

## DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MEIOS LASER ATIVOS

IPEN - CNEN / SP

Spero P. Morato , Laercio Gomes , Izilda M. Ranieri ,  
Marly B. de Camargo , Martha M.F. Vieira , Wagner de  
Rossi , Gesse E.C. Nogueira , Diva Glasser , Lilia  
C. Courrol , Sonia L. Baldochi , Nilson D. Vieira Jr. e  
Marcos Duarte

*Esse projeto visa a construção de um protótipo de laser de Ho ou de Er ( 3+ ) no cristal de  $YLiF_4$  , operando na região da absorção da água ( 2 à 3  $\mu m$  ) em regime pulsado para aplicações em medicina . A otimização do laser dependerá dos avanços obtidos tanto no crescimento dos cristais como aqueles obtidos na espectroscopia óptica convencional e a resolvida no tempo .*

### Introdução

O advento dos lasers trouxe novas perspectivas para a espectroscopia óptica linear e não linear , principalmente pelas suas características de alta intensidade em faixas espectrais estreitas . Além disso , os lasers têm , atualmente , aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas , desde aplicações industriais em mecânica fina e metalurgia de alta precisão , telecomunicações por fibras ópticas com alta taxa de repetição , até aplicações médicas e militares . Dentre os lasers mais consolidados até o momento encontram-se o laser de  $CO_2$  , o laser de Nd:YAG , o laser de He-Ne e os lasers de semicondutores . Dentre os lasers mais importantes destaca-se o laser de Nd:YAG como sendo de extrema simplicidade e robustez , operando na região do infravermelho próximo e podendo operar no regime contínuo ou pulsado , com alta potência . Seu bombeamento é simples , feito por lâmpadas de gases nobres , compactas , de fácil reposição .

As dificuldades em se obter o cristal de YAG são a temperatura de fusão , que é de 1970 °C e a baixíssima taxa de crescimento . Para substituir o YAG surgiram vários outros candidatos e um , particular , ao qual o grupo tem se dedicado , e que se tornou competitivo com os lasers de YAG , é o cristal de  $LiYF_4$  ( YLF ) . Nesse cristal , o íon de terra rara entra na valência ( 3+ ) , substitucionalmente ao íon de Ytrio . Além disso , esse cristal aceita níveis de dopagem altos Ho ( até 10 % ) e Er , Tm ( até 100 % ) . É mais fácil de se crescer ( temperatura de fusão de 850 °C ) , sendo que sua taxa de crescimento é uma ordem de magnitude mais alta que do YAG .

Atualmente o nosso grupo detém a tecnologia do crescimento de alguns fluoretos (  $LiF$  e o  $YLF$  ) , sendo que já obtivemos vários monocristais de Nd:YLF , com concentração de aproximadamente 1% , ideal para a operação de lasers contínuos .

O objetivo fundamental deste projeto é o crescimento de cristais de YLF com outras terras raras ( Ho, Er, Tm, Pr ) , uma vez que o crescimento de cristais de Nd:YLF já foi consolidado , para o desenvolvimento de novos protótipos lasers emissores no infravermelho , estendendo a região espectral de alcance até 2,94  $\mu m$  . Os cristais são crescidos de maneira sistemática , visando a obtenção de várias concentrações e codopagens , para posterior caracterização e determinação das suas propriedades ópticas . Esses cristais dopados já produziram lasers amplamente reportados na literatura . As metas do projeto estão relacionadas a seguir :

\* síntese e crescimento de cristais de YLF dopados com ( para espectroscopia ) :

- 1) Erblio ( várias concentrações )
- 2) Holmio ( várias concentrações )
- 3) Túlio ( várias concentrações )
- 4) Hólmio codopado com Tm ( 10 % )
- 5) Holmio codopado com Nd ( 2 % )
- 6) Holmio codopado com Tm e Er

\* síntese e crescimento de cristais para a confecção de bastões laser ( Ho, Tm, Er: YLF )

\* caracterização físico - química e espectroscopia

\* obtenção de ação laser : Ho: YLF em 2,06  $\mu m$

\* otimização da operação laser

### Laboratórios Envolvidos

\*Crescimento de Cristais: infraestrutura já implementada para a síntese e o crescimento de amostras monocristalinas de YLF . A dificuldade atual desse sistema , está no controle fino dos parâmetros de crescimento devido as dimensões do forno . Essa dificuldade será solucionada com a aquisição de um forno comercial de custo aproximado de U\$ 200,000.00 , que permitira o crescimento de cristais grandes para a confecção de bastões laser de até 120 mm de comprimento . As etapas do processo de crescimento são :

- 1) hidrofluorinação
- 2) síntese
- 3) purificação com HF ( refino por zona )
- 4) crescimento por czochralski

\*Espectroscopia Óptica de Absorção e Emissão Luminosa : estudos sobre os efeitos de concentração e de temperatura .

"Quenching" de luminescência e processos de transferência de energia.

\*Espectroscopia Fotoacústica : determinação da eficiência quântica absoluta de luminescência.

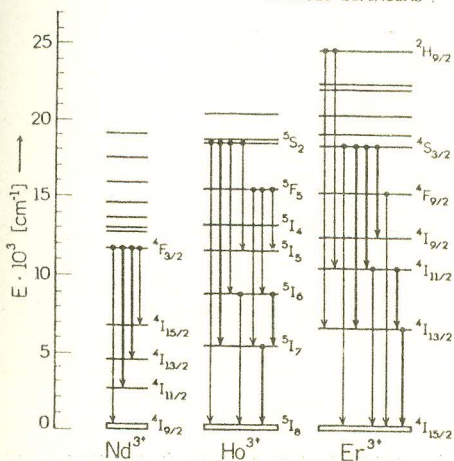
\*Testes de Ação Laser e Construção de Protótipos : infraestrutura já implementada para a produção de bastões laser de Nd:YLF, cavidades laser e protótipos bombeados por lâmpadas à 300 K. São os seguintes protótipos já construídos : 1) Nd:YLF com  $E_s = 400$  mJ e  $120 \mu s$ ; Nd:YAG com  $E_s = 600$  mJ e  $120 \mu s$ ; para aplicação em cirurgias oftálmicas e telémetros. 2) Nd:Vidro com  $E_s = 37$  J e  $0,1$  à  $0,6$  ms para processamento de materiais. 3) Nd:Vidro com  $E_s = 20$  J e  $1$  à  $4$  ms para tratamento térmico e furação. 4) Laser CW de Nd:YAG com  $100$  W multimodo ou  $12$  W TEMOO para aplicação em corte, solda e pesquisa.

\*Laboratório de Filmes Finos : produção de filmes finos para a confecção dos elementos ópticos das cavidades ressonantes.

Propriedades Ópticas dos Ions de Ho, Er e Nd (3+)

A figura 1 mostra o esquema de níveis de energia dos ions de Nd, Ho e Er (3+), respectivamente, para uma comparação das diferenças apresentadas quanto as ramificações das luminescências, quando se vai do ion de Nd para os ions de Ho e de Er. As flechas representam as transições radiativas destes ions. As flechas em destaque, representam as transições laser ativas. É evidente que no caso do ion de Nd as duas transições laser ativas possuem maior eficiência quando comparada com os dois outros ions, pois este possui apenas um nível fluorescente com pequena ramificação da luminescência total. Já no caso do Ho e do Er, observamos uma maior ramificação da luminescência total sendo verificado a

ESQUEMA DE NÍVEIS DE ENERGIA E AS EMISSÕES LUMINOSAS :



TRANSIÇÕES LASER ATIVAS E CARACTERÍSTICAS NO YLF :

\* NEODÍMIO : ( REGIME PULSADO )

1047 ( POLARIZADO ) , 1053 MICRONS

ENERGIA DE LIMIAR 10 J , EFICIENCIA 1 %

\* HOLMIO CODOPADO COM TULIO E ERBIO : ( REGIME PULSADO )

0,75 , 2,06 ( ENERGIA DE LIMIAR 60 J ) , 2,94 MICRONS

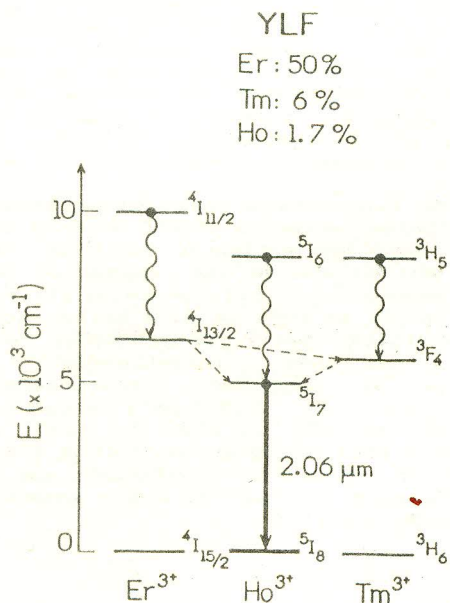
\* ERBIO : ( REGIME PULSADO )

0,85 , 1,23 , 1,73 , 2,74 MICRONS

presença de quatro níveis fluorescentes para o Ho e cinco níveis fluorescentes para o caso do Er. Isso implica num aumento da energia de limiar para estes dois ions com relação ao Nd. Exemplo : A energia de limiar do Nd:YLF é de  $10$  J para a ação laser em  $1,053 \mu m$ ; no caso de Ho:Tm:Er:YLF observa-se uma energia de limiar de aproximadamente  $60$  J para a ação laser pulsada em  $2,060 \mu m$ .

Necessidade de Sensitização do Meio Laser Ativo de Ho:YLF

Observamos experimentalmente que ocorrem limites de dopagem no cristal de YLF com ions de Nd, Ho e Er. Esses limites são os seguintes : até  $3\%$  ( Nd ), até  $10\%$  ( Ho ) e  $100\%$  no caso de Er. Observamos também, dos estudos espectroscópicos realizados com as amostras crescidas, que as concentrações ideais para as emissões provenientes do segundo e do primeiro estados excitados estão na faixa de  $30$  à  $40\%$ . Assim as emissões favorecidas nessas concentrações seriam :  $2060$  e  $2940$  nm do Ho ;  $1600$  e  $2740$  nm do Er. Porém, no caso do Ho, não podemos introduzi-lo na rede cristalina, em concentrações acima de  $10\%$ . Além disso, a transição laser ativa de interesse desse ion ( Ho ), é uma transição para o estado fundamental que possui um "splitting" de  $315$   $cm^{-1}$  na rede do YLF, constituindo-se num sistema de tres níveis à  $300$  K. Isso faz com que a transição apresente uma energia de limiar altíssima e praticamente impossível de operar à temperatura ambiente. Para resolver esse problema e conseguir inverter a população do primeiro estado excitado, com relação ao estado fundamental, é necessário a introdução de outros ions de terras raras em concentrações muito maiores que funcionem como sensitizadores. Nesse caso específico, normalmente introduz-se  $50\%$  de Er e  $6\%$  de Tm para uma concentração de Holmio da ordem de  $1,7\%$ . Assim os ions de Er e de Tm, presentes na rede em concentrações maiores, absorvem parte da energia de excitação da lâmpada de bombeio e transferem eficientemente para os ions de Ho possibilitando a inversão de população pretendida. Esses processos de transferência de energia do Er e do Tm ( 3+ ) dos primeiros estados excitados  $4I_{13/2}$  e do  $3F_4$  do Er e do Tm respectivamente, para o nível  $5I_7$  do Ho, são apresentados na figura 2.



## Resultados

Quatro tipos de estudos foram realizados.

1) Efeito de temperatura nas transições eletrônicas  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  do Er e  $^5I_8 + ^5G_6$  do Ho no YLF em concentrações da ordem de 1,4 % (ion isolado).

As intensidades de oscilador dessas transições foram medidas no intervalo de temperaturas de 10 a 300 K, apresentando um comportamento anômalo com a variação da temperatura. Sua intensidade aumenta com o aumento da temperatura até aproximadamente 200 K permanecendo constante acima desta até 300 K. Esse comportamento foi atribuído à uma possível transferência de carga do íon de terra rara para a vizinhança de fluors a baixas temperaturas (10 K) e reduzida termicamente com o crescimento de T.

2) Análise quantitativa da luminescência dos cristais de YLF dopados com Ho (1,7 e 100 %) e Er (1,42 e 39,5 %) em função da temperatura (10 a 300 K). Nesse tipo de estudo mediram-se as contribuições de cada canal luminescente no intervalo de 0,4 a 3  $\mu\text{m}$ , corrigindo-se os sinais integrados pela "responsivities" dos detectores calibrados, pela transmissão dos filtros utilizados e ângulos sólidos. Assim os sinais luminescentes integrados foram convertidos em potências e transformados em números de fótons por segundo. Mediram-se também os "branching ratios" de luminescência para cada cristal. Observou-se, por exemplo, no caso do Er (1,42 %) que 44,4 % da luminescência total vai para o canal em 847 nm, 20,3 % para o canal em 977 nm, 17,8 % para o canal em 548 nm e 15,1 % para o canal com  $\lambda > 1050$  nm (mid-IR), à 300 K. No caso do Er (39,5 %), nessa temperatura, verificou-se que 76 % da luminescência total vai para o canal com  $\lambda > 1050$  nm, 20,6 % para o canal em 994 nm e 3,4 % para os demais canais. A mesma tendência é observada no caso do Ho; um aumento da contribuição percentual dos canais luminescentes no mid-IR com o aumento da concentração do ativador. Porém observamos que a luminescência total do íon decresce em altas concentrações do ativador nos cristais utilizados. Observa-se um forte "quenching" da luminescência total destes íons, em altas concentrações, onde ocorrem os processos de transferência de energia de excitação entre íons de mesma espécie. O "quenching" é de 167 vezes no caso do Er e de 250 vezes no caso do Ho. Esse "quenching" da luminescência total foi atribuído a um processo de transferência de energia dos níveis excitados (primeiro e segundo) destes íons para as moléculas  $\text{Mg}^{++}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CH}^-$  e  $\text{CHO}^-$ , presentes na rede cristalina em alguns ppm.

3) Efeito de concentração nas intensidades dos canais luminescentes no mid-IR do Er e do Ho (3+), para uma excitação contínua com luz branca proveniente de uma lâmpada de Xe de 300 W. Nesse caso, utilizou-se um filtro do IR com cut-off em 1000 nm para evitar que a luz de excitação desse contribuições nos canais luminescentes investigados. Observaram-se as seguintes concentrações ideais; no caso do Er: 1,5 % para os canais luminescentes em 855, 1105, 1235 e 1718 nm; 30 % para os canais em 1619 e 2741 nm. No caso do íon de Ho, constatamos que o canal em 2064 nm é favorecido com o aumento da concentração até 10 %.

## Conclusões

1) O meio laser ativo Ho:YLF tendo o íon de Ho como ativador, operando à temperatura ambiente e sintonizado no canal luminescente centrado em 2060 nm, somente funcionará quando houver a presença de íons sensibilizadores em altas concentrações que por sua vez irão absorver parte da energia de excitação de bombeio transferindo eficientemente a excitação para o primeiro estado excitado de Ho. Para o Ho:YLF, a melhor combinação é a utilização de 50 % de Er e 6 % de Tm.

2) Tanto no caso do Ho como no caso do Er no YLF, a performance da ação laser destes íons no mid-IR (1,5 a 3  $\mu\text{m}$ ) será bastante prejudicada, na presença de altas concentrações do íon ativador, devido a um eficiente processo de transferência de energia dos níveis excitados (primeiro e segundo) para certas impurezas moleculares presentes na rede cristalina introduzidas durante o crescimento dos cristais.

3) Foram determinadas as concentrações ideais para várias transições laser ativas tanto do Ho como do Er no YLF.

## Summary

The goal of this project is to develop one of the TR<sup>3+</sup>: YLF (Ho, Er, Tm, Pr) laser mediums to build a solid state laser prototype emitting in the middle infrared region between 1.3 to 3  $\mu\text{m}$ . The most probable system to be developed would be the Ho: Tm: Er: YLF emitting in 2.06  $\mu\text{m}$ , pumped by flash lamp for medical applications. Apoio FINEP