

# SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE TAXA DESCRITAS PARA MATRIZES DOPADAS COM YB PARA VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA E REGIME DE OPERAÇÃO LASER

Emerson Andrade dos Santos\*, Lilia Coronato Courrol\*\*

\*Bolsista Fapesp de IC do curso de Mecânica de Precisão

\*\* Dra. Pelo CLA/IPEN, Profa. Plena da FATEC-SP

e-mail: lcourrol@gmail.com

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o comportamento da população do nível metaestável do itérbio,  $^2F_{5/2}$ , que gera emissão em infravermelho próximo e que tem aplicações importantes na indústria. As matrizes investigadas são ZBLAN, LF e HMO dopadas com 0.5 mol% de Yb, e são feitas comparações com outras matrizes já conhecidas na literatura com mesma dopagem. O estudo é feito através da descrição das equações de taxa do nível que gera a emissão de interesse. Para isso aplicamos modelos teóricos considerando o estado estacionário e avaliamos a população obtida levando-se em conta os parâmetros espectroscópicos de cada matriz, assim são verificadas as melhores características que permitam uma emissão eficiente em certos regimes de operação laser.

## 1. Introdução

Nas últimas décadas, o íon de  $Yb^{3+}$  tem ganhado destaque como íon ativo de lasers de estado sólido. Como o esquema de níveis do  $Yb^{3+}$  apresenta apenas dois níveis de energia, o estado fundamental  $^2F_{7/2}$  e o estado excitado  $^2F_{5/2}$ , os efeitos de conversão ascendente que poderiam gerar perdas, não ocorrem [1]. Isso permite lasers de alta eficiência. A falta de níveis intermediários e a ampla separação entre esses níveis reduzem o decaimento não-radiativo. Em contrapartida, as bandas de emissão e absorção do itérbio são muito próximas o que diminui a eficiência da emissão laser. Então deve-se considerar a matriz, o regime de operação laser e os parâmetros espectroscópicos para a obtenção de um bom meio laser ativo. Os lasers de itérbio têm ganhado destaque na indústria com a geração de lasers de alta potência em pulsos ultracurtos com duração de femtosegundos, ideais para a obtenção de furos ou cortes de alta precisão; como sensitizador para transferência de energia para outro íon por conversão ascendente; e por possuírem emissão laser  $\sim 1.1\mu m$ , apresentam interesse tecnológico em indústrias de microeletrônica [1, 12].

Através da caracterização de materiais dopados com íons de terras-raras, por espectroscopia óptica, obtenção dos parâmetros espectroscópicos e a solução das equações de taxa dos sistemas, é possível verificar a viabilização de tais materiais como meios lasers ativos. Os sistemas propostos neste estudo são matrizes vítreas de fluoretos e

óxidos de metais pesados e o cristal de YAG dopadas com íons de terras raras de Itérbio.

O objetivo deste trabalho é descrever as equações de taxa dos níveis metaestáveis, no que diz respeito à caracterização desses materiais em certos regimes de operação laser, tendo em vista a população no nível excitado e os parâmetros espectroscópicos de cada matriz. Neste trabalho aplicamos modelos teóricos com dados existentes da literatura e desenvolvemos modelos computacionais através de simulações numéricas a fim de avaliar os materiais estudados.

## 2. Procedimento Experimental

A tabela 1 a seguir mostra as matrizes utilizadas no estudo, as respectivas concentrações de itérbio (0.5 mol%),  $N_{yb}$ , e as características de cada uma delas dopadas considerando-se o bombeamento em  $\cong 980nm$  [2].

As amostras foram cortadas e polidas com bom paralelismo e espessuras da ordem de 2 a 3 mm. As medidas de absorção óptica foram feitas no Centro de Laser e Aplicações do IPEN, na região 200-2500nm, usando um espectrofotômetro um Cary da Varian 17 D a temperatura ambiente.

A fluorescência foi imediatamente medida após a excitação das amostras com um laser de diodo em 965nm com seção transversal de excitação elíptica. As emissões das amostras foram analisadas com um monocromador de 0,5m (Spex) e um detector de silício. O sinal foi amplificado por um lock-in EG&G 7220 e processado por um computador. Os erros relativos nas medidas de emissão estão estimados para ser  $< 10\%$ .

Em medidas de tempo de decaimento as amostras foram excitadas por um laser pulsado de 4 nm e 10 Hz OPO da Oportek bombeado pelo segundo harmônico de um Nd:YAG. Utilizou-se um detector InSb e um filtro de banda passante e um osciloscópio para captação dos sinais. Os erros estimados nestas medidas foi inferior a 5%.

## 3. Equações de Taxa e Parâmetros Espectroscópicos

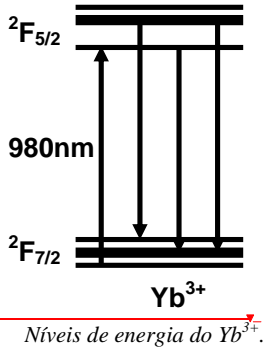
A partir dos níveis de energia do  $Yb^{3+}$  (mostrado a seguir) é possível descrever a equação de taxa que rege a população do nível excitado [6].

Excluído: ¶



Matriz	Fórmula	Índice de Refração (n)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	N <sub>Yb</sub> (ions/cm <sup>3</sup> )	Ref.
ZBLAN	ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> -NaF- AlF <sub>3</sub>	1.498	5.50	0.86x10 <sup>20</sup>	[2, 3, 6]
LF	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-PbF <sub>2</sub>	2.200	6.90	1.15x10 <sup>20</sup>	[4, 8]
HMO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.520	7.00	0.64x10 <sup>20</sup>	[5]
YTG	TeO <sub>2</sub> -ZnO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.025	-	6.43x10 <sup>20</sup>	[9]
QX	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O- BaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.535	2.81	0.90x10 <sup>20</sup>	[8, 10]
PNK	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O	1.769	-	2.59x10 <sup>20</sup>	[7]
NT	TeO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O-Li <sub>2</sub> O	2.090	5.50	0.42x10 <sup>20</sup>	[8]
YAG	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	1.815	4.56	8.97x10 <sup>20</sup>	[8, 11, 12]

Tabela 1: Características das matrizes estudadas e concentração de Yb<sup>3+</sup>.



A emissão de interesse corresponde ao nível <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> e sua dinâmica de interação com o nível fundamental é dada pela equação de taxa a seguir:

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{01} I_p n_0 - \frac{n_1}{\tau_1} \quad (1)$$

$$N_{Yb} = n_0 + n_1$$

onde  $\sigma_{01}$  é a secção de choque,  $I_p$  a intensidade de bombeamento,  $N_{Yb}$  a população total de íons de itérbio,  $n_0$  a população do nível fundamental,  $n_1$  a população do nível excitado, e  $\tau_1$  o tempo de vida. A solução das equações é a mesma nas três matrizes, pois o íon é o mesmo, porém os parâmetros espectroscópicos de cada matriz vítrea diferem.

Considerando o estado estacionário, isto é, quando desprezamos as perdas na cavidade laser, então o sistema de equações anteriores é obedecido quando:

$$\frac{dn_1}{dt} = 0 \quad (2)$$

Nestas condições temos como solução analítica para a população do nível metaestável a seguinte equação (onde podemos verificar a

variação da população  $n_1$  em relação ao bombeamento laser  $I_p$ ):

$$n_1 = \frac{I_p N_{Yb} \sigma_{01}}{I_p \sigma_{01} + \frac{1}{\tau_1}} \quad (3)$$

Os valores dos parâmetros espectroscópicos  $\sigma_{01}$  e  $\tau_1$ , bem como os dados referentes à obtenção laser, são obtidos da literatura conforme tabela 2.

Para todas as matrizes (exceto LF e HMO) são feitos os cálculos da fluência de saturação ( $U_{sat}$ ) [8], através da seguinte fórmula:

$$U_{sat} = \frac{h\nu_0}{\sigma_{abs}(\lambda_0) + \sigma_{em}(\lambda_0)} \quad (4)$$

onde  $h$  é a constante de Plank,  $\nu_0$  a frequência ( $\nu_0 = c/\lambda_0$ ),  $\sigma_{em}(\lambda_0)$  a secção de choque de emissão e  $\sigma_{abs}(\lambda_0)$  a secção de choque de absorção no comprimento de onda de extração laser. Para efetuar o cálculo da fluência de saturação ( $U_{sat}$ ) é necessário fazermos a combinação das seguintes equações:

$$\sigma_{abs}(\lambda_0) = \frac{\beta_{min} \sigma_{em}(\lambda_0)}{1 - \beta_{min}}$$

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda_p \tau \sigma_{abs}(\lambda_p)} \quad (5)$$

$$\beta_{min} = \frac{I_{min}}{I_{sat}}$$

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_0)}{\sigma_{em}(\lambda_0) + \sigma_{abs}(\lambda_0)}$$

onde  $I_{sat}$  é a intensidade saturação,  $\beta_{min}$  é definido como a fração mínima de íons de Yb que devem ser excitados para haja um ganho extraído com a absorção do estado fundamental em  $\lambda_0$ ,  $I_{min}$  é a intensidade mínima de bombeamento para

Excluído: ¶

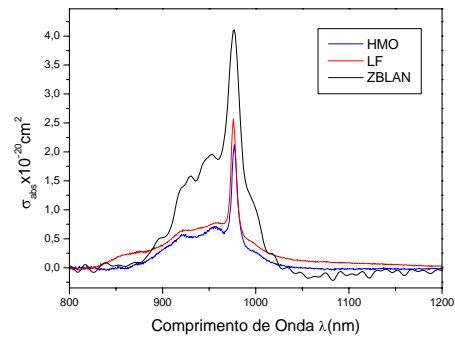
Excluído: ¶

extração do comprimento de onda,  $\lambda_p$  é o comprimento de onda

de pico,  $\tau$  é o tempo de vida e  $\sigma_{abs(\lambda,p)}$  é a secção de choque de absorção no comprimento de onda de pico.

#### 4. Resultados e Discussão

As curvas de secções de choque de absorção e emissão do  $Yb^{3+}$  nas três amostras estudadas (ZBLAN, LF e HMO) são apresentadas na figura 1 e na figura 2.



**Figura 1: Espectro de Secção de Choque de absorção das amostras ZBLAN, LF e HMO todas dopadas com 0.5mol% de  $Yb^{3+}$**

Excluído: ¶

Transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$	$\tau$ (ms)	$\sigma_{abs}$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\sigma_{em}$ ( $10^{-20} \text{cm}^2$ )	$\lambda_{em}$ (nm)	$I_{min}$ (kW/cm <sup>2</sup> )	$U_{sat}$ (J/cm <sup>2</sup> )	Ref.
ZBLAN	1.81	1.16	0.46	$\cong 1001$	1.12	38.94*	[7]
LF	0.81	2.56	1.07	$\cong 1022$	1.69	16.20	[5, 8]
HMO	0.40	2.20	0.75	$\cong 1012$	3.40	22.60	[5, 8, 9]
YTG	0.90	1.64	2.35	$\cong 1024$	0.81	7.78*	[8]
QX	2.00	0.50	0.70	$\cong 1018$	1.80	25.44*	[8]
PNK	2.00	0.68	1.08	$\cong 1012$	1.29	16.63*	[8]
NT	0.59	4.09	1.10	$\cong 1028$	1.62	14.20*	[8]
YAG	0.95	0.80	2.00	$\cong 1029$	1.53	9.11*	[8]

Tabela 2: Parâmetros espectroscópicos (\*valores calculados).

Excluído: ¶

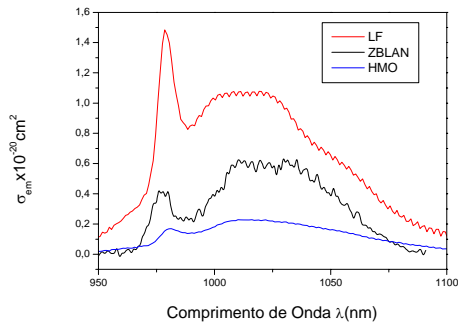


Figura 2: Espectro de Seção de Choque de emissão das amostras ZBLAN, LF e HMO todas dopadas com 0,5mo% de  $Yb^{3+}$ .

Podemos fazer uma comparação com outros vidros como Fosfatos (QX e PNK) e teluretos (YTG e NT) obtidos na literatura através da observação da tabela 2. O LF tem  $I_{min}$  semelhante ao vidro NT, tempo de vida comparável ao Yb:YTG (a Tellurite laser glass) e ao cristal YAG, e seção de choque de emissão parecida com o Yb:PNK (a Phosphate laser glass). Comparado ao ZBLAN e HMO a matriz vítrea LF apresenta as maiores seções de choque de absorção e emissão, conforme visto na tabela 2 e observados nos gráficos da figura 1 e figura 2.

O HMO possui tempo de vida curto quando comparado a todas as outras matrizes e a maior intensidade mínima de bombeamento ( $I_{min}$ ).

Já o ZBLAN possui um tempo de vida comparável as matrizes QX e PNK, e a menor seção de choque de emissão dentre todas.

Variando a taxa de bombeamento pode-se obter graficamente o valor para o qual ocorre saturação da população para cada matriz vítrea.

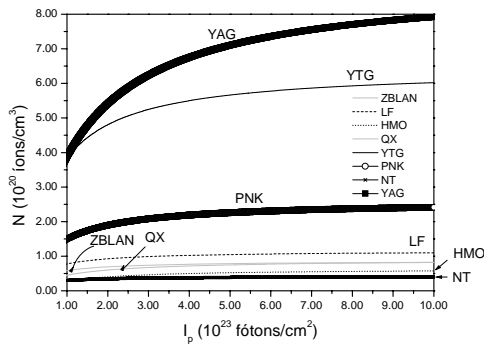


Figura 3: População do nível metaestável versus Intensidade de bombeamento para cada matriz estudada.

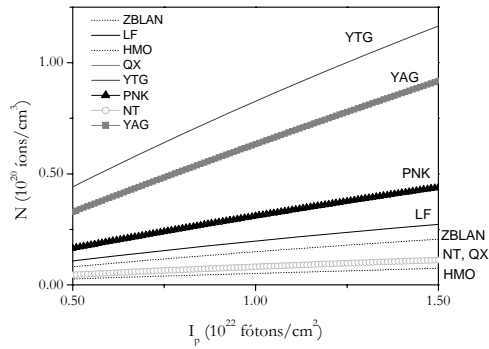


Figura 4: População do nível metaestável versus Intensidade de bombeamento considerando bombeamento até  $\sim 10^{22}$  fótons/cm<sup>2</sup>.

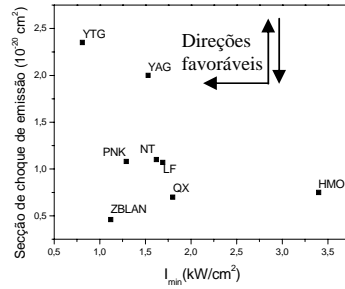


Figura 5: Seção de choque de emissão ( $\sigma_{em}$ ) versus intensidade de bombeamento mínimo ( $I_{min}$ ).

Não se verifica população somente em  $^2F_{5/2}$ , pois ao mesmo tempo em que temos o bombeamento dos íons para o nível metaestável ocorre também a depopulação desse através de emissões espontâneas e estimuladas. Através da figura 3 é verificado que em todas as matrizes estudadas o nível  $^2F_{5/2}$  é populado, a partir de uma intensidade de bombeamento que promove sua saturação.

Considerando a simulação em que a intensidade de bombeamento ( $\sim 10^{22}$  fótons/cm<sup>2</sup>) que um laser de diodo de alta potência fornece e de cintura igual a  $600 \times 120 \mu m^2$ , temos os seguintes resultados da população  $N$  ( $N=n_1$ ) do nível metaestável dados pela tabela 3.

Matriz	$N_{Yb}$ (íons/cm <sup>3</sup> )	$N$ (íons/cm <sup>3</sup> )	$N/N_{Yb}$
ZBLAN	$0.86 \times 10^{20}$	$\sim 0.20 \times 10^{20}$	23%
LF	$1.15 \times 10^{20}$	$\sim 0.30 \times 10^{20}$	26%
HMO	$0.64 \times 10^{20}$	$\sim 0.09 \times 10^{20}$	14%
NT	$0.42 \times 10^{20}$	$\sim 0.08 \times 10^{20}$	19%
QX	$0.90 \times 10^{20}$	$\sim 0.08 \times 10^{20}$	9%
YTG	$6.43 \times 10^{20}$	$\sim 0.83 \times 10^{20}$	13%
PNK	$2.59 \times 10^{20}$	$\sim 0.31 \times 10^{20}$	12%
YAG	$8.97 \times 10^{20}$	$\sim 0.63 \times 10^{20}$	7%

Tabela 3: Resultados obtidos considerando bombeamento  $\sim 10^{22}$  fótons/cm<sup>2</sup>.

Os resultados obtidos (tabela 3) indicam que as matrizes ZBLAN e LF apresentam maior população no nível excitado, quando comparados aos outros vidros e mesmo ao cristal YAG, e a porcentagem de população obtida para cada matriz no nível metaestável é dada pela relação  $N/N_{yb}$ . Esses resultados mostram que para as mesmas condições de bombeamento as matrizes YAG e QX possuem a menor população. Apesar de termos, de acordo com a figura 4, maiores populações no nível excitado para as matrizes YTG, YAG e PNK quando fazemos a relação  $N/N_{yb}$  é verificado que essas não possuem as maiores populações no nível superior. Isso pode ser explicado pelo fato de usarmos uma mesma concentração (0,5mol%) para todas as matrizes e para cada uma delas a existência de diferentes elementos constituintes.

Ainda de acordo com o figura 4 é observado que as matrizes NT e QX possuem o mesmo tipo de curva, isso porque enquanto a primeira possui um baixo tempo de vida e uma alta secção de choque de absorção, a segunda possui valores contrários da primeira e essas duas matrizes denotam valores muito próximos de secção de choque de emissão, então cada valor para os parâmetros dessas matrizes acaba se compensando juntamente com a concentração de cada uma delas.

O maior valor do tempo de vida permite uma maior inversão de população (para um mesmo nível de bombeamento) e a menor secção de choque de emissão leva a valores menores para a taxa de decaimento por emissão óptica estimulada (fótons/s) e o maior valor da secção de choque de absorção conduz a valores maiores para a taxa de absorção dos íons para o nível metaestável. Assim, o meio ativo tem mais energia armazenada (população invertida) durante a ação laser. Em regimes transientes, como o de *bombeamento pulsado* ou o regime de *chaveamento-Q* (*Q-switched*), por exemplo, esta maior energia armazenada pode ser convertida em pulsos ópticos mais intensos, isso é verificado pelo figura 5, onde o ZBLAN responde melhor a esses regimes. Por outro lado, se a intenção é a de ter um regime de bombeamento em *regime* (*CW*) a matriz deve possuir uma alta secção de choque de emissão, é o que ocorre com o YTG. Ainda de acordo com a figura 5, as melhores matrizes e as direções favoráveis quanto a utilização do regime de bombeamento são indicadas por setas.

Outros parâmetros a serem levados em conta é o  $I_{min}$  e o  $U_{sat}$ . O primeiro descreve a intensidade de mínima potência incidente absorvida que é requerida para se alcançar o comprimento de onda de extração ( $\lambda_0$ ), e de acordo com os valores obtidos da literatura e conforme figura 5, a matriz de HMO é a que possui o valor mais alto para esse quesito, logo essa necessita de uma intensidade mínima maior para se extrair o comprimento de onda de emissão quando comparado com as outras matrizes. O segundo é a fluência de saturação e determina a taxa com a qual a energia óptica armazenada é transformada em emissão espontânea, conforme

cálculo anterior e de acordo com a literatura (tabela 2) o ZBLAN é a matriz que apresenta o maior valor, sendo que quanto maior esse valor maior a energia armazenada que é emitida espontaneamente. Já o YTG possui o menor valor para esse parâmetro ( $U_{sat}$ ) que aliado à alta secção de choque de emissão se caracteriza como uma boa matriz para ser utilizada em bombeamento contínuo (CW).

## 5. Conclusão

Foi feita a descrição das equações de taxa para as amostras elencadas neste trabalho que teve como objetivo principal indicar as melhores matrizes para a emissão considerada bem como o seu regime de operação laser.

A partir das propriedades espectroscópicas e resultados obtidos, a matriz ZBLAN apresentou as melhores condições para operação em regimes pulsados, pois possui o maior valor para a fluência de saturação ( $U_{sat}$ ), menor secção de choque de emissão e uma das maiores populações alocadas no nível metaestável, quando comparados às outras matrizes. Já o YTG por possuir como propriedade espectroscópica a maior secção de choque de emissão e a menor fluência de saturação responde melhor a regimes em bombeamento contínuo.

Convém dizer que para que o estudo teórico seja efetuado na prática são necessárias matrizes que tenham propriedades mecânicas e físicas adequadas para suportar as condições de bombeamento laser.

## 6. Referências

- [1] L. D. da Vila, L. Gomes, L. V. G. Tarelho, S. J. L. Ribeiro, Y. Messadeq, J. App. Phys. 93(2002)3871.
- [2] P. Goldner, M. Mortier, J. Non-Cryst. Sol. 284(2001)249-254.
- [3] Z. Meng, K. Nagamatsu, M. Higashihata, Y. Nakata, T. Okada, Y. Kubota, N. Nishimura, T. Teshima, S. Buddhudu, J. Luminescence 106(2004)187-194.
- [4] Luciana R. P. Kassab, Lilia C. Courrol, Niklaus U. Wetter, Laércio gomes, Vera L. R. Salvador, Alessandro s. Morais, J. Alloys Comp. 344(2002)264-267.
- [5] L. R. P. Kassab, L. C. Courrol, A. S. Morais, C. M. S. P. Mendes, S. H. Tatumi, N. U. Wetter, L. Gomes, V. L. R. Salvador, J. Non-Cryst. Sol. 304(2002)233-237
- [6] Z. Suling, H. Yanbing, S. Li, Xun Xurong, J. Alloy Comp. 311(2000)57-59.
- [7] Xuelu Zou, Hisayoshi Toratani, Phys. Rev. B 52(1995)15889.
- [8] L. C. Courrol, L. R. P. Kassab, A. S. morais, C. M. S. Mendes, L. Gomes, N. U. Wetter, N. D. Vieira Jr., F. C. Cassajes, Y. Messaddeq, S. J.

- L. Ribeiro, J. Luminescence 102-103(2003)106-111.
- [9] Chun Jiang, Fuxi Gan, Junzhou Zhang, Peizhen Deng, Guosong Huang, Material Letters 41(1999)209-214.
- [10] Shixum Dai, Aakira Sugiyama, Lili Hu, Zhuping Liu, Guosong Huang, Zhonghong Jiang, J. Non-Cryst. Solids 311(2002)138-144.
- [11] Volver Peters, Tese de doutorado "Growth and Spectroscopy of Ytterbium-doped Sesquioxides", Universidade de Hamburg, Alemanha, 2001.
- [12] A. Brenier, G. Boulon, J. Alloys and Compounds 323-324(2001)210-213.

#### | Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Vidros e Datação e ao Instituto de Química da Unesp Araraquara pelas amostras vítreas, ao Laboratório de crescimento de cristais do IPEN pelos cristais e à FAPESP pela assistência e fomento à pesquisa pela concessão da bolsa de iniciação científica concedida, conforme processo 03/13614-5.

