilizados para aplicações como sensor remoto, que sempre estão exigindo lasers sintonizáveis em novos comprimentos de onda.

Lasers sintonizáveis e mode-locked baseados no íon Yb^{3+} , estão se tornando cada vez mais comuns em aplicações para microusinagem. Assim, materiais de alto ganho e sintonizáveis como o caso do Yb^{3+} :SVAP, se tornam atrativos, para uma futura operação laser mode-locked. Além disso, com a geração do quarto harmônico da região sintonizável do Yb^{3+} :SVAP, obteremos um intervalo no ultra-violeta de 275 nm a 285 nm. Esta região do UV, é de interesse para a detecção de armas químicas e/ou biológicas. Fonte laser geradora de multi-comprimentos

de onda, é interessante para realizar operações de comprimento de onda diferencial (LIDAR) e experimentos de bombeio-sonda (pump/probe).

Como uma continuidade no desenvolvimento da operação laser simultânea em 1044nm e 1120nm, pode-se realizar uma otimização da cavidade laser, medindo o ganho separadamente para cada comprimento de onda e na ação laser simultânea.. Aprofundar as investigações na emissão em 1163 nm para uma possível ação laser. Por outro lado, pode ser realizar cálculo do ganho e outras características laser, para uma maior caracterização da nova emissão laser em 1120nm. Para um aumento da eficiência do laser em 1120nm, pode-se realizar um bombeio com um laser de diodo em 986 nm, reduzindo o deslocamento Stokes.

REFERÊNCIAS

Capítulo 1

- [1.1] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. F. Krupke, B. H. T. Chai, and G. Loutts, *Advanced Solid State Lasers, OSA Proceedings Series 20*, Tso Yee Fan and Bruce H. T. Chai (eds.), Optical Society of America (1994).
- [1.2] S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. DeLoach, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electronics* **30** (1), 170 (1994).
- [1.3] C. D. Marshall, L. K. Smith, R. J. Beach, M. A. Emanuel, K. I. Schaffers, J. Skidmore, S. A. Payne, and B. H. T. Chai. *IEEE J. Quantum Electronics* **32** (4), 650 (1996).
- [1.4] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai, and G. Loutts. *J. Appl. Phys.* **76** (1), 497 (1994).
- [1.5] G. B. Loutts, C. Bonner, C. Meegoda, H. Ries, M. A. Noginov, N. Noginova, M. Curley, P. Venkateswarlu, A. Rapaport and M. Bass. *Appl. Phys. Lett.* **71** (3), 21 (1997).

Capítulo 2

- [2.1] D. McConnell. *Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization and Geologic and Biologic Occurrences*. Springer - Verlag, New York, NY (1973).
- [2.2] S. St. Náray-Szabó. *Z. Kristallogr.* **5**, 387 (1930).
- [2.3] P. E. Mackie and R. A. Young. *J. Appl Cryst.* **6**, 26 (1973).
- [2.4] L. Bragg, G. F. Claringbull, and W. H. Taylor. *Crystal Structures of Minerals*, Cornell University Press, New York, NY (1965).
- [2.5] P. D. Johnson. *J. Electrochem. Soc.* **108** (2), 159 (1961).
- [2.6] R. Mazelky, R. C. Ohlmann and K. Steinbruegge. *J. Electrochem. Soc.* **115** (1), 68 (1968).
- [2.7] R. H. Hopkins and W. E. Kramer. *J. Electrochem. Soc.* **116** (5), 637 (1969).
- [2.8] R. C. Ohlmann, K. B. Steinbruegge, and R. Mazelsky. *Applied Optics* **7** (5), 905 (1968).
- [2.9] S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. DeLoach, W. L. Kway, J. B. Tassano and W. F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.* **30** (1), 170 (1994).

- [2.10] C. D. Marshall, L. K. Smith, R. J. Beach, M. A. Emanuel, K. I. Schaffers, J. Skidmore, S. A. Payne, and B. H. T. Chai. *IEEE J. Quantum Electronics* **32** (4), 650 (1996).
- [2.11] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai, and G. Loutts. *J. Appl. Phys.* **76** (1), 497 (1994).
- [2.12] L. D. DeLoach, S. A. Payne, B. H. T. Chai and G. Loutts. *Appl. Phys. Lett.* **65** (10), 1208 (1994).
- [2.13] G. B. Loutts, C. Bonner, C. Meegoda, H. Ries, M. A. Noginov, N. Noginova, M. Curley, P. Venkateswarlu, A. Rapaport and M. Bass. *Appl. Phys. Lett.* **71** (3), 303 (1997).
- [2.14] L. D. DeLoach, S. A. Payne, W. L. Kway, J. B. Tassano, S. N. Dixit, and W. F. Krupke. *J. Luminescence* **62**, 85 (1994).
- [2.15] L. H. Brixner. *J. Solid State Chemistry* **1**, 185 (1970).
- [2.16] R. E. Peale, P. L. Summers, H. Weidner, B. H. T. Chai, and C. A. Morrison. *J. Appl. Phys.* **77** (1), 270 (1995).
- [2.17] R. E. Peale, H. Weidner, W. A. McClintic, and B. H. T. Chai, *Advanced Solid State Lasers, OSA Proceedings Series 24*, Bruce H. T. Chai and Stephen A. Payne (eds.), Optical Society of America (1995).
- [2.18] B. H. T. Chai. "Optical Crystals" in *Handbook of Laser Science and Technology V*, ed. by M. J. Weber, CRC Press, Boca Raton, Florida (1995).
- [2.19] R. H. Hopkins, D. H. Damon, P. Piotrowski, M. S. Walter and J. H. Uphoff. *J. Appl. Phys.* **42**, 272 (1971).
- [2.20] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*, Springer-Verlag, New York, 3rd ed. (1992).
- [2.21] T. M. Pollak, W. F. Wing, R. J. Grasso and E. P. Chicklis. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-18** (2), 159 (1982).
- [2.22] S. E. Storowski. "Glass Lasers" in *Handbook of Laser Science and Technology I*, ed. by M. J. Weber, CRC Press, Boca Raton, Florida (1982).
- [2.23] W. S. Martin and J. P. Chernoh. *United State Patent*, n^o **3.633.126** (1972).
- [2.24] N. Boling, A. J. Glass and A. Owyong. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-14** (8), 601 (1978).
- [2.25] W. F. Krupke. *Lawrence Livermore National Laboratory Internal Report*, n^o **UCRL-53571** (1984).

- [2.26] T. J. Kane, J. M. Eggleston and R.L. Byer. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-21** (8), 1195 (1985).
- [2.27] J. M. Eggleston, T. J. Kane, K. Kuhn, J. Unternahrer and R.L. Byer. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-20** (3), 289 (1984).
- [2.28] B. H. T. Chai. *OPN Optics & Photonics News* **10** (1), 31. OSA (1999)
- [2.29] R. A. Laudise. *The Growth of Single Crystals*, Prentice-Hall, New Jersey (1970).
- [2.30] S. Erdei, B. Jin, F. W. Anger, A. S. Bhaha, B. Keszei, J. Vandlik, and A. Suveges. *J. Appl. Phys.* **79**, 2834 (1996).
- [2.31] B. D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. 2nd ed. Addison-Wesley, New York (1978).
- [2.32] Rigaku Corporation. *Instruction Manual for 2 Theta-Theta Wide Angle Goniometer CN 2182D7*. #3 Electronics Avenue, Danvers, MA. 01923 (1988).
- [2.33] PDF - *Power Diffraction File. Inorganic Phases 2*. International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA (1996).

Capítulo 3

- [3.1] L. D. DeLoach, S. A. Payne, W. L. Kway, J. B. Tassano, S. N. Dixit, W. F. Krupke. *J. Luminescence* **62**, 85 (1994).
- [3.2] B. G. Wybourne. *Spectroscopy Properties of the Rare-Earths*, Wiley, New York (1965).
- [3.3] G. J. Quarles, L. Esterowitz, G. Rosenblatt, R. Uhrin and R. Belt. *OSA Proc. Advanced Solid State Laser Conference* **13**, 306 ed. Lloyd L. Chase and Albert A. Pinto, Santa Fe (1992).
- [3.4] P. P. Sorokin and M. J. Stevenson. *Phy. Rev. Lett.* **5**, 557 (1960).
- [3.5] S. Hufner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York (1978).
- [3.6] L. M. Falicov. *Group Theory and Its Physical Applications*, University of Chicago Press, Chicago (1989).
- [3.7] B Henderson and G. F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed. (1989).
- [3.8] L. A Riseberg and M. J. Weber. *Progress in Optics* **14**, 91. ed. E. Wolf, North-Holland, Amsterdam (1976).

- [3.9] M. Wagner. *Optical Properties of Ions in Crystals*. ed. H. M. Crosswhite and H. W. Moos, Interscience, New York (1967).
- [3.10] B.H. Bransden and C. J. Joachain. *Physics of Atoms and Molecules*, Longman Scientific & Technical, London (1983).
- [3.11] B. H. Bransden and C. J. Joachain. *Introduction to Quantum Mechanics*. Ed. John Wiley & Sons, New York (1989).
- [3.12] R. C. Powell. *Physics of Solid-State Laser Materials*, Springer-Verlag, New York (1998).
- [3.13] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, and W. F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.* **29** (4), 1179 (1993).
- [3.14] S. A. Payne, L. K. Smith, L. D. DeLoach, W. L. Kway, J. B. Tassano, and W. F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.* **30** (1), 170 (1994).
- [3.15] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai and G. Loutts. *J. Appl. Phys.* **76** (1), 497 (1994).
- [3.16] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. F. Krupke, B. H. T. Chai and G. Loutts. *Advance Solid-State Lasers*. eds. Tso Yee Fan and Bruce H. T. Chai. **20**, 95 (1994).
- [3.17] H. Weidner and R. E. Peale. *Appl. Optics* **35** (16), 2849 (1996).
- [3.18] P. E. Mackie and R. A. Young. *J. Appl. Cryst.* **6**, 26 (1973).
- [3.19] J. L. Ouweltjes “General aspects of luminescence and phosphors” em *Modern Materials*, **V. 5**. Academic Press, New York (1965).
- [3.20] S. A. Payne, L. L. Chase, H. W. Newkirk, L. K. Smith and W. F. Krupke. *IEEE J. Quantum Electron.* **24** (11), 2243 (1988).
- [3.21] C. D. Marshall, L. K. Smith, R. J. Beach, M. A. Emanuel, K. I. Schaffers, J. Skidmore, S. A. Payne, and B. H. T. Chai. *IEEE J. Quantum Electronics* **32** (4), 650 (1996).
- [3.22] E. J. Baram and P. J. Aymonino. *Zeit. Anorg. Allg. Chem.* **390**, 77 (1972).
- [3.23] W. T. Silfvast. *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, New York (1996).
- [3.24] M. Stalder, M. Bass and B. H. T. Chai. *J. Opt. Soc. Am.* **B9**, 2271 (1992).
- [3.25] J. T. Verdeyen. *Laser Electronics*. 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey (1995).
- [3.26] W. Koechner. *Solid-State Laser engineering*. 3rd ed. Springer-Verlag, New York (1992).
- [3.27] Perkin-Elmer Model 330 Spectrophotometer. *Operating Procedures Manual*.

Capítulo 4

- [4.1] A. A. Kaminskii. *Crystalline Laser*, CRC Press, Boca Raton, Florida. (1996).
- [4.2] A. A. Kaminskii. *Laser Crystals*, Springer-Verlag, New York, 2nd ed. (1990).
- [4.3] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*, Springer-Verlag, New York, 3rd ed. (1992)
- [4.4] O. Svelvo. *Principles of Lasers*, Plenum Press, New York, 3rd ed. (1989).
- [4.5] J. W. Fleming. "Optical Glasses" in *Handbook of Laser Science and Technology V*, ed. by M. J. Weber, CRC Press, Boca Raton, Florida (1995).
- [4.6] D. Findlay and R. A. Clay. *Phys. Lett.* **20** (3), 277 (1966).
- [4.7] T. Y. Fan and R. L. Byer. *Opt. Lett.* **12**, 809 (1987).
- [4.8] T. Y. Fan, G. Huber, R. L. Byer and P. Mitzscherlich. *Opt. Lett.* **12**, 678 (1987).
- [4.9] L. Esterowitz. *Opt. Eng.* **29**, 676, (1990).
- [4.10] H. Hemmati. *Opt. Lett.* **14**, 435 (1989).
- [4.11] P. J. M. Suni and S. W. Henderson. *Opt. Lett.* **16**, 817 (1991).
- [4.12] P. Lacovara, H. Choi, C. A. Wang, R. L. Aggarwal and T. Y. Fan. *Opt. Lett.* **16**, 1089 (1991).
- [4.13] T. Y. Fan and R. L. Byer. *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-23**, 605 (1987).
- [4.14] W. F. Krupke and L. L. Chase. *Opt. Quantum. Electron.* **22**, S1 (1990).
- [4.15] R. J. Beach. *IEEE J. Quantum. Electron.* **31** (9), 1606 (1995).
- [4.16] T. Y. Fan. *IEEE J. Quantum. Electron.* **28** (12), 2692 (1992).
- [4.17] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*, Springer-Verlag, New York, 4rd ed. (1996).
- [4.18] D. L. Sipes. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 74 (1985).
- [4.19] J. Berger, D. F. Welch, W. Streifer, D. R. Scifres, N. J. Hoffman, J. J. Smith, and D. Radecki. *Opt. Lett.* **13**, 306 (1988).
- [4.20] T. Y. Fan, A. Sanchez, and W. E. DeFeo. *Opt. Lett* **14**, 1057 (1989).
- [4.21] A. Chin. *Private Communication*. Polaroid Laser Diode Manufacturing and Development Group. Norwood, MA. (1999).
- [4.22] Polaroid. *Guide of New Products*. Laser Diode Manufacturing & Development (1999).

Capítulo 5

- [5.1] T. Taira, J. Saikawa, T. Kobayashi, and R. l. Byer. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3**, 100 (1997).

- [5.2] U. Brauch, A. Giesen, M. Karzewski, Chr. Stewen, and A. Voss. *Opt. Lett.* **20**, 713 (1995).
- [5.3] P. Lacovara, H. K. Choi, C. A. Wang, R. L. Aggarwal, and T. Y. Fan. *Opt. Lett.* **16**, 1089 (1991).
- [5.4] C. Bibeau, R. Beach, C. Ebbers, M. Emanuel, and J. Skidmore, *Advanced Solid State Lasers, OSA Proceedings Series 10*, C. R. Pollock and W. R. Bosenberg (eds.), Optical Society of America (1997).
- [5.5] H. W. Bruesselbach, D. S. Sumida, R. A. Reeder, and R. W. Byren. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **3**, 105 (1997).
- [5.6] C. D. Marshall, L. K. Smith, R. J. Beach, M. A. Emanuel, K. I. Schaffers, J. Skidmore, S. A. Payne, and B. H. T. Chai. *IEEE J. Quantum Electronics* **32** (4), 650 (1996).
- [5.7] K. I. Schaffers, L. D. DeLoach, and S. A. Payne. *IEEE J. Quantum Electron.* **32**, 741 (1996).
- [5.8] D. A. Hammons, J. M. Eichenholz, Q. Ye, B.H. T. Chai, L. Shah, R. E. Peale, M. Richardson and H. Qiu. *Opt. Commun.* **156**, 327 (1998).
- [5.9] R. Koch, W. A. Clarkson, D. C. Hanna, S. Jiang, M. J. Myers, D. Rhonehouse, S. J. Hamlin, U. Griebner, H. Schönngel. *Opt. Commun.* **134**, 175 (1997).
- [5.10] T. Y. Fan, S. Klunk and G. Henein. *Opt. Lett.* **18**, 423 (1993).
- [5.11] T. F. Fan. *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 1457 (1993).
- [5.12] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith and E. T. Al. *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 1179 (1993).
- [5.13] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai, and G. Loutts. *J. Appl. Phys.* **76** (1), 497 (1994).
- [5.14] Polaroid. Guide of New Products. Laser Diode Manufacturing & Development (1999).
- [5.15] N. Hodgson and H. Weber. *Optical Resonators*, Springer-Verlag, New York (1997).
- [5.16] C. B. Bethea. *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-9**, 254 (1973).
- [5.17] W. Vollmar, M. G. Knights, G. A. Rines, J. C. McCarthy and E. P. Chicklis. *Tech. Dig. CLEO*, 188 (1983).
- [5.18] X. X. Zhang, M. Bass, B. H. T. Chai, P. J. Johnson and J. C. Oles. *J. Appl. Phys.* **80** (3), 1280 (1996).

- [5.19] W. Q. Shi, R. Kurtz, J. Machan, M. Bass, M. Birnbaum and M. Kokta. *Appl. Phys. Lett.* **51** (16), 1218 (1987).
- [5.20] J. Machan, R. Kurtz, M. Bass, M. Birnbaum and M. Kokta. *Appl. Phys. Lett.* **51** (17), 1313 (1987).
- [5.21] K. Otsuka, R. Kawai, Y. Asakawa, P. Mendel and E. A. Viktorov. *Opt. Lett.* **23** (3), 201 (1998).
- [5.22] H-Y. Shen, R. R. Zeng, Y-P. Zhou, G. F. Yu, C-H. Huang, Z-D. Zeng, W. J. Zhang and Q. J. Ye. *IEEE J. Quantum Electron.* **27** (10), 2315 (1991).
- [5.23] Z. P. Cai, H. Y. Xu and G. Stéphan. *Opt. Comm.* **135**, 295 (1997).
- [5.24] L. D. DeLoach, S. A. Payne, W. L. Kway, J. B. Tassano, S. N. Dixit and W. F. Krupke. *J. Lumin.* **62**, 85 (1994).
- [5.25] S. A. Payne, L. D. DeLoach, L. K. Smith, W. L. Kway, J. B. Tassano, W. F. Krupke, B. H. T. Chai and G. Loutts. *J. Appl. Phys.* **76** (1), 497 (1994).
- [5.26] P. Li-Kam-Wa, X. X. Zhang, G. Loutts, B. H. T. Chai, A. Miller and S. A. Payne. *Tech. Dig. CLEO*, 490 (1996).