

BR8818777  
INIS-BR -- 1266

**DESENVOLVIMENTO DE UM LASER DE CENTROS DE COR-  
CENTROS F<sub>2</sub> EM LiF**

**Paulo Toshio Udo**

**Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para o-  
btenção do Grau de "Mestre  
na Área de Concentração em:  
Tecnologia Nuclear Básica."**

**Orientador: Dr. Spero Penha Morato**

**S.215.2  
1d**

**SÃO PAULO  
1986**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a

Dr. SPERO PENHA MORATO pela amizade, orientação e estímulo na realização deste trabalho;

Dr. NILSON DIAS VIEIRA Jr, Msc. IZILDA MÁRCIA RANIERI, Msc. WAGNER de ROSSI e Dr. LAÉRCIO GOMES pelos estímulos, constantes apoios, proveitosas discussões e amizade sempre presentes;

Ao IPEN, pela concessão da bolsa de mestrado;

A FUEM, pelas facilidades concedidas para a conclusão deste trabalho;

Dr. LEONARDO GUDIN, Msc. VERA L. R. SALVADOR e Eng. CLAUDIO SZULAK pela irradiação das amostras;

Msc. NELSON B. de LIMA pelas medidas com raios-x;

Msc. OSCAR V. BUSTILHOS pelas análises de espectrometria de massa;

Msc. SUSY F. SABATO pelas análises de espectrometria de fluorescência atômica semi-quantitativa;

A MIRIAM GONÇALVES pelo crescimento dos cristais;

Ao ENÉIAS R. OLIVEIRA pela confecção dos desenhos;

A todas as pessoas do ME- IPEN pela amizade, contribuição e encorajamento sempre presentes.

Aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

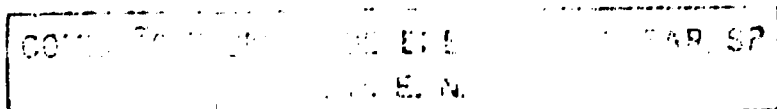
PAULO TOSHIO UDO

COMITÊ NACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA - CNEN  
I. P. E. N.

## RESUMO

Foi desenvolvido um laser de centros  $F_2$  em matrizes de LiF que opera à temperatura ambiente de modo pulsado, bombeado por um sistema constituído por um laser de corante por sua vez bombeado por um laser de nitrogênio. Todo o sistema, exceto o laser bombeador, foi desenvolvido em nossos laboratórios.

Neste trabalho fêz-se estudos sobre a formação de centros de cor utilizando-se três tipos distintos de irradiação. Também, fêz-se estudos da estabilidade dos centros  $F_2$  em função da temperatura e da ação da radiação emitida por uma lâmpada de xenônio de 1000 W. O meio laser ativo utilizado foi obtido em forma de lâminas de cristais de LiF puros ou impurificados com magnésio, orientados segundo a direção  $\langle 100 \rangle$  e irradiados com raios-x, raios- $\gamma$  ou feixe de elétrons de alta energia. Uma segunda configuração usando-se bastões de LiF contendo os meios ativos, bombeados por uma lâmpada de modo pulsado foi testada, obtendo-se apenas a fluorescência. O laser de centros  $F_2$  permite operação por um tempo determinado, pois ocorre uma fotodissociação dos centros  $F_2$ . A emissão laser do centro  $F_2$  está centrada em 690 nm com aproximadamente 40 nm de largura à meia altura, apresentando uma potência pico de 0,5  $\mu$ J, com duração temporal da ordem de alguns nanossegundos. Em uma mesma região de bombeamento sobre o cristal conseguimos por volta de 650 pulsos antes de ocorrer o efeito da degeneração do meio ativo.



## ABSTRACT

In this work we developed a pulsed color center laser based on the  $F_2$  centers in LiF that operates at room temperature. This laser was pumped by a dye laser pumped by a  $N_2$  laser. We studied the color center formation using three irradiation sources. The  $F_2$  color center stability was studied as a function of temperature and under light irradiation 1000 watts xenon lamp. The active media was obtained with  $\langle 100 \rangle$  LiF slabs pure or with Mg and irradiated with x-rays,  $\gamma$  or high energy electrons. A second configuration was tried utilizing LiF rods pumped by flash lamps. LiF:F<sub>2</sub> color center lasers allowed a time limited operation after what a  $F_2$  photodissociation process extinguishes the laser action. The  $F_2$  laser emission is centered at 690 nm with 40 nm of FWHM. The peak power presented was 0,5  $\mu$ J within the nanosecond range duration. We obtained a maximum of 650 pulses out of the same active region after what the crystal had to be repositioned to re-initiate laser operation.

<b>CAPÍTULO</b>		<b>I</b>	
I	-		Introdução e Objetivos .....01
I	-	1	Desenvolvimento dos lasers - Breve histórico..01
I	-	2	Tipos de Lasers .....02

<b>CAPÍTULO</b>		<b>II</b>	
II	-		Considerações Gerais.....09
II	-	1 - 1	Ressonadores Ópticos Passivos.....09
II	-	1 - 2	Oscilação laser .....13
II	-	2	Centros de Cor .....25
II	-	2 - 1	Centro F .....25
II	-	2 - 2	Mecanismos de Criação do Centro F .....28
II	-	2 - 3	Centros F <sub>2</sub> .....30

<b>CAPÍTULO</b>		<b>III</b>	
III	-		Experimentos e Resultados .....33
III	-	1	Considerações Gerais .....33
III	-	2	Crescimento de Cristais .....33
III	-	3	Caracterização dos Cristais .....34
III	-	4	Preparação das Amostras .....35
III	-	5	Lapidação e Polimento .....35
III	-	6	Irradiação das Amostras .....37
III	-	7	Espectroscopia Óptica .....38
III	-	8	Centro F <sub>2</sub> no LiF como meio laser ativo.....40
III	-	9	Curvas de Coloração .....40
III	-	10	Estudo da Estabilidade dos Centros F <sub>2</sub> .....42
III	-	11	Sistema de Bombeamento .....44
III	-	12	O Cristal Laser .....48
III	-	13	Operação do laser de centro de cor .....48

Conclusões e Recomendações .....57

Bibliografia .....58

Os trabalhos bem sucedidos desenvolvidos por L.F. Molle-  
nauer e Olson<sup>1</sup> em 1974 mostraram o grande potencial dos centros  
de cor em haletos alcalinos com meios laser ativos. A partir daí  
intensificaram-se as pesquisas nos desenvolvimentos de lasers  
que culminaram na construção de lasers de centros de cor que  
cobrem uma região espectral desde o visível até o infravermelho  
próximo. Esta região do espectro apresenta uma grande importância  
nas áreas de pesquisas da espectroscopia atômica e molecular,  
comunicação por fibras ópticas, dinâmica química, detecção de  
poluição, separação isotópica, espectroscopia de compostos de  
interesse nuclear etc.

Dos estudos dos danos de irradiação em cristais de LiF  
desenvolvidos por M. Dubois e P. Farge<sup>2</sup>, N.J. Vieira et al<sup>3</sup> en-  
tre outros, os quais detectaram um centro estável à temperatura  
ambiente e que apresentava bandas de absorção e emissão dentro  
do espectro visível inspirou o projeto de construção de um laser  
usando-o como meio ativo. Neste propósito foi feito um estudo  
deste centro, identificado como sendo o centro P<sub>1</sub><sup>4,5,6</sup> e a sua  
caracterização mostrou ser bastante promissora como meio laser  
ativo. Neste desenvolvimento, dominou-se em nossos laboratórios as  
técnicas de crescimento de cristais de haletos alcalinos, a con-  
fecção de espelhos para a cavidade oscilante e sistemas de lapi-  
dação e polimento, o que torna este projeto totalmente nacional  
com um grande ganho tecnológico.

## I - 1 DESENVOLVIMENTO dos LASERS- Breve histórico

O laser é um sistema emissor de radiação coerente consis-  
tindo basicamente de um meio ativo que pode ser líquido, sólido  
ou gasoso, excitado convenientemente e confinado em uma cavidade  
ressonante. A radiação coerente é o resultado da amplificação da  
luz pela emissão estimulada da radiação.

Historicamente vimos que o laser poderia ter sido inven-  
tado antes de 1960. A cavidade ressonante para frequências ópti-  
cas (interferômetro de Fabry-Perot) já era conhecido desde os  
fins do século passado. Os princípios da Teoria Quântica de  
Bohr-Sommerfeld estavam razoavelmente estabelecidos desde 1913.  
Em 1916 Einstein estabeleceu o conceito de emissão estimulada

introduziu a noção de inversão de população. Em 1946 Block, Hansen e Packard<sup>9</sup> em experimentos de indução nuclear comprovaram e propuseram os princípios da inversão de população e seus efeitos sobre a radiação. Além disso, como consequência do avanço da eletrônica e da tecnologia do radar na década de quarenta, os laboratórios de pesquisas começaram a dispor de fontes de radiação eletromagnética de comprimento de onda de centímetros de boa qualidade.

Isto permitiu o início das investigações em um novo campo da física, denominado espectroscopia molecular na região de microondas. Como primeiro resultado importante foi a descoberta da absorção de microondas pela molécula de amônia, que resultou na invenção do MASER, isto é, um sistema amplificador de microondas através da emissão estimulada da radiação. Em 1958, Schawlow e Townes<sup>10</sup> propuseram teoricamente um sistema amplificador de radiação nas regiões infravermelho, visível e ultravioleta utilizando como ressonador um Fabry-Perot. Em 1960, T.H. Maiman<sup>11</sup> conseguiu pela primeira vez a amplificação da luz pela emissão estimulada da radiação de forma pulsada, usando como meio ativo um cristal de rubi excitado por uma lâmpada de "flash". No mesmo ano, em dezembro, A. Javan, V.R. Bennett e D.R. Herriot<sup>12</sup> conseguiram a ação laser de modo contínuo usando uma mistura de gases nobres Hélio e Neônio, como meio ativo.

Em 1962 foi descoberto o laser de semi condutor<sup>13,14,15</sup>. No ano seguinte foi a vez dos lasers de corantes<sup>16</sup>. Com isso conseguiu-se a ação laser usando-se como meio laser ativo a matéria nos três estados: líquido, sólido e gasoso. Em 1965, Fritz e Menke<sup>17</sup> obtiveram a ação laser no modo pulsado usando como meio ativo os centros de cor em haletos alcalinos. Em 1974, Mollenauer e Olson<sup>1</sup> conseguiram a ação laser de modo contínuo em centros de cor. Lasers de centros de cor são hoje amplamente comercializados.

## I - 2 TIPOS DE LASERS

Através das características do material que constitui o meio laser ativo podemos classificar didaticamente os lasers em cinco grupos: laser de estado sólido, a gás, semiconductor, corantes e centros de cor. Para uma visão geral, podemos concentrar os exemplos naqueles mais conhecidos ou cujas características sejam representativas de sua categoria.



Estes lasers têm como meio ativo íons de metais de transição incorporados substitucionalmente em matrizes de cristais iônicos ou incorporados como impurezas em vidro. Um exemplo representativo deste grupo é o laser de rubi<sup>11</sup>, que foi o primeiro a operar. O seu meio ativo é formado de íons de  $\text{Cr}^{3+}$  incorporados substitucionalmente ao  $\text{Al}^{3+}$  na rede do mono cristal sintético de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A quantidade típica do dopante  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , no cristal de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é da ordem de 0,05% em peso. A partir do cristal crescido é feito um bastão cilíndrico cujo diâmetro típico é da ordem de milímetros e o comprimento de alguns centímetros. O bombeamento é feito com lâmpada de mercúrio de alta pressão. A emissão laser ocorre devido as transições dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  na matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nos comprimentos de onda de 692,8 nm e 694,3 nm. A figura (1) mostra o esquema das transições do íon  $\text{Cr}^{3+}$ . Outro representante desta classe é o laser de Neodímio, atualmente o mais popular deles. O íon terra-rara  $\text{Nd}^{3+}$  pode ser incorporado substitucionalmente em um cristal iônico ou como impureza em uma matriz vítrea.

#### I - 2 - 2 LASERS A GÁS

Neste grupo, o laser de Hélio-Neônio<sup>12,18</sup>, operando com emissão em 632,8 nm é o mais popular. A mistura dos gases nobres Hélio e Neônio é confinada em um tubo de quartzo selado a baixa pressão  $P_{\text{parcial Ne}} = 0,1 \text{ Torr}$  e  $P_{\text{parcial He}} = (5 \text{ a } 10) \times P_{\text{parcial Ne}}$ . A ação laser é devido as transições nos níveis de energia do Neônio. O Hélio participa do processo de bombeamento transferindo energia de forma ressonante. A fonte de bombeamento consiste na passagem de uma corrente elétrica através do gás, o qual produz elétrons e íons. A figura (2) mostra o esquema das transições dos gases nobres Hélio e Neônio. Dependendo dos espelhos do ressonador, o laser de Hélio-Neônio pode operar com a emissão nos seguintes comprimentos de onda:  $\lambda_1 = 3,39 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 1,15 \mu\text{m}$  e  $\lambda_3 = 632,8 \text{ nm}$ .

#### I - 2 - 3 LASERS DE SEMICONDUTOR

Esta classe de lasers apresenta duas características básicas diferentes das demais. Nas outras classes, os átomos (íon, moléculas) ativos são considerados como independentes, tal que os

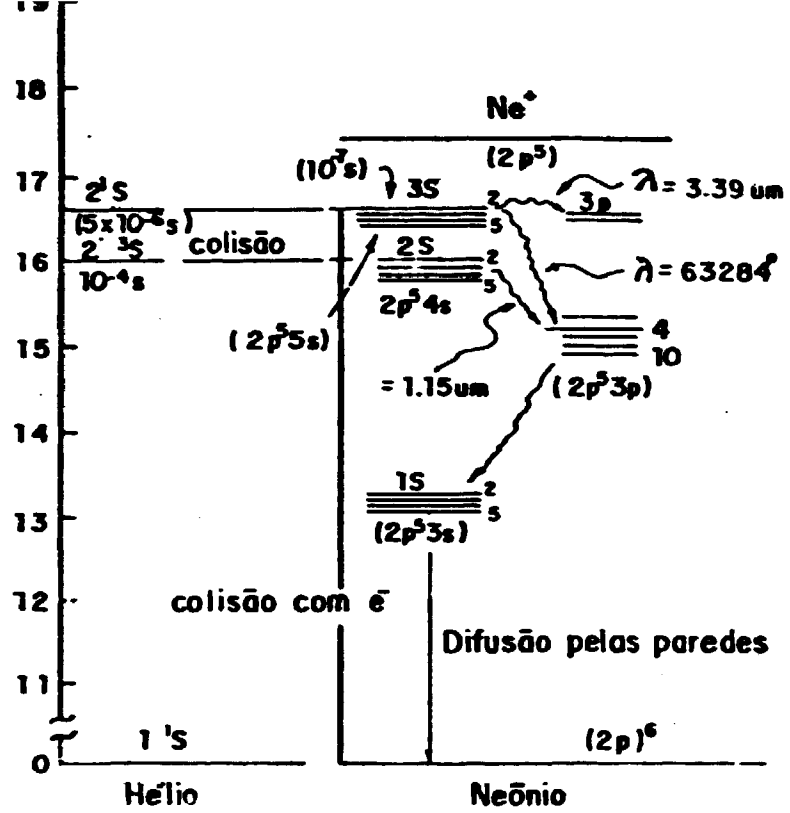


FIGURA 01 - Esquema do ciclo de bombeamento óptico do íon  $\text{Cr}^{+3}$

Energia  
( $10^3 \text{cm}^{-1}$ )

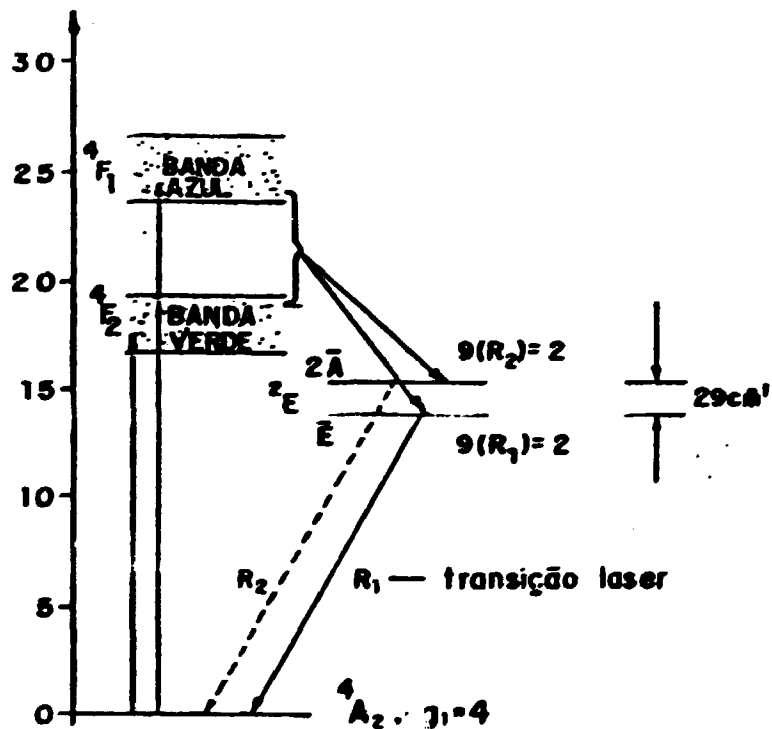


FIGURA 02 - Esquema do ciclo de bombeamento óptico do laser de He-Ne

níveis atômicos envolvidos na transição são os mesmos (tem o mesmo número quântico). No cristal semiconductor, cada nível de energia pode ser ocupado no máximo por dois elétrons devido a superposição espacial das funções de onda eletrônicas e do princípio de Pauli. A ocupação dos níveis de energia é descrita pela função de distribuição de Fermi-Dirac ao invés de Boltzmann. Portanto, as emissões e absorções das radiações em uma dada frequência são consideradas transições entre duas distribuições de níveis ao invés entre dois níveis. Outra diferença básica é que as características da radiação é determinado pelo meio laser ativo e não pelos parâmetros do ressonador óptico.

O esquema da transição laser é mostrado na figura (3). Os espectros dos níveis de energia das bandas de valência e condução são muito largos, consistindo de um grande número de estados de energia proximate espaçadas. Se um elétron na banda de valência absorver energia suficiente pode passar para a banda de condução, criando simultaneamente um buraco na banda de valência. Como o elétron na banda de condução está em um estado de energia maior, ele tende a voltar para a banda de valência, recombina-se com o buraco, liberando este excesso de energia em forma de radiação. Se o cristal semiconductor for colocado em uma cavidade adequada e bombeada convenientemente podemos obter a ação laser. Nesta classe, o laser de GaAs é um dos mais conhecidos.

#### I - 2 - 4 LASERS DE CORANTES

Nesta classe de lasers, o meio ativo consiste de certos compostos orgânicos em solução. A propriedade mais notável destes lasers é a sintonibilidade em frequências. A faixa espectral de operação destes lasers abrange do ultravioleta próximo ao visível. A figura (4) mostra o espectro de emissão de alguns destes lasers e o meio ativo correspondente.

#### I - 2 - 5 LASERS DE CENTROS DE COR

O grande interesse pelos desenvolvimentos destes lasers deve-se principalmente pela sua faixa de operação, que vai do visível ao infravermelho próximo, complementando a região do espectro que não é atingida pelos lasers de corantes. Tal como os lasers de corantes eles apresentam uma banda de emissão bastante larga, o que permite a sua sintonia. A figura (5) mostra o espectro de

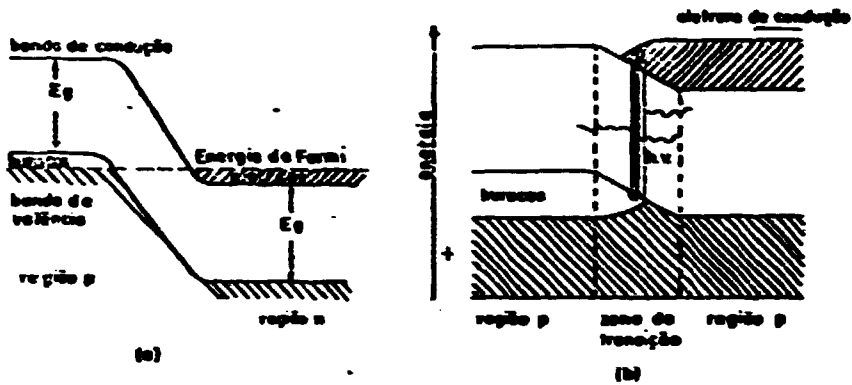


FIGURA 03 - Esquema do ciclo de bombeamento óptico de um laser de semiconductor

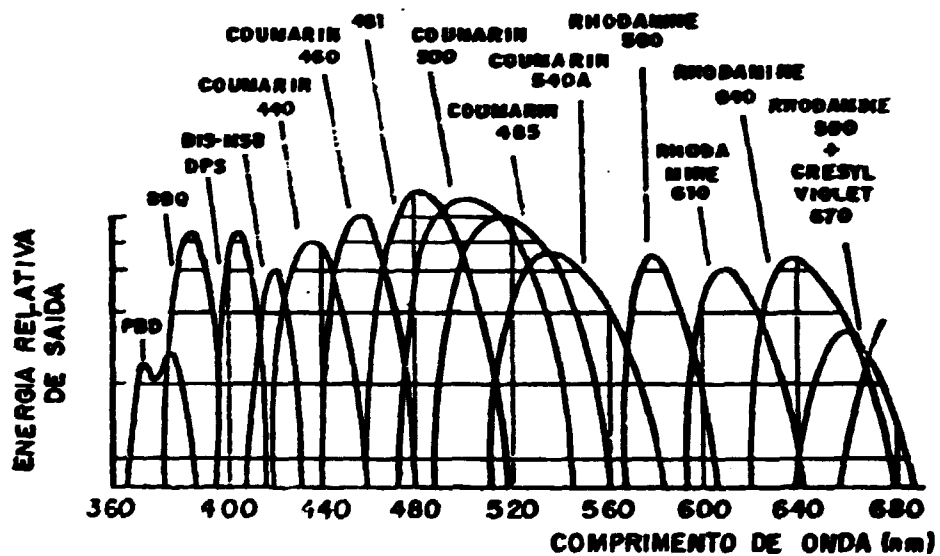


FIGURA 04 - Espectros de emissão de alguns corantes excitados por um laser de nitrogênio

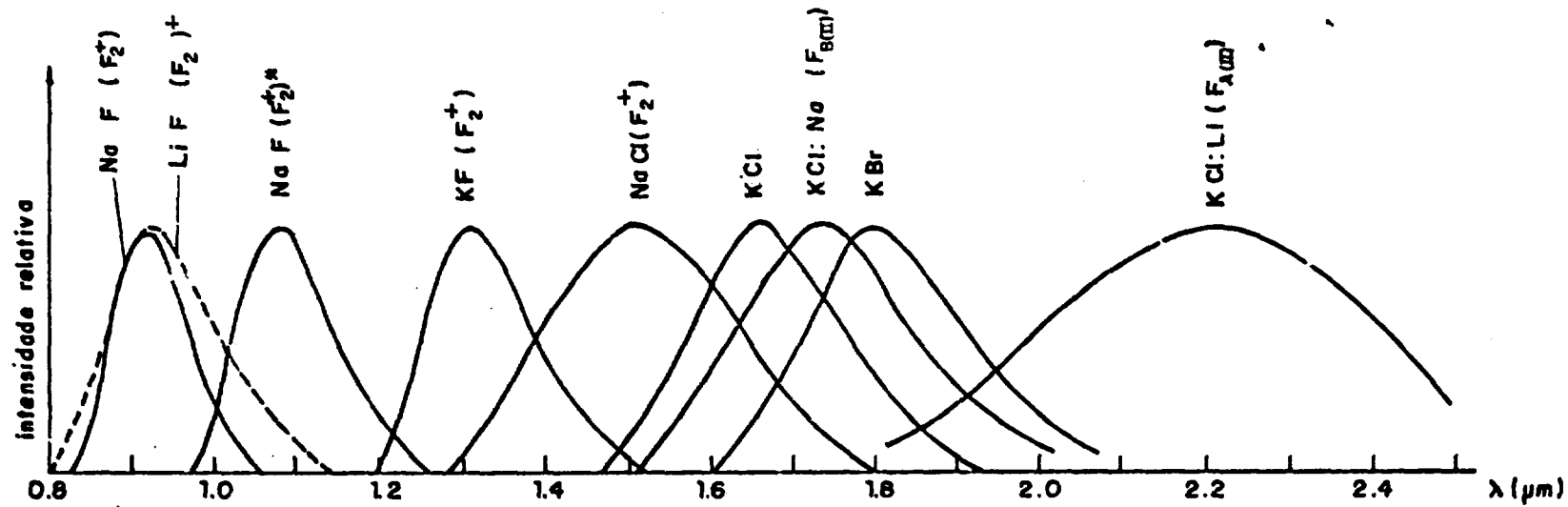


FIGURA 05 - Espectros de emissão de alguns lasers de centros de cor

3.

emissão de alguns centros de cor em haletos alcalinos e o intervalo espectral coberto. Apesar de similaridade de operação, o laser de centros de cor apresenta algumas vantagens em relação aos lasers de corantes, tais como:

- Simplicidade mecânica
- Baixo custo de fabricação
- Manutenção ínfima e simplicidade operacional
- Maior estabilidade em frequência
- Não necessita fluir o corante .

No capítulo II descreveremos de uma forma geral a teoria dos ressonadores ópticos passivos, da oscilação laser e dos centros de cor em haletos alcalinos. No capítulo III descreveremos os experimentos desenvolvidos e os resultados obtidos. Finalizando apresentaremos as conclusões deste trabalho e recomendações para trabalhos futuros.

## II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

### II - 1 RESSONADORES ÓPTICOS PASSIVOS E OSCILAÇÃO LASER

O laser é um sistema conversor de energia ordinária em radiação eletromagnética coerente. Apesar da eficiência de conversão ser da ordem de por cento, na maioria dos casos, a potência liberada alcança valores altíssimos impossíveis de se conseguir com qualquer fonte convencional. Isto porque a radiação liberada pelo laser é coerente e concentrada em uma área muito pequena, sendo que a energia é entregue em um tempo muito curto.

O processo da amplificação da luz através da emissão estimulada da radiação é o resultado da interação da radiação com a matéria de uma forma muito especial. Para que o processo possa ocorrer pelo menos três componentes básicos são necessários: o ressonador óptico, o meio ativo e a fonte de excitação.

O ressonador óptico consiste de uma cavidade ressonante com superfícies refletoras, contendo um meio dielétrico passivo homogêneo e isotrópico. Além disso, pode conter outros elementos tais como grades de difração, prismas, chaveadores etc. O meio ativo constitui-se de um material que pode ser sólido, líquido ou gasoso. É ele que determina fundamentalmente o tipo de transição que irá ocorrer; consequentemente determina a monocromaticidade, sintonibilidade e a forma de operação (em modo pulsado ou contínuo) da radiação laser emitida. A fonte de bombeamento é o sistema que fornece a energia que será convertida em radiação laser.

#### II - 1 - 1 RESSONADORES ÓPTICOS PASSIVOS

O primeiro estudo do ressonador óptico passivo foi feito por Schawlow e Townes<sup>10</sup>. Fox e Li<sup>19</sup> posteriormente fizeram um tratamento mais rigoroso considerando o problema na chamada aproximação escalar. Apresentaremos portanto, os resultados básicos necessários para este trabalho.<sup>20, 21</sup>

Considere um raio de luz evoluindo através de um sistema óptico na aproximação paraxial. Ponto a ponto ele pode ser caracterizado por duas variáveis: a sua distância  $r$  ao eixo óptico do sistema e a sua declividade  $r'$  em relação a este eixo descritos pelas equações que os relacionam em relação a entrada (e) e a saída (s) do meio.

$$\begin{vmatrix} r_s \\ r'_s \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} r_e \\ r'_e \end{vmatrix}$$

II-01

onde a matriz ABCD caracteriza o plano óptico compreendido entre os planos de entrada e saída do feixe de luz. Se o índice de refração for o mesmo nesses planos, a matriz é unitária. A matriz ABCD é denominada matriz de transformação. Um estudo completo sobre essas matrizes pode ser encontrada na referência (22).

No caso de uma cavidade óptica consistindo de dois espelhos esféricos  $M_1$  e  $M_2$ , com raios de curvaturas  $R_1$  e  $R_2$  respectivamente, colocados frente a frente e separados por uma distância  $d$ , um feixe de luz partindo de um plano arbitrário entre eles serão refletidos pelos espelhos  $M_1$  e  $M_2$  sucessivamente retornando ao mesmo plano, terá como matriz de transformação T:

$$T = \begin{vmatrix} 1 - \frac{2d}{R_1} & 2d \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) \\ -\frac{2}{R_1} - \frac{2}{R_2} \left(1 - \frac{2d}{R_1}\right) & \left(1 - \frac{2d}{R_2}\right) \left(1 - \frac{2d}{R_2}\right) - \frac{2d}{R_1} \end{vmatrix} \quad \text{II-02}$$

Após  $n$  operações deste tipo, a matriz de transformação será dada por  $T^n$ . Se a medida que  $n$  aumentar, o feixe tende a se afastar do eixo óptico, o sistema é dito instável. Caso mesmo que  $n$  aumente indefinidamente e o feixe persiste oscilando entre os espelhos, o sistema é dito estável. Matematicamente a condição de estabilidade é dada pela seguinte inequação:

$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right) \left(1 - \frac{d}{R_2}\right) < 1 \quad \text{II-03}$$

O diagrama de estabilidade pode ser obtido a partir da inequação II-03. Parametrizando  $\left(1 - \frac{d}{R_1}\right) = g_1$  e  $\left(1 - \frac{d}{R_2}\right) = g_2$  e tomando-os como eixos das coordenadas  $R_1$  temos a representação gráfica que é mostrada na figura (6).

Se o ressonador é representado pelos pontos correspondentes  $g_1$  e  $g_2$  nestes plano, então de acordo com a inequação II-03 os ressonadores estáveis serão os contidos dentro da área achurada limitada pelas curvas  $g_1 g_2 = 0$  e  $g_1 g_2 = 1$ .

A propagação de um feixe luminoso dentro da cavidade pode ser descrita por uma onda aproximadamente plana, na qual o fluxo de energia está predominantemente ao longo do eixo da



direção de propagação ,tal que podemos limitar apenas à componen  
te transversal do campo elétrico. Assim sendo,se tomarmos

$$E(x,y,z) = \psi(x,y) \exp\{-ikz\} , \quad \text{II-04}$$

e tomarmos o raio se propagando em um meio homogêneo,a solução das equações de Maxwell será dada por:

$$E(x,y,z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left\{ -i \left[ kz - \text{tg}^{-1} \left( \frac{z}{z_0} \right) \right] - r^2 \left[ \frac{1}{w^2(z)} + \frac{ik}{2R(z)} \right] \right\} \quad \text{II-05}$$

onde,

$$w^2(z) = w_0^2 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad \text{II-06}$$

$$R(z) = z \left( 1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad \text{II-07}$$

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad \text{II-08}$$

Esta solução é conhecida como o modo TEM<sub>00</sub>. Dentro do ressonador a onda é plana apenas sobre um plano perpendicular ao eixo óptico,o qual tomamos como sendo a origem da coordenada z. Portanto,em z=0 o feixe terá uma cintura mínima w(0)=w<sub>0</sub>, que é definida pelos raios de curvatura R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> dos espelhos e da separação entre eles,como pode ser visto na figura (7). O parâmetro w(z) expressa a distância ao eixo na qual a amplitude do campo cai de um fator 1/e em relação ao seu valor máximo, z<sub>0</sub> é o parâmetro confocal e expressa a região em torno de z=0 na qual as frentes de onda são quase planas e R(z) é o raio de curvatura da frente de onda.

Kogelnik e Li derivaram as fórmulas relacionando os parâmetros do ressonador aos dos modos de oscilação.Se estabelecermos o valor da cintura do feixe w<sub>0</sub>,as frentes de onda terão raios de curvatura R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> a distâncias t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub> respectivamente do plano z=0. Se colocarmos espelhos em t<sub>1</sub> e t<sub>2</sub> com raios de curvatura R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> a forma do modo não será alterado. A relação entre os parâmetros do modo e os do ressonador são dados por:

$$w_1^4 = \left( \frac{\lambda R_1}{\pi} \right)^2 \frac{L(R_2 - L)}{(R_1 - L)(R_1 + R_2 - L)} \quad \text{II-09}$$

$$w_2^4 = \left( \frac{\lambda R_2}{\pi} \right)^2 \frac{L(R_1 - L)}{(R_2 - L)(R_1 + R_2 - L)} \quad \text{II-10}$$

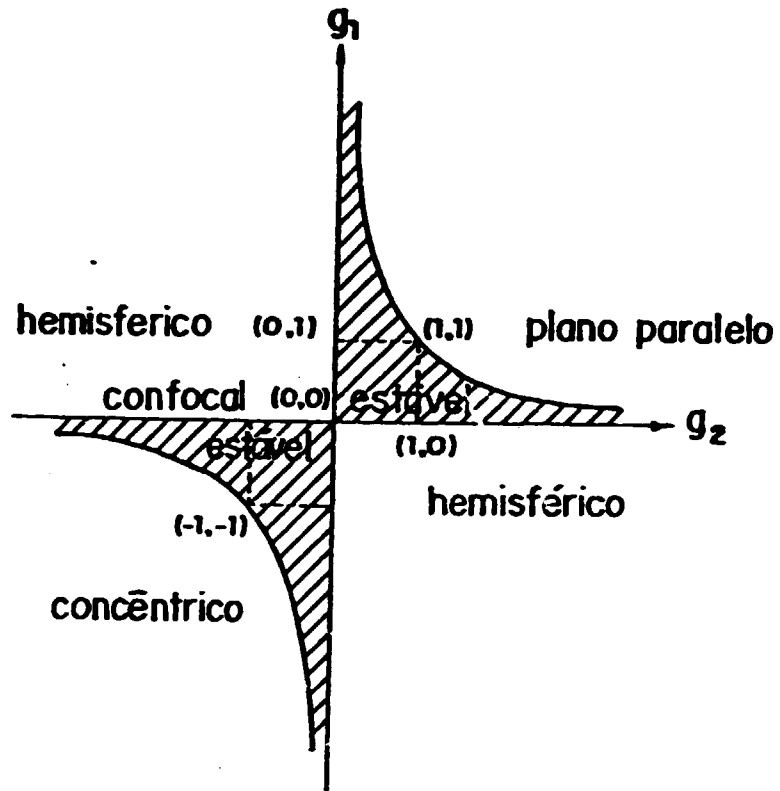


FIGURA 06 - Diagrama de estabilidade dos ressonadores ópticos passivos constituídos por espelhos de raios de curvatura  $R_1$  separados por uma distância  $d$ .

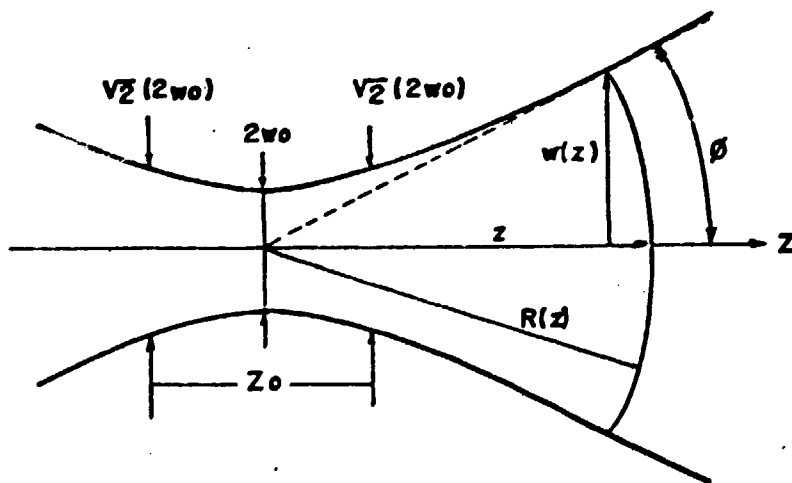


FIGURA 07 - Perfil de propagação de um feixe gaussiano

$$w_0^* = \left( \frac{\pi}{\lambda} \right)^2 \frac{L(R_1-L)(R_2-L)(R_1+R_2-L)}{(R_1+R_2-L)^2} \quad \text{II-11}$$

$$t_1 = \frac{L(R_2-L)}{R_1+R_2-2L} \quad \text{II-12}$$

$$t_2 = \frac{L(R_1-L)}{R_1+R_2-2L} \quad \text{II-13}$$

onde  $t_1 + t_2 = L$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação oscilante. A figura (8) mostra esses parâmetros.

## II-1-2 OSCILAÇÃO LASER

O processo da geração da radiação laser num sistema real envolve um grande número de níveis de energia, com processos complicados de excitação e relaxação em cascata entre esses níveis. Contudo o aspecto principal deste mecanismo pode ser entendido através de um sistema idealizado de apenas quatro níveis e o comportamento dinâmico do laser pode ser descrito por um conjunto de equações de taxa acoplados, que apesar das aproximações a serem consideradas fornecem resultados não muito distantes daqueles com o uso de um formalismo mais avançado.

Para que um material possa ser usado como meio laser ativo, deverá apresentar um nível de energia metaestável, tal que quando excitado convenientemente por uma fonte externa apresente uma configuração de não equilíbrio termodinâmico; isto é, a densidade de população do nível metaestável seja maior que a do nível para o qual ele irá relaxar com a emissão de fótons. Quando isso ocorre, dizemos que estabeleceu uma inversão de população e se uma onda eletromagnética incidir sobre este meio ativo com frequência apropriada será amplificada, porque cada fóton incidente tem uma probabilidade de interagir com o sistema, depopulando o nível metaestável com a emissão de um fóton adicional. Como resultado, a energia é extraída do sistema atômico e adicionada ao campo de radiação. A liberação da energia armazenada pela interação da radiação com a matéria é baseada na emissão estimulada ou induzida da radiação?

Considere um sistema como o mostrado na figura (9). Seja  $n_i$  a densidade de população em cada nível  $i$ ,  $E_0$  o nível fundamental,  $E_3$  a banda de bombeamento e  $E_2$  e  $E_1$  os níveis laser superior (nível metaestável) e o inferior respectivamente.

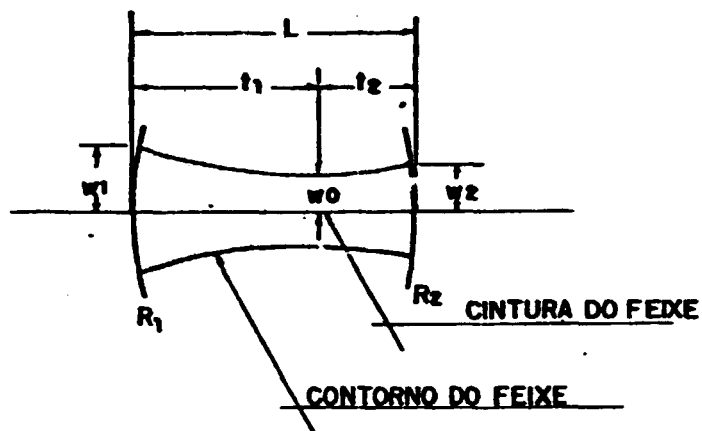


FIGURA 08 - Parâmetros do modo oscilante na cavidade de um ressonador com espelhos esféricos com raios de curvatura  $R_1$  e  $R_2$ .

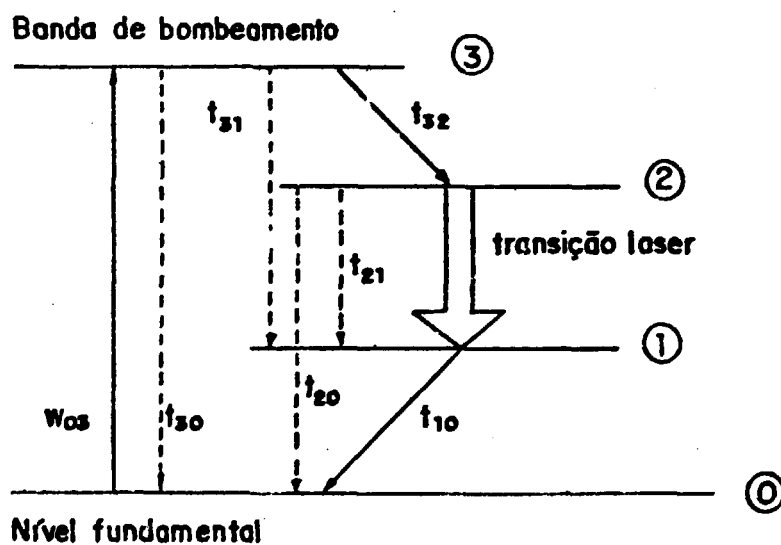


FIGURA 09 - Diagrama simplificado dos níveis de energia de um laser de quatro níveis

Para simplificar, vamos considerar o laser oscilando em um único modo com uma densidade de fótons  $\phi$ . Assumiremos também que as transições da banda de bombeamento  $E_3$  para o nível laser superior  $E_2$  ocorra muito rapidamente, tal que a população na banda de bombeamento seja desprezível, isto é,  $n_3=0$ . Com estas considerações, a taxa de variação das populações dos níveis laser superior e inferior neste sistema é dado por :

$$\frac{d n_2}{d t} = W_p n_0 - (n_2 - n_1) \sigma_{21} \phi c - \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_2}{\tau_{20}} \quad \text{II-14}$$

$$\frac{d n_1}{d t} = (n_2 - n_1) \sigma_{21} \phi c + \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_1}{\tau_{10}} \quad \text{II-15}$$

$$n_{\text{tot}} = n_1 + n_2 + n_0 \quad \text{II-16}$$

A equação (II-14) mostra que a população do nível laser superior aumenta devido ao bombeamento e decresce devido às emissões induzidas e espontâneas para o nível 1 e também por relaxações não radioativas para o nível fundamental. A emissão estimulada é proporcional ao fluxo de fótons  $\phi$  e a inversão de população  $(n_2 - n_1)$ .  $\sigma_{21}$  é a seção de choque de emissão e  $c$  é a velocidade da luz.

A equação (II-15) mostra que a população do nível laser inferior aumenta devido as emissões espontâneas e induzidas e decresce através de processos não radioativos para o nível fundamental, caracterizado por uma constante de tempo  $\tau_{10}$  muito pequeno, tal que o nível laser inferior torna-se depopulado num tempo infinitamente pequeno. Então  $n_1=0$  e fazendo  $n_2 = n$ , as equações de taxa ficam sendo :

$$\frac{d n}{d t} = W_p n_0 - n \sigma_{21} \phi c - \frac{n}{\tau_f} \quad \text{II-17}$$

$$\frac{d n_1}{d t} = n \sigma_{21} \phi c + \frac{n}{\tau_{21}} \quad \text{II-18}$$

$$n_{\text{tot}} = n + n_0 \quad \text{II-19}$$

Na equação (II-17)  $\tau_f$  é o tempo de decaimento por fluorescência e é dado por :

A taxa de bombeamento  $W_p n_0$  para o nível  $E_3$  não leva a um decaimento total para o nível laser superior, devido as relaxações possíveis para vários níveis. Portanto, o decaimento efetivo será dado pela razão dos vários ramos de decaimento  $n_0$ ,

onde

$$\eta_e = \left( 1 + \frac{\tau_{32}}{\tau_{31}} + \frac{\tau_{32}}{\tau_{3e}} \right)^{-1} \leq 1 \quad \text{II-21}$$

Com isso a equação (II-17) fica sendo

$$\frac{d n}{d t} = n_0 W_{03} (n_{\text{tot}} - n) - n \sigma_{21} \phi c - \frac{n}{\tau_f} \quad \text{II-22}$$

A taxa de variação da densidade de fótons no ressonador é dado por :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = n c \sigma_{21} \phi - \frac{\phi}{\tau_c} + S \quad \text{II-23}$$

onde  $\tau_c$  é o tempo de decaimento dos fótons no ressonador óptico,  $S$  a taxa das emissões espontâneas adicionada ao campo de radiação oscilando na cavidade e  $(c_{21} \phi c n)$  representa o aumento da densidade de fótons devido a emissão estimulada. No limiar da oscilação laser, a população do nível laser superior pode ser expressa como :

$$n \geq \frac{1}{\tau_c c \sigma_{21}} \quad \text{II-24}$$

pois a taxa de variação do fluxo deve ser igual ou maior que zero. A contribuição  $S$  é importante pois ela é quem inicia o processo de emissões induzidas, porém após o processo iniciado a contribuição da emissão espontânea é muito pequeno, portanto foi desprezada.

As considerações até aqui foram com respeito aos processos que permitem a amplificação da radiação num meio material, sem considerar a cavidade óptica, que é a fonte de realimentação da oscilação laser.

Considere uma cavidade óptica constituída por dois espelhos de refletividades  $R_1$  e  $R_2$  contendo um meio ativo de comprimento  $l$ . Supondo que o meio permite um ganho  $g$  por unidade de comprimento, a intensidade de um feixe ao passar pelo meio ativo aumentará de  $\exp(g l)$  a cada passagem. Porém, em um oscilador o número de mecanismos de perdas ajuda na atenuação do feixe. As perdas mais importantes são : reflexões, espalhamento e absorção

nos espelhos ,no meio ativo e elementos do ressonador,além das perdas por difração. Por conveniência ,todos os fatores de perdas que não a saída da emissão laser,seja expresso por um único parâmetro,o coeficiente de absorção  $\alpha$  por unidade de comprimento.A intensidade do feixe em cada passagem será atenuada de  $\exp(-\alpha l)$ .

Partindo de um ponto qualquer dentro do ressonador,a radiação sofrerá duas reflexões antes de passar novamente pelo mesmo ponto na mesma direção inicial.A condição de limiar da oscilação laser é estabelecido requerendo que a densidade de fótons na cavidade não se altere a cada volta completa,isto é, após a radiação passar pelo meio ativo ,seja refletida pelo espelho  $R_1$  ,retorne passando novamente pelo ativo e seja refletida pelo espelho  $R_2$  . Matematicamente a condição de limiar é expressa impondo que o produto entre os fatores de perda e ganho seja unitário,a cada volta completa ,isto é ,

$$R_1 R_2 \exp(g - \alpha)2l = 1 \quad \text{II-25}$$

rearranjando esta expressão temos,

$$2gl = 2\alpha l - \ln ( R_1 R_2 ) \quad \text{II-26}$$

onde o lado esquerdo da expressão significa a perda total fracionária em potência por volta completa e o lado direito o ganho.

A expressão (II-26) é equivalente a (II-24),portanto , os parâmetros de perda mantem uma relação com o tempo de vida dos fótons no ressonador  $\tau_c$  . O tempo gasto por um fóton para dar uma volta completa no ressonador é dado por :

$$t_v = \frac{2d}{c} \quad \text{II-27}$$

onde  $d$  é a distância de separação dos espelhos no ressonador.

A perda total fracionária de potência por volta completa pode ser relacionada ao tempo de vida médio dos fótons na cavidade e ao tempo gasto por volta completa como sendo

$$\frac{t_v}{\tau_c} = 2\alpha l - \ln ( R_1 R_2 ) \quad \text{II-28}$$

$$\tau_c = \frac{2d}{c} [ 2\alpha l - \ln( R_1 R_2 ) ]^{-1} \quad \text{II-29}$$

Consideremos agora que as perdas por reflexão , espalhamento,absorção e difração nos espelhos e no ressonador sejam levadas em conta reduzindo-se a refletividade de um dos espelhos,

tal que  $R_2 = 1 - L_m$ . Esta perda  $L_m$  em geral não excede alguns por cento, portanto,  $\ln(1 - L_m)$  em primeira aproximação pode ser considerada como sendo

$$\ln(1 - L_m) \approx -L_m \quad \text{II-30}$$

Portanto a equação (II-29) pode ser escrita como

$$\tau_c = \frac{2d}{c} [2\alpha l + L_m - \ln(R_1)]^{-1} \quad \text{II-31}$$

Combinando as perdas ópticas na cavidade com as perdas no meio ativo, temos  $L = 2\alpha l + L_m$ . Com isso chegamos a

$$\tau_c = \frac{2d}{c} [L - \ln(R_1)]^{-1} \quad \text{II-32}$$

A condição de limiar, então pode ser expressa como

$$2g l = L - \ln(R_1) \quad \text{II-33}$$

Calculemos agora a taxa de bombeamento  $W_p$  o qual é requerida para manter a oscilação laser. Para a operação próxima ou no limiar, a densidade de fótons  $\phi$  é muito pequena e pode ser ignorada. Fazendo  $\phi=0$  na equação (II-17) e assumindo a condição de estado estacionário da inversão de população  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ , temos

$$W_p (n_{tot} - n) - \frac{n}{\tau_f} = 0 \quad \text{II-34}$$

$$\text{ou } \frac{n}{n_{tot}} = \frac{W_p \tau_f}{1 + W_p \tau_f} \approx W_p \tau_f$$

Neste sistema de quatro níveis a inversão é conseguida para qualquer taxa de bombeamento finito  $W_p$ .

Calculemos agora a potência mínima de bombeamento o qual tem que ser absorvida pela banda de bombeamento  $E_3$  para manter o limiar da inversão. Para isso calculemos a potência de fluorescência no limiar, que é devido aos decaimentos espontâneos:

$$P_f = \frac{h \nu_e n_{th} V}{\tau_f} \quad \text{II-35}$$

onde  $n_{th}$  é a densidade de população invertida no limiar em um volume  $V$ . Para se manter a inversão crítica, as perdas por fluorescência do nível laser superior deve ser suprida pela energia de bombeamento. A potência absorvida  $P_{ab}$  necessária para compensar essa perda é dado por:



$$P_{ab} = \frac{h \nu_p P_f}{h \nu_o \eta_o}$$

II-36

onde  $h\nu_p$  é a energia do fóton absorvido,  $h\nu_o$  a do fóton emitido, e  $\eta_o$  é a eficiência do bombeamento dado por II-21.

A diferença entre a potência de bombeamento e a potência de fluorescência representa a potência térmica que é liberada para a rede do cristal.

Até agora consideramos a condição de limiar com uma inversão de população no estado estacionário, desprezando a contribuição do efeito da emissão estimulada. Porém, excedido o limiar a densidade de fótons cresce muito no ressonador. O estado estacionário é atingido quando a inversão de população estabiliza num ponto onde as transições para cima supridas pela potência de bombeamento  $P_{ab}$  igualam as transições para baixo devido as emissões espontâneas e induzidas. Assim, com  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$  a inversão de população de estado estacionário na presença de forte densidade de fótons é dada por

$$n = n_{tot} W_p \left[ W_p + \sigma_{21} \phi c + \frac{1}{\tau_f} \right]^{-1}$$

II-37

Introduzindo o coeficiente de ganho  $g = \alpha$  definido pelo produto da seção de choque de emissão estimulada e a população invertida  $n$ , temos

$$g = \sigma_{21} n$$

II-38

O coeficiente de ganho de pequeno sinal pode ser obtido da equação (II-37) -na qual o sistema teria um certo nível de bombeamento na ausência da emissão estimulada. Com isso  $\phi=0$  e

$$g_o = \sigma_{21} n_{tot} W_p \left[ W_p + \frac{1}{\tau_f} \right]^{-1}$$

II-39

Introduzindo (II-39) em (II-37) e usando (II-38) obtemos

$$g = \frac{g_o}{1 + \frac{I}{I_s}}$$

II-40

onde a densidade de potência  $I$  no sistema é dada por:

$$I = \phi c h \nu$$

II-41

$$I_s = \left( W_p + \frac{1}{\tau_f} \right) \frac{h\nu}{\sigma_{21}}$$

II-42

$I_s$  é a densidade de saturação

que define a densidade de potência no meio ativo na qual o coeficiente de ganho de pequeno sinal é reduzido a metade do seu valor máximo. Nos lasers de sistemas de quatro níveis, em geral  $W_p \ll \frac{1}{\tau_f}$  tal que (II-42) reduz a

$$I_s = \frac{h\nu}{\sigma_{21}\tau_f} \quad \text{II-43}$$

Vamos determinar agora a potência liberada pelo laser em função das densidades de potência circulante no ressonador amplificador laser. Considere duas ondas eletromagnéticas propagando-se no meio amplificador em sentidos opostos como mostrado na figura (10). O fator de saturação é função da densidade de potência total no meio, portanto a taxa de variação da intensidade de potência para as duas ondas são dadas por:

$$\frac{d I_1(x)}{d x} = \frac{-g_0 I_1(x)}{1 + \frac{[I_1(x) + I_4(x)]}{I_s}} + \alpha I_1(x) \quad \text{II-44}$$

$$\frac{d I_4(x)}{d x} = \frac{g_0 I_4(x)}{1 + \frac{[I_1(x) + I_4(x)]}{I_s}} - \alpha I_4(x) \quad \text{II-45}$$

Estas duas equações são acopladas pois as ondas eletromagnéticas dividem os mesmos átomos no processo de emissão estimulada. Multiplicando (II-44) por  $I_4(x)$  e (II-45) por  $I_1(x)$  e somando, obtemos:

$$\frac{d}{dx} [I_1(x) I_4(x)] = 0 \quad \text{II-46}$$

Assim a densidade de potência no meio ativo é dada por

$$I = [I_1(x) I_4(x)]^{1/2} \quad \text{II-47}$$

que é a média geométrica das densidades de potência média de  $I_1(x)$  e  $I_4(x)$ , a qual é constante. Assim as intensidades  $I_1(x)$  e  $I_4(x)$  no espelho de saída são dados por:

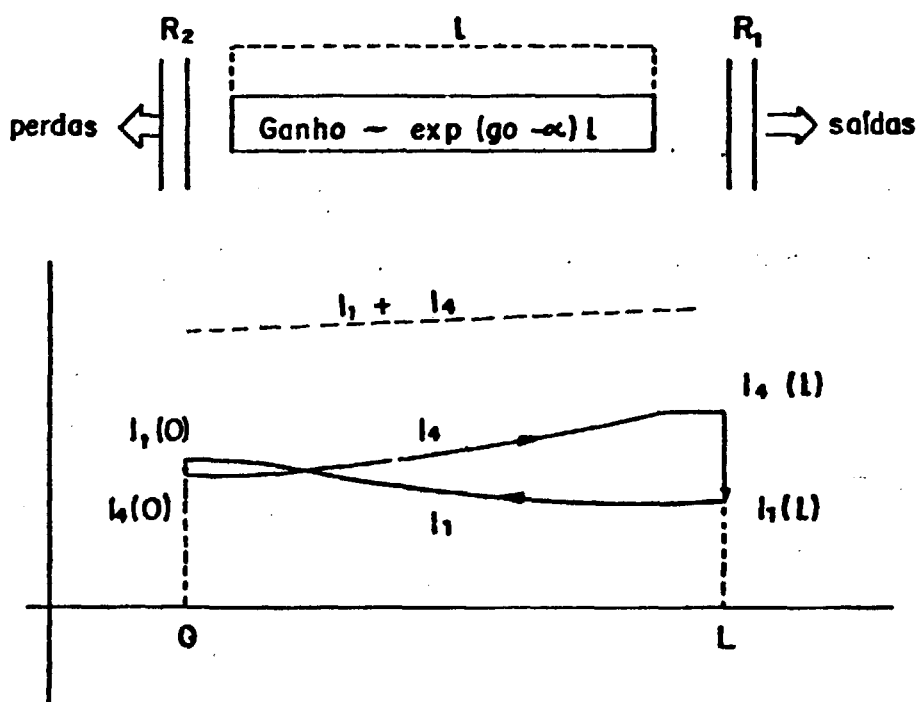


FIGURA 10 - Potência circulante na oscilação laser

$$I_1(l) = I_4(l) R_1 \quad \text{e} \quad I_4(l) = \frac{I}{[R_1]^{1/2}} \quad \text{II-48}$$

onde  $l$  é o comprimento do meio ativo.

A potência de saída do laser é dada por:

$$P_{\text{out}} = A [ I_4(l) - I_1(l) ] \quad \text{II-49}$$

Combinando (II-48) e (II-49), temos

$$P_{\text{out}} = \frac{A I (1 - R_1)}{[R_1]^{1/2}} \quad \text{II-50}$$

onde  $A$  é a área da seção reta do feixe no meio ativo.

Vamos relacionar agora a potência liberada pelo laser às potências elétrica de entrada no sistema de bombeamento no limiar e acima do limiar da ação laser. A potência total absorvida pelo meio ativo em função da potência elétrica de entrada na fonte de bombeamento é dada por:

$$P_{\text{ab}} = \frac{P_f}{\eta_1} = \eta_2 \eta_3 \eta_4 P_{\text{in}} \quad \text{II-51}$$

onde os fatores de eficiência são definidos como:

$$\eta_1 = \frac{v_0}{v_p} \eta_0 ; \quad \eta_2 \text{ é a razão entre a fração da radiação do bombeador dentro da banda de absorção do meio ativo pela potência de entrada elétrica no sistema bombeador ; } \eta_3 \text{ é a eficiência de transferência desta fração de radiação ao meio ativo e } \eta_4 \text{ é a eficiência de absorção pelo ativo desta radiação.}$$

O ganho de pequeno sinal em função da taxa de bombeamento e da população de inversão pode ser obtido a partir da equação (II-34), multiplicando ambos os lados desta equação pela seção de choque de emissão estimulada. Assim temos,

$$g_0 = n_{\text{tot}} W_p \sigma_{21} \tau_f \quad \text{II-52}$$

Combinando as equações (II-34), (II-35), (II-51) e (II-52) podemos expressar o coeficiente de ganho de pequeno sinal em função da potência elétrica de entrada  $P_{\text{th}}$  como :

$$g_o = \frac{\sigma_{21} \tau_f \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 P_{th}}{h \nu_o V} \quad \text{II-53}$$

Após introduzirmos um pequeno sinal ,o ganho em uma passagem pelo meio ativo é dado por:

$$g_o l = K P_{th} \quad \text{II-54}$$

onde K é dado por:

$$K = \frac{\eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4}{I_s A} \quad \text{II-55}$$

é o coeficiente de bombeamento.Substituindo II-54 em II-33,temos:

$$P_{th} = \frac{L - \ln(R_1)}{2 K} \quad \text{II-56}$$

que é a potência de entrada elétrica no limiar da ação laser. Na operação acima do limiar,a potência de entrada pode ser obtido combinando-se as equações II-54,II-40 e II-33.Assim temos:

$$\frac{2 K P_{in}}{1 + \frac{I}{I_s}} = L - \ln(R_1) \quad \text{II-57}$$

A potência liberada pelo laser dado em pela equação II-50 pode ser expresso em função das potências de entrada no limiar e acima do limiar da ação laser .Assim chegamos a :

$$P_{out} = \sigma_s ( P_{in} - P_{th} ) \quad \text{II-58}$$

onde  $\sigma_s$  é dado por:

$$\sigma_s = K I_s A \eta_5 \quad \text{II-59}$$

é a eficiência diferencial do laser e  $\eta_5$  é dado por:

$$\eta_5 = \frac{2 ( 1 - R_1 )}{[ L - \ln(R_1) ] (R)^{1/2}} \quad \text{II-60}$$

é a eficiência de acoplamento de saída.Introduzindo II-55 em II-59 obtemos:

$$\sigma_s = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4 \eta_5 \quad \text{II-61}$$

Isto significa que a eficiência diferencial do laser é dada pelo produto de todas as eficiências individuais do sistema.

A potência máxima liberada pelo laser é determinado otimizando o valor de  $R_1$ . Para isso, diferenciando (II-58) com respeito a  $R_1$  e igualando a zero, temos :

$$R_1 \text{ ot} = 1 - \frac{(2 K P_{in} L)^{1/2} - L}{1 + L} \quad \text{II-62}$$

Usando-se dois tipos de espelhos e medindo-se a potência de entrada para cada espelho no limiar da ação laser,  $L$  e  $K$  podem ser determinados a partir das equações :

$$K = \frac{\ln(R_1' / R_1'')}{2 (P_{th}'' - P_{th}') } \quad \text{II-63}$$

$$L = \frac{P_{th}'' \ln(R_1') - P_{th}' \ln(R_1'')}{P_{th}'' - P_{th}'} \quad \text{II-64}$$

A inclinação da curva do gráfico  $P_{th}$  versus  $-\ln(R_1)$  nos dá

$$\frac{d[-\ln(R_1)]}{d P_{th}} = 2 K \quad \text{II-65}$$

Extrapolando a curva até  $P_{th}=0$  obtemos as perdas ópticas do ressonador:

$$\ln(R_1) = L \quad \text{II-66}$$

## II-2 CENTROS DE COR

A denominação centros de cor foi utilizada pela primeira vez por R. W. Pohl<sup>23</sup> em 1937 para denominar uma configuração eletrônica num sólido cristalino que deu origem a uma banda de absorção óptica numa região espectral normalmente transparente. No mesmo ano de Bøer propôs um modelo para o centro de cor em cristais de haletos alcalinos, o qual consistia de um elétron ocupando a posição do íon halogênio ausente da rede. Este centro de cor foi denominado centro F. ( F é a inicial da palavra alemã Farbe, que significa cor ).

O reconhecimento de que as imperfeições estruturais na rede do cristal estão relacionadas com a sua coloração despertou o interesse para o entendimento dos processos eletrônicos nos sólidos, estimulando as pesquisas sobre os centros de cor. Dentre os materiais utilizados nestes estudos ao longo deste século tem sido os haletos alcalinos, mostrados na figura (11). Esta preferência não é casual, mas sim devido às suas propriedades: Suas redes são cúbicas, possuem alto ponto de fusão (-1000 K), são isolantes, apresentam uma transparência óptica desde o infravermelho até o ultravioleta e também permite a criação dos centros de cor com extrema facilidade, de um modo geral. Outro fator que reforça esta preferência é a facilidade de obtenção de amostras sinteticamente.

### II-2-1 O CENTRO F

As localizações na rede de um cristal onde átomos ou íons estão ausentes denominam-se vacâncias. Dependendo da base que é formada o cristal é possível termos várias configurações de vacâncias, dependendo do elemento que está ausente. Se a base é de apenas um elemento, todas as vacâncias são equivalentes.

O aprisionamento pela vacância aniônica do mesmo número de elétrons que a carga do íon ausente dá origem ao centro F conforme mostrado na figura (12).

ALCA \ HALOG	F	Cl	Br	I
Li	△	△	△	△
Na	△	△	△	△
K	△	△	△	△
Rb	△	△	△	△
Cs	△	○	○	○

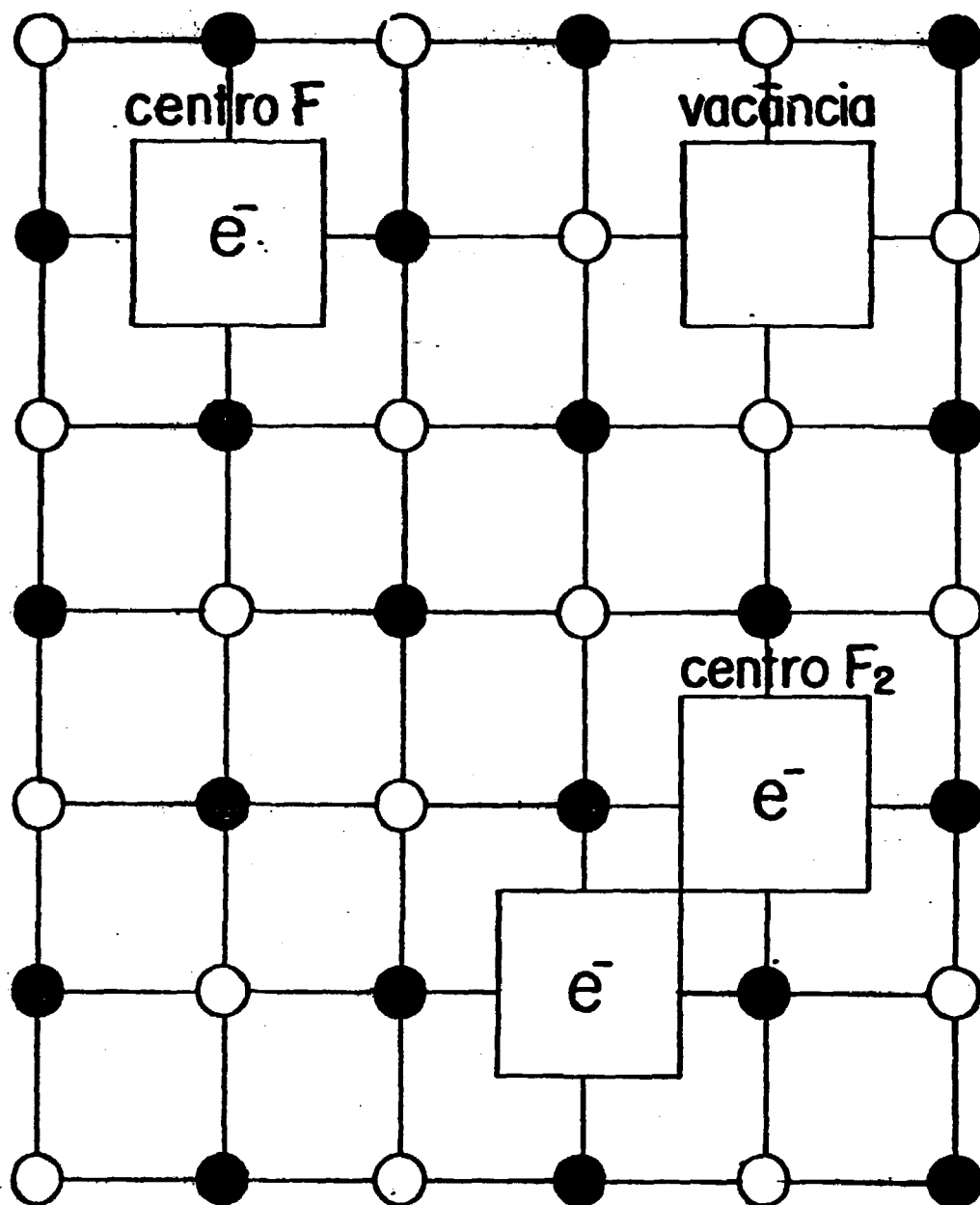
△ = estrutura cúbica de face centrada

○ = estrutura cúbica simples

FIGURA 11 - Cristais de haletos alcalinos

COMISSÃO DE LICENCIAMENTO DE PESSOAL DOCENTE/SP





○ Halogênios

● alcalinos

FIGURA 12 - Representação esquemática de uma vacância, de um centro F e de um centro F<sub>2</sub>,

Em haletos alcalinos, a criação dos centros F de maneira eficaz e controlada é feita através de dois métodos: redução termoquímica e danos de irradiação. O processo de redução termoquímica consiste em aquecer o cristal de haleto alcalino até uma temperatura próxima da fusão ( geralmente 509 C abaixo da temperatura de fusão ) em uma atmosfera de vapor do constituinte alcalino neutro. Ocorre então uma reação na superfície do cristal, e conseqüentemente há a produção de vacâncias aniônicas e elétrons livres, os quais difundem estatisticamente através do cristal. Para que a neutralidade elétrica do cristal seja mantido, os elétrons migram pelo cristal até serem capturados pelas vacâncias aniônicas, visto que em relação ao cristal ela comporta-se como uma carga pontual positiva isolada criando um potencial eletrostático atrativo para o elétron.

Danos de irradiação: - Quando um cristal é crescido sinteticamente, dois tipos de defeitos são gerados: Os defeitos intrínsecos e os extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são íons deslocados para posições intersticiais formando vacâncias na rede normal. Eles são gerados por razões termodinâmicas, e o par é denominado de par Frenkel. Outro fenômeno que ocorre durante o crescimento do cristal é a remoção de cátions e ânions em igual quantidade do interior do cristal para a sua superfície, formando uma nova camada. Conseqüentemente, igual número de vacâncias aniônicas e catiônicas são produzidos no interior do cristal. O par de vacâncias é conhecido como defeito Schottky.

Segundo o modelo de bandas para sólidos, os haletos alcalinos apresentam-se como isolantes. Neste modelo, as possíveis energias dos elétrons do cristal são distribuídas em duas bandas: A banda de valência, na qual os elétrons estão ligados aos íons da rede e a banda de condução, na qual os elétrons podem vagar livremente pelo cristal. As duas bandas estão separadas por um intervalo de energia proibida ( gap ) da ordem de 10 eV, que não podem ser ocupados pelos elétrons na rede perfeita.

Quando radiações com energias maiores que a do " gap " interagem com os íons do cristal pode ocorrer a remoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, ( Os lugares vazios deixados pelos elétrons na banda de valência são chamados de buracos ), formando o par elétron-buraco ( exciton

auto aprisionado), como também o deslocamento de íons de sua posição normal na rede para uma posição intersticial.

Os elétrons e buracos gerados pela radiação vagueiam livremente pelo cristal até serem capturados, tanto pelos defeitos intrínsecos como pelos extrínsecos dando origem aos centros de cor. O centro F é formado pela captura de um elétron por uma vacância aniônica. A descrição do centro F é usualmente feita considerando o modelo do poço de potencial quadrado tridimensional na região da vacância aniônica. A energia potencial é constante, igual a energia de Madelung, tipicamente da ordem de 9 eV.

Nos haletos alcalinos, o centro F apresenta uma banda de absorção bem definida cuja a posição espectral depende da temperatura e da sua natureza. A posição do pico de absorção do centro F à temperatura ambiente pode ser determinado a partir da relação de Ivey <sup>24</sup>

$$\lambda_{\max} (T) = 703 d^{1,84} \quad \text{II-67}$$

onde  $d$  é o parâmetro de rede do cristal à temperatura T, derivada a partir da relação empírica de Mollwo, conforme mostrado na fig. 13.

A influência do restante do cristal considerando os íons como cargas pontuais, dá origem a um potencial oscilante que se estende por alguns parâmetros de rede, decrescendo em média com o inverso da distância. O potencial total resultante sobre o elétron leva ao seguinte resultado quando o elétron passa do estado fundamental ao primeiro estado excitado <sup>25</sup>

$$E_{\text{exc}} - E_{\text{fun}} = \frac{3 \pi^2 \hbar^2}{8 m a^2} \quad \text{II-68}$$

onde  $a$  é a distância da origem da barreira de potencial.

Outro modelo proposto para os níveis de energia do centro F na absorção considera o elétron movendo-se num campo Coulombiano com uma massa efetiva  $m^*$  e uma constante dielétrica óptica  $k_0$ , tal como no átomo de hidrogênio. Neste modelo, a energia é dada por <sup>26</sup>

$$E_{\text{exc}} - E_{\text{fun}} = \frac{3 e^4 m^*}{8 k_0^2 \hbar^2} \quad \text{II-69}$$

No processo de emissão, o centro F apresenta bandas bem distintas, deslocados em relação à absorção. Um modelo que explica bem este fenômeno, chamado deslocamento de Stokes, é o de

coordenadas de configuração. Neste modelo, a interação do centro F com o cristal é representada por uma coordenada de configuração em torno da sua posição de equilíbrio. As energias dos estados eletrônicos são representados por parábolas, pois considera-se que o potencial resultante seja harmônico. As posições de equilíbrio são diferentes nos estados fundamental e excitado.

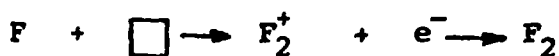
Além disso, os estados fundamental e excitado apresentam estados quânticos discretos. Tal separação em energia é justificada dentro da aproximação de Born-Oppenheimer<sup>2,7</sup>. Fisicamente assumimos que o elétron move em um potencial bem determinado pela posição instantânea dos íons vizinhos, enquanto as posições de equilíbrio e os estados vibracionais do núcleo são determinados pelas posições médias dos elétrons e depende portanto só do estado eletrônico. Durante a absorção, segundo o princípio de Frank-Condon<sup>27</sup>, a coordenada nuclear não varia o que resulta numa transição óptica vertical do estado eletrônico do estado fundamental para o excitado. Atingido o estado excitado, os estados eletrônicos relaxam rapidamente para o estado eletrônico vibrônico mais baixo estabilizando próximo a posição de equilíbrio, de onde ocorrem as emissões para os níveis vibracionais fundamentais.

A energia do fóton emitido é menor que a energia absorvida, explicando assim o deslocamento entre as bandas de absorção e emissão, conforme mostrado na figura (14). Tanto na absorção como na emissão, as larguras das bandas dependem fortemente da temperatura.

## II-2-3

### CENTROS $F_2$

O centro  $F_2$  constitui-se de dois centros F adjacentes segundo a direção  $\langle 110 \rangle$  no cristal. O mecanismo mais provável para a formação destes centros foi formulado por Delbeq<sup>28</sup> e constatada por Nahun<sup>8</sup> e Farge et al<sup>5,6</sup>. Segundo Delbeq, inicialmente há a formação de um estado intermediário que é a captura de uma vacância por um centro F, formando o centro  $F_2^+$ . Posteriormente este centro transforma-se em centro  $F_2$  pela captura de um elétron.



A figura (15) mostra o espectro de absorção do centro  $F_2$  no LiF. A figura (16) mostra o espectro de luminescência.

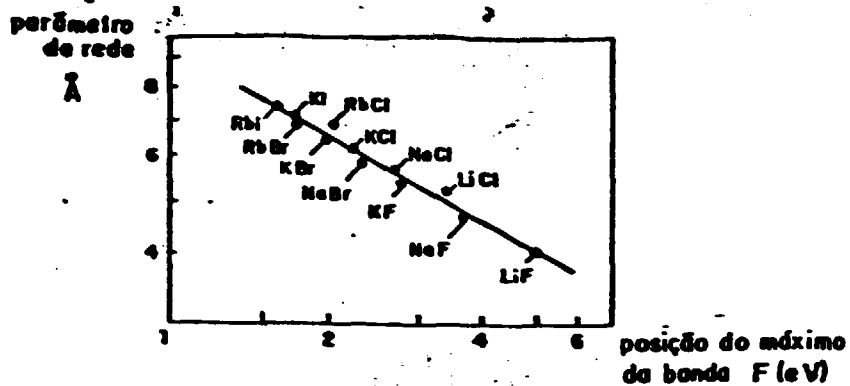


FIGURA 13 - Dependência do máximo da banda F em função do parâmetro de rede do cristal

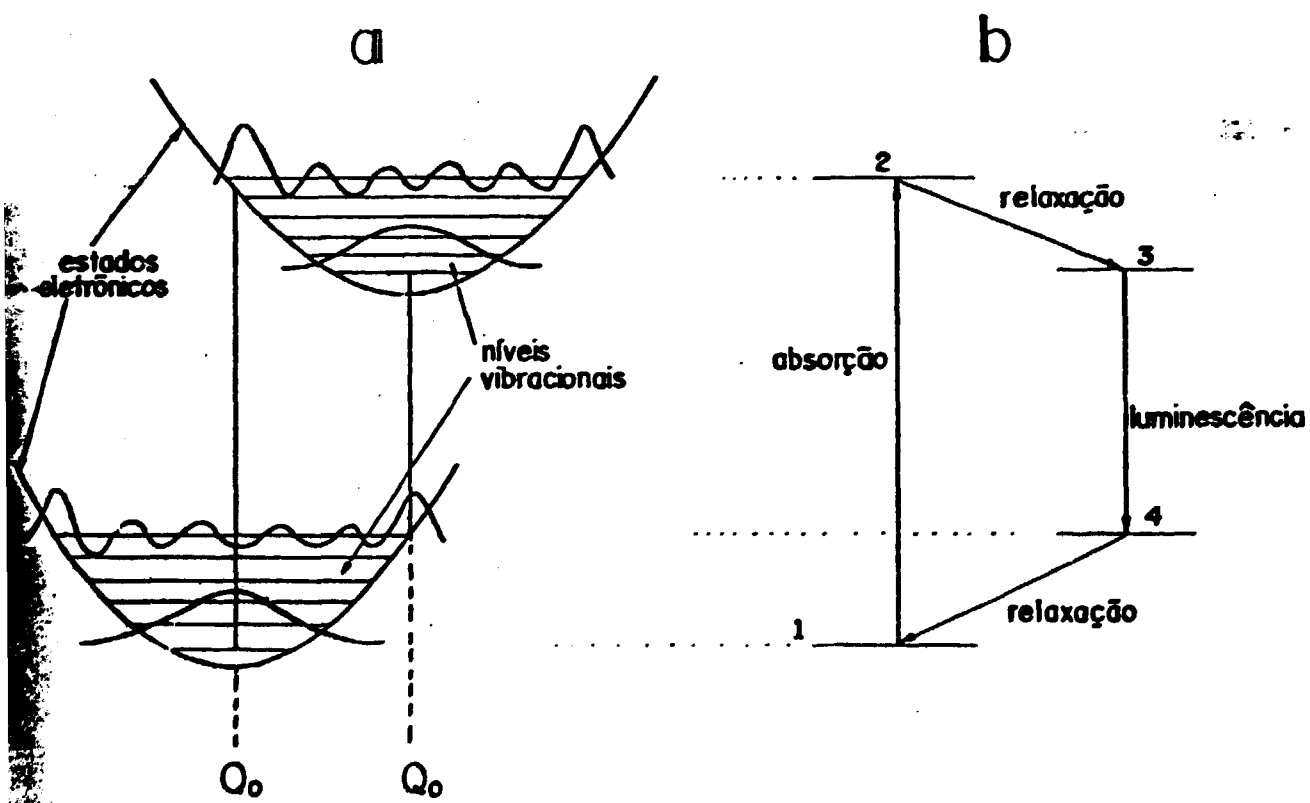


FIGURA 14 - (a) Diagrama de coordenadas de configuração na aproximação de Born-Oppenheimer. (b) Ciclo óptico de absorção e emissão.

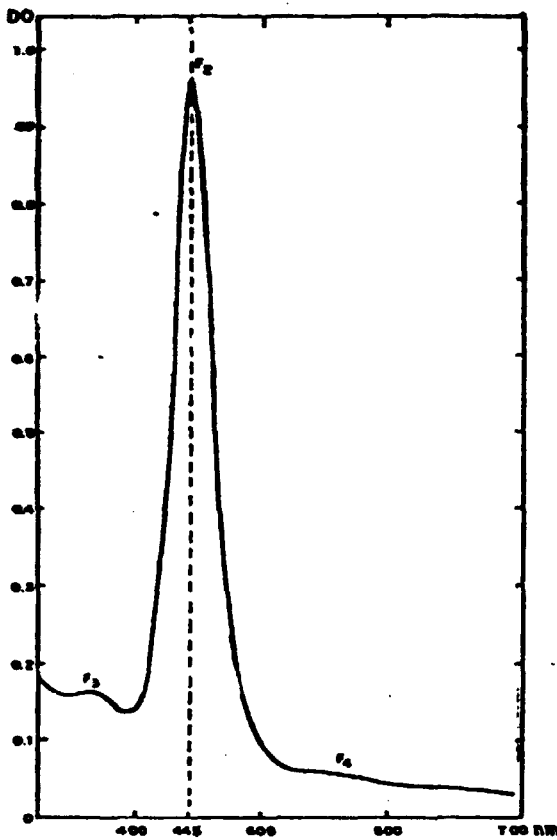


FIGURA 15 - Espectro de absorção do centro F<sub>2</sub> no LiF:Mg

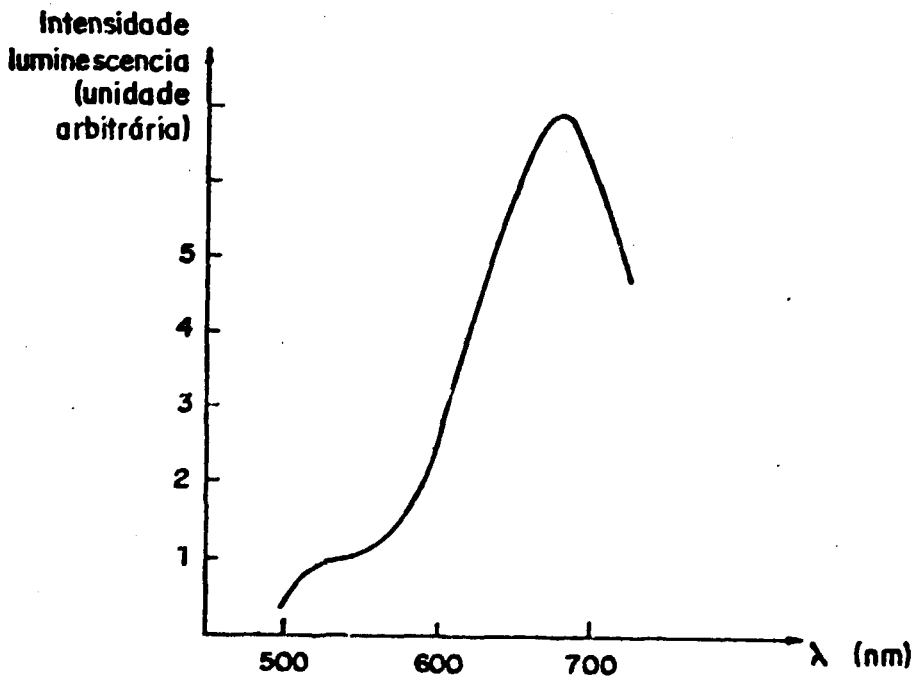


FIGURA 16 - Espectro de luminescência do centro F<sub>2</sub> em LiF, com excitação em 440 nm.

### III - EXPERIMENTOS E RESULTADOS

#### III - 1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Foram desenvolvidas duas configurações para se obter a ação laser do centro  $F_2$  em monocristais de LiF puros ou impurificados com magnésio. Na primeira, utilizamos o material laser ativo em forma de lâminas cujas dimensões típicas eram da ordem de  $2 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$  em uma cavidade aproximadamente hemisférica bombeado por um laser de corante por sua vez bombeado por um laser de nitrogênio. Na segunda configuração utilizamos o material laser ativo em forma de um bastão cilíndrico cujas dimensões típicas eram de 4,0 mm de diâmetro por aproximadamente 60 mm de comprimento em uma cavidade difusa bombeada por uma lâmpada de Xenônio. Em ambas as configurações o regime de excitação foi de modo pulsado.

#### III - 2 CRESCIMENTO de CRISTAIS

Os monocristais de LiF puros ou impurificados com magnésio foram crescidos em nossos laboratórios pelo método de Czochralski modificado<sup>29</sup>. Este método consiste em fundir os reagentes em um cadinho e a partir de uma semente iniciar o crescimento do cristal. Geralmente logo após a fusão, faz-se um superaquecimento e toca-se a semente à superfície do material fundido. Ocorre então a fusão da parte da semente em contacto, porém como ela está presa a um sistema de puxamento refrigerado a água, estabelece-se um gradiente térmico entre a semente e o material fundido. Através do controle das temperaturas, quando o equilíbrio sólido-líquido é atingido, inicia-se o crescimento do cristal com a incorporação à mesma estrutura cristalina da semente os componentes da solução.

No crescimento de nossos cristais a orientação das sementes utilizadas foi a direção cristalográfica  $\langle 100 \rangle$ . Para evitar a incorporação de elementos indesejáveis, utilizou-se um cadinho de platina pois ele é inerte e também o sistema foi mantido durante todo o processo de crescimento em atmosfera de argônio ultra puro. Os parâmetros de crescimento são controlados pela velocidade de puxamento e avaliados visualmente. As dimensões típicas dos cristais crescidos eram aproximadamente de 25mm de

diâmetro por 70 mm de comprimento.

### III - 3 CARACTERIZAÇÃO DOS CRISTAIS

A primeira inspeção dos cristais é feita visualmente. Se ele apresentar um formato homogêneo e uma transparência óptica em toda a sua extensão podemos avaliar a sua qualidade óptica. No caso dos cristais de LiF dopados com magnésio, se ocorrer a formação de aglomerados, será notada visualmente. Se ocorrerem mudanças bruscas nas condições durante o crescimento haverá a formação de tensões. Selecionados os cristais, a etapa seguinte consiste em se determinar a sua estrutura cristalina, a orientação cristalográfica, as quantidades do dopante presentes no sólido.

#### III - 3 - 1 ESTRUTURA CRISTALINA

Para determinarmos se o cristal era de fato um monocristal foram feitas análises utilizando-se a técnica de difração de raios-x pelo método de Guinier-Hägg. Esta técnica fornece os valores do ângulo de Bragg ( $\theta_{hkl}$ ) em função do comprimento de onda da radiação monocromática incidente. Utilizando-se a lei de Bragg, calcula-se  $d_{hkl}$  e através deste a constante de rede. Para estas medidas foi utilizada uma câmara de Guinier-Hägg, XDC-700. O valor do parâmetro de rede encontrado foi 4,027 Å, em concordância aos valores citados na literatura<sup>30</sup>. O eixo cristalográfico foi determinado utilizando-se uma câmara de quatro eixos acoplados a um difratômetro de raios-x. A direção de crescimento encontrada foi  $\langle 100 \rangle$ , conforme a orientação pré-estabelecida pela semente, não ocorrendo portanto nenhum desvio do eixo durante o crescimento.

#### III - 3 - 2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DO DOPANTE

Para se determinar as quantidades do dopante nos cristais de LiF impurificados com magnésio, foram feitas análises utilizando-se a técnica de espectrografia de absorção atômica semi-quantitativo. Os cristais foram divididos ao longo do seu comprimento em dez partes aproximadamente iguais. Foram feitas análises em apenas cinco partes, as quais foram escolhidas alternadamente a partir da primeira.



Apesar da concentração de magnésio adicionada na fusão ter sido de 1000 ppm , os valores encontrados no cristal foram pela ordem de crescimento : 1ª , 3ª , e 5ª partes analisadas a apresentaram 400 ppm e as 7ª e 9ª partes 500 ppm. Apesar do ideal é obter cristais com uma distribuição uniforme do dopante para se ter uma distribuição homogênea e isotrópica ao longo do cristal dos defeitos a serem produzidos , a física que rege o mecanismo de crescimento de cristais mostra através da lei<sup>31</sup>

$$C_s(z) = K C_o (1 - g)^{(K - 1)} \quad \text{III-01}$$

que a concentração  $C_s(z)$  do dopante varia através do cristal durante o crescimento. Na equação (III-1) , K é o coeficiente de segregação do dopante ; g é a fração solidificada e  $C_o$  é a concentração inicial do dopante. Concluimos portanto que o nosso cristal apresenta um perfil muito próximo do ideal.

#### III - 4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para serem usados na cavidade hemisférica, as amostras foram preparadas clivando-se o cristal em lâminas de espessura típica de 2,0 mm segundo o plano 100 . As dimensões laterais eram de aproximadamente ( 10 x 20 ) mm<sup>2</sup>.

#### III - 5 LAPIDAÇÃO E POLIMENTO

As lâminas para serem usadas na cavidade oscilante precisam ter uma qualidade óptica tal que a sua planicidade seja melhor que o comprimento de onda oscilante na cavidade laser. Além disso , a sua superfície deve estar isenta de riscos e buracos , os quais espalham a radiação. Por isso, foi construído um sistema de lapidação e polimento de cristais. Primeiramente foi confeccionados três discos de ferro-doce com diâmetro de 250 mm e espessura de 25 mm , cujas superfícies foram retificadas. Na superfície dos discos foram feitos sulcos concêntricos com 3 mm de espaçamento por 0,5 mm de profundidade. Estes sulcos, além de reter o abrasivo, servem para refrigerar a superfície da amostra durante a lapidação. Como a qualidade óptica dos cristais lapidados dependem da planicidade dos discos de lapidação, os mesmos foram lapidados até se conseguir uma planicidade aceitável. Este processo consiste em lapidar os três discos entre si. Seja A, B e

C os discos. O primeiro passo consiste em lapidar o disco A contra o disco B. No processo usamos como abrasivo  $AlO$  e como lubrificante água potável. O tamanho dos grãos dos abrasivos usados eram diminuídos a cada etapa. No início do processo usamos  $AlO-600$  e no final  $AlO-1000$ . No fim de cada etapa os discos eram levemente polidos, usando-se pasta de diamante como abrasivo, a fim de verificar a sua planicidade. A verificação era feita com um plano óptico de quartzo cuja planicidade era melhor que  $\lambda/10$  na raia amarela da lâmpada de sódio. Geralmente, no primeiro passo, um dos discos tende a ficar com a sua superfície côncava e o outro convexo. Supondo que o disco A tenha ficado côncavo e o disco B convexo, o segundo passo consiste em lapidar qualquer um desses discos com o disco C. Supondo que foi lapidado o disco A contra o disco C; como o disco A é côncavo, o disco C tende a ficar convexo. O terceiro passo consiste em lapidar os dois discos convexos os quais tenderão a ficar planos. Porém, o disco que fica em cima tende a ficar côncavo. O próximo passo consiste em lapidar os dois discos côncavos e assim por diante. O processo como um todo é repetido tantas vezes quantas forem necessárias até se conseguir a planicidade desejada.

No desenvolvimento de nosso trabalho fizemos três discos com planicidade melhor que  $150 \text{ nm}$  em uma região de  $80 \text{ mm}$ . Esta avaliação foi feita com um plano óptico cujo diâmetro era de  $80 \text{ mm}$ .

Para a lapidação dos cristais foi desenvolvido um sistema eletro-mecânico na qual os discos de lapidação eram acoplados e cuja a velocidade de rotação era ajustada conforme as necessidades. Os cristais eram mantidos presos a um sistema que permitia os ajustes da pressão de lapidação e também do posicionamento da superfície do cristal em relação ao disco de lapidação. Novamente, o processo de lapidação dos cristais iniciava-se com o uso de um abrasivo grosso e terminava com um bem fino. Em nossos trabalhos, utilizamos  $AlO-600, 800, 1000$  e  $SiC-2000$  e como lubrificante uma solução de  $Na_2CO_3$  diluída em água numa concentração de  $5\%$ . Em cada passo procuramos eliminar os riscos e buracos, de maneira que a superfície ficasse a mais homogênea possível. A inspeção da qualidade da superfície foi controlada com o uso de um microscópio. Se durante alguma etapa intermediária do processo ocorresse da a mostra se riscar ou apresentar algum buraco profundo, a experiência no mostrou que é de bom senso recomeçar o processo, pois o tempo total gasto ainda assim será menor do que tentar remediar. Em cada etapa da lapidação gastava-se apenas alguns minutos. O maior

cuidado deve ser tomado quando se muda de abrasivo. A limpeza deve ser completa para que não fique grãos do abrasivo, nem no cristal, nem no disco, pois a presença de grãos maiores são em grande parte os responsáveis por riscos e buracos no cristal.

Apesar de existirem literaturas sobre lapidação e polimento, apenas a prática nos mostra os melhores caminhos a seguir sempre embazados em critérios e no bom senso. Se após a lapidação com o abrasivo mais fino a superfície do cristal se apresentar homogênea, isenta de riscos e buracos, ela está pronta para ser polida. Para tal, foram confeccionados discos de cera de abelha, visto que segundo a literatura<sup>32</sup> é o mais indicado para o polimento de LiF. O abrasivo usado no polimento foi  $Al_2O_3$ , com granulação de  $0,3 \mu m$ . O lubrificante usado foi água e a pressão de polimento de  $80 g cm^{-2}$ . O tempo gasto no polimento dependia da área do cristal. Em geral, em cristais com superfície de  $2 cm^2$  gastava-se algumas horas. As planicidades obtidas em nossos cristais foram da ordem de  $\lambda/4$

### III - 6 IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a produção dos centros de cor foram usados dois tipos de radiação: raios-x e feixe de elétrons. Para a irradiação com raios-x foi usado um espectrômetro semi-automático da Rigaku Denki Co Ltd, com gerador geigerflex de porta amostra girante, o qual permitia uma melhor homogeneização da energia absorvida pelo cristal. O tubo utilizado continha alvo de tungstênio e janela de berílio. A tensão de operação foi 50 kV e a corrente 40 mA.

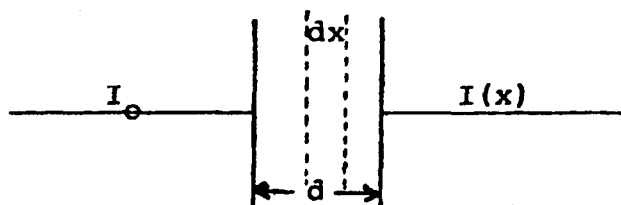
As amostras, envoltas em papel alumínio para evitar a excitação pela luz ambiente dos centros produzidos, foram colocados a uma distância de 3 cm da janela de berílio, protegidos por um filtro de alumínio de 1 mm de espessura, com a finalidade de absorver os raios-x de baixa energia, cuja a penetração na amostra é muito pequena, causando uma coloração apenas superficial. Como a exposição prolongada da amostra à radiação acarretava uma elevação na temperatura, o processo da irradiação foi feito de maneira intermitente, isto é, irradiava-se a amostra por 15 minutos e descansava-se 15 minutos até se completar a dose necessária.

Na irradiação com elétrons foi utilizado o acelerador linear do IPEN. A energia dos elétrons era de 1,5 MeV, a corrente de 1,0 mA e a frequência de varredura de 100 Hertz. Nestas condições a profundidade de penetração era de 2,3 mm. O tempo total

de irradiação foi de 10 minutos, sendo 5 minutos em cada face. As amostras também estavam envoltas em papel alumínio para evitar a excitação dos centros formados pela luz ambiente. Devido as condições de operação do acelerador linear não foi possível evitar o aquecimento das amostras durante o processo de irradiação.

### III - 7 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Para as medidas de absorção óptica foi utilizado um espectrofotômetro da Varian, modelo Cary 17-D. A figura (17) mostra o diagrama de bloco do aparelho. A região espectral de abrangência deste aparelho vai de 190 a 2500 nm. A região espectral que compreende a faixa de 400 a 2500 nm é excitada por uma lâmpada de filamento de tungstênio e a região de 190 a 400 nm por uma lâmpada de arco de deutério. A medida da absorção óptica é feita através da detecção fotoelétrica com uma célula fotocondutora de PbS no intervalo entre 700 a 2500 nm e com uma fotomultiplicadora entre 190 a 700 nm. Como resultado da medida, o que se obtém é a densidade óptica de absorção pelo material em função do comprimento de onda da radiação. A densidade óptica de absorção está relacionada ao coeficiente de absorção da amostra  $k$ , definido em termos da intensidade  $I$  da radiação incidente e a fração  $dI$  absorvida pelo material em uma espessura  $dx$ .



$$dI = k I dx \quad \text{III-02}$$

Integrando em toda a espessura  $d$  do cristal, temos:

$$I = I_0 \exp(-kd) \quad \text{III-03}$$

A densidade óptica  $DO$  é definida como sendo:

$$DO = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{III-04}$$

A constante de absorção  $k$  do material expressa em

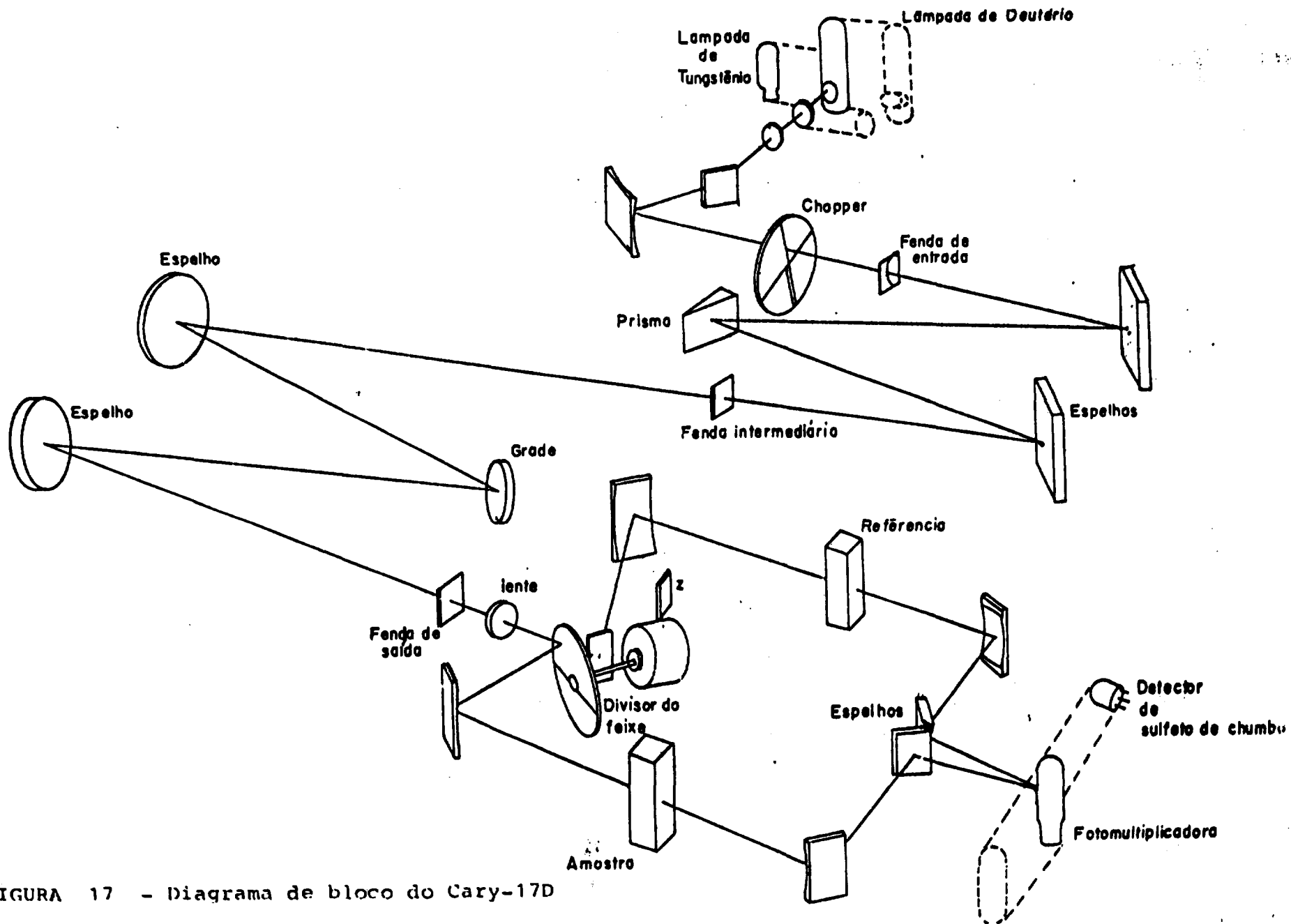


FIGURA 17 - Diagrama de bloco do Cary-17D

função da densidade óptica é dada por :

$$k \text{ ( cm}^{-1} \text{ )} = 2,303 \frac{DO}{d}$$

III-05

### III - 8 O CENTRO $F_2$ NO LiF COMO MEIO LASER ATIVO

No LiF, o pico da banda  $F_2$  está localizada em torno de 445 nm à temperatura ambiente. Este centro assemelha-se a molécula de hidrogênio. Meyer e Wood<sup>33</sup>, considerando este modelo calcularam os níveis de energia, obtendo oito estados, porém devido a paridade somente três transições são permitidas. Uma delas é obtida com luz polarizada na direção  $\langle 110 \rangle$  e as outras duas ocorrem com absorção de luz polarizada nas direções  $\langle 110 \rangle$  e  $\langle 001 \rangle$ , muito próximas da banda de absorção do centro F.

O ciclo de bombeamento óptico do centro  $F_2$  consiste de quatro passes: excitação, relaxação, luminescência, e relaxação de volta à configuração normal, conforme mostrado na figura (18). Os tempos de relaxação são da ordem de picosegundos e o de luminescência da ordem de nanosegundos<sup>34,35</sup>. Portanto, o centro  $F_2$  pode ser considerado como um sistema ideal de quatro níveis absorvendo e emitindo. A seção de choque de absorção é da ordem de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ <sup>36</sup> e a seção de choque de emissão estimulada de  $(6 \pm 2) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ <sup>36</sup>, comparável aos dos corantes orgânicos. A força de oscilador do centro  $F_2$  para a absorção é da ordem de 0,41<sup>37</sup>. Portanto, a população invertida no limiar da ação laser pode ser obtida a partir da equação (II-24) com o auxílio de (II-32). Considerando uma transmissão de 3% no espelho de saída, uma perda combinada de 10% e uma cavidade com 100 mm de comprimento, teremos

$$n_{th} \geq 10^{14} \text{ centros cm}^{-3}$$

Este valor estimado nos dá uma idéia da quantidade mínima de centros  $F_2$  que precisam ser criados nos cristais de LiF para serem usados na cavidade.

### III - 9 CURVAS DE COLORAÇÃO

A quantidade de centros  $F_2$  nas amostras foi determinada utilizando-se a fórmula de Smakula:<sup>38</sup>

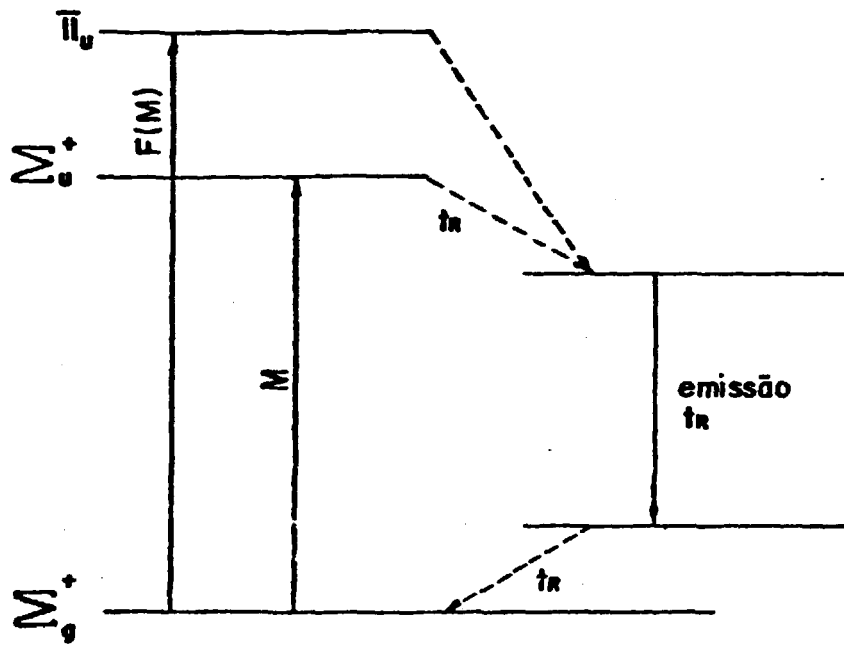


FIGURA 18 - Ciclo de bombeamento óptico do centro F<sub>2</sub>

$$N = 0,87 \cdot 10^{17} \cdot \frac{n}{(n^2+2)^2} \cdot \frac{k W}{f} \text{ ( cm}^{-3} \text{ ) III-06}$$

onde consideramos a forma da banda gaussiana.  $n$  é o índice de refração do material,  $k$  o coeficiente de absorção,  $f$  a força de oscilador de absorção e  $W$  a largura total da curva de absorção do centro de cor ameia altura. As figuras (19) e (20) mostram a curva de produção dos centros  $F_2$  em função do tempo de irradiação usando-se como fontes de irradiação raios-x e raios- $\gamma$  respectivamente.

### III - 10 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS CENTROS $F_2$

#### III - 10 - 1 TRATAMENTO TÉRMICO

Foi feito um estudo termodinâmico no intervalo entre 300 a 323 K, para verificar a influência da temperatura na estabilização dos centros  $F_2$ . As amostras foram tratadas termicamente em um pequeno forno, em atmosfera ambiente. As temperaturas foram controladas manualmente e as amostras estavam envoltas em papel alumínio. Após alguns minutos de estabilização da temperatura do forno, a amostra era colocada e deixada por alguns minutos até atingir o equilíbrio térmico. Então a amostra era retirada e deixada esfriar até atingir o equilíbrio com a temperatura ambiente. Em cada etapa do processo era medida a densidade óptica dos centros  $F_2$ . De um modo geral, a densidade óptica dos centros  $F_2$  se manteve, ocorrendo apenas um ligeiro aumento ao redor de 320 K, porém não significativo. Estes resultados permitem concluir que o centro  $F_2$  pode ser usado como meio laser ativo mesmo que ocorra pequenas oscilações na temperatura ambiente sem nenhum problema.

#### III - 10 - 2 IRRADIAÇÃO COM LUZ

Como a banda de absorção do centro  $F_2$  está centrada em 445 nm com mais de 100 nm de largura, pode ser bombeada em qualquer linha dentro da banda, visto que ela representa um caso



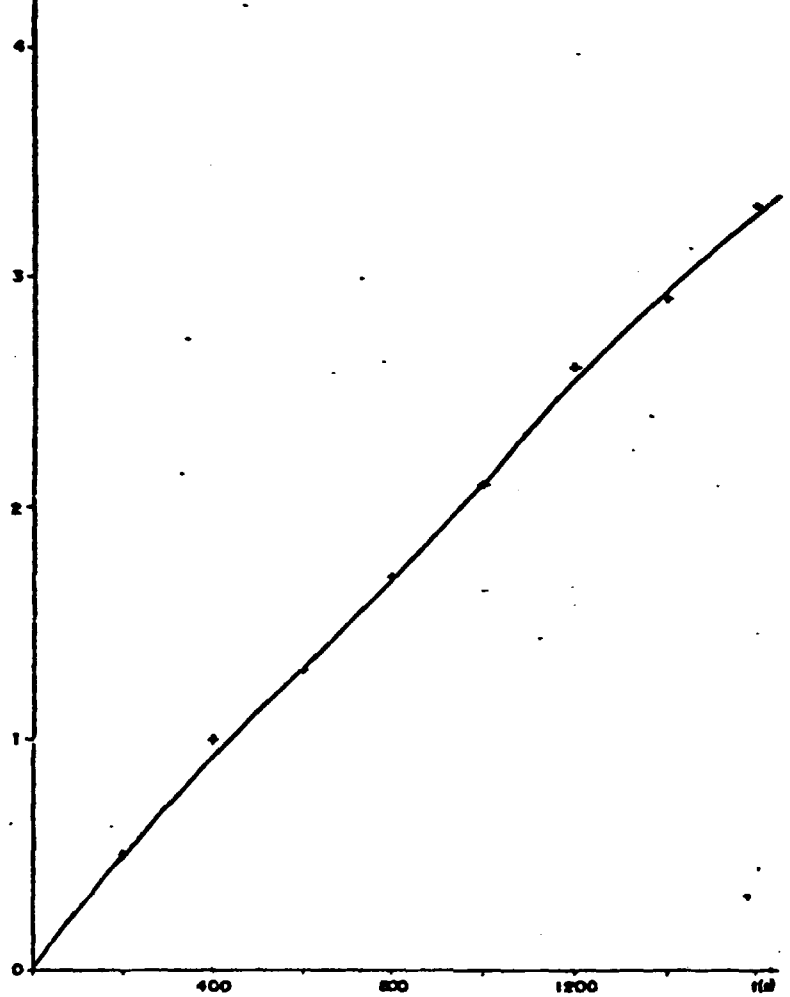


FIGURA 19 - Curva de coloração do centro  $F_2$  no LiF com raios-x.

Nº CENTROS  $F_2$   
 $\times (10^{17} \text{cm}^{-3})$

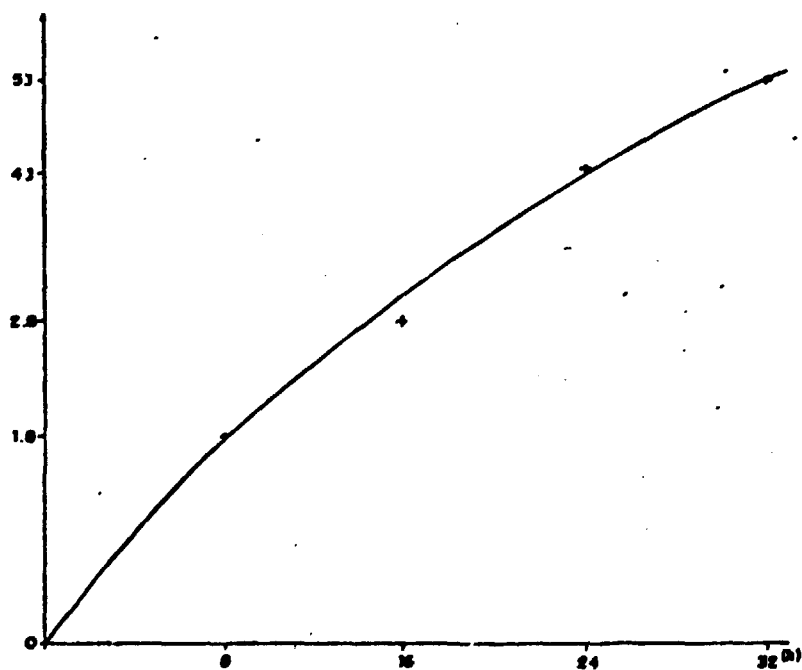


FIGURA 20 - Curva de coloração do centro  $F_2$  no LiF com raios gama.

extremo de alargamento homogêneo<sup>34</sup>. Fêz-se portanto um estudo da ação da radiação num intervalo entre 500 e 650 nm. Montou-se um sistema óptico de iluminação usando-se como fonte de radiação uma lâmpada de Xenônio de 1000 watts. A figura ( 21) mostra o esquema de iluminação. As amostras foram expostas à radiação filtrada por um período de 30 minutos . As medidas de densidade óptica revelaram o aparecimento de uma nova banda de absorção na região de emissão do centro  $F_2$ , antes transparente. Esta nova banda é indesejável, pois acarreta uma auto-absorção pelo cristal da emissão do centro  $F_2$ , inibindo assim qualquer tentativa de se conseguir um ganho para a operação do laser. A banda do centro  $F_2$  não se alterou, porém, como existe uma outra banda muito próxima que é a do centro  $F_3$ , não é conclusivo afirmar que não houve mudanças na banda do centro  $F_2$ .

### III - 11 SISTEMA DE BOMBEAMENTO

O laser de centros  $F_2$  foi bombeado por um laser de corante ( modelo D1-100 da Coherent Radiation) ,por sua vez bombeado por um laser de nitrogênio (modelo UV-300 da Molelectron). O corante usado foi Coumarim - 2 diluído em etanol PA numa concentração de  $3.10^{-3}$  molar. O laser de nitrogênio apresentava uma emissão em 337 nm com potencia pico estimada em 300kW. O laser de corante apresentava uma banda de emissão sintonizavel em torno de 447 nm com potência pico estimada em 30 kW. A figura ( 22) mostra o esquema do bombeamento.

A cavidade oscilante foi projetada e construída nas oficinas do IPEN. Como o sistema opera a temperatura ambiente foi escolhido aço inoxidável como material para a construção do sistema de fixação dos espelhos e do meio ativo ,visto que para pequenas variações na temperatura ambiente não ocorre problemas significativos devidos às dilatações ou contrações do material.

A figura ( 23) mostra o esquema da cavidade. Os suportes dos espelhos eram dotados de micrômetros para permitir um ajuste preciso da posição. A posição relativa dos espelhos também era ajustável de acordo com a configuração utilizada. Dentro das condições disponíveis em nossos laboratórios, optamos por um bombeamento colinear, visto que nessa configuração é possível controlar a área de bombeamento sobre o cristal com bastante simplicidade. Foram então confeccionados dois espelhos com

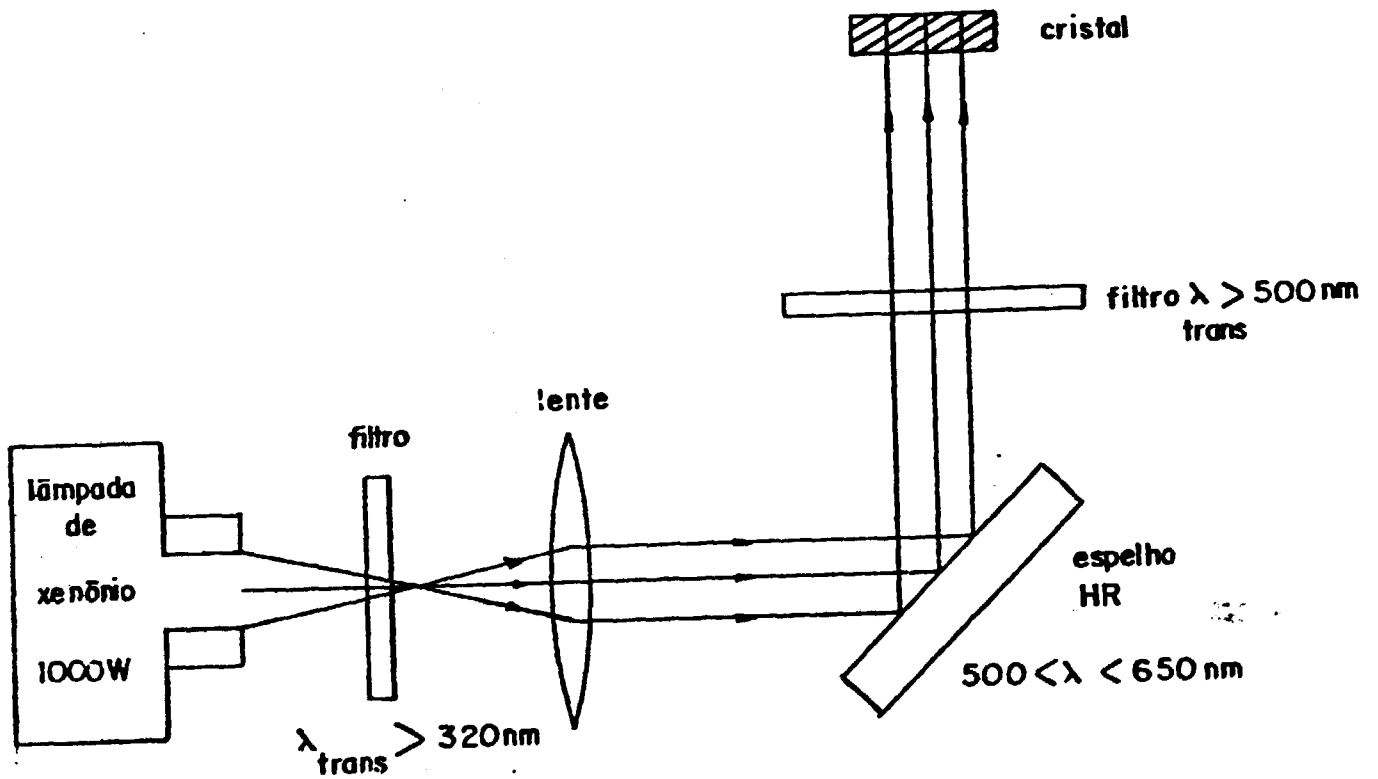


FIGURA 21 - Esquema de iluminação do cristal de LiF com uma lâmpada de xenônio de 1000 W .

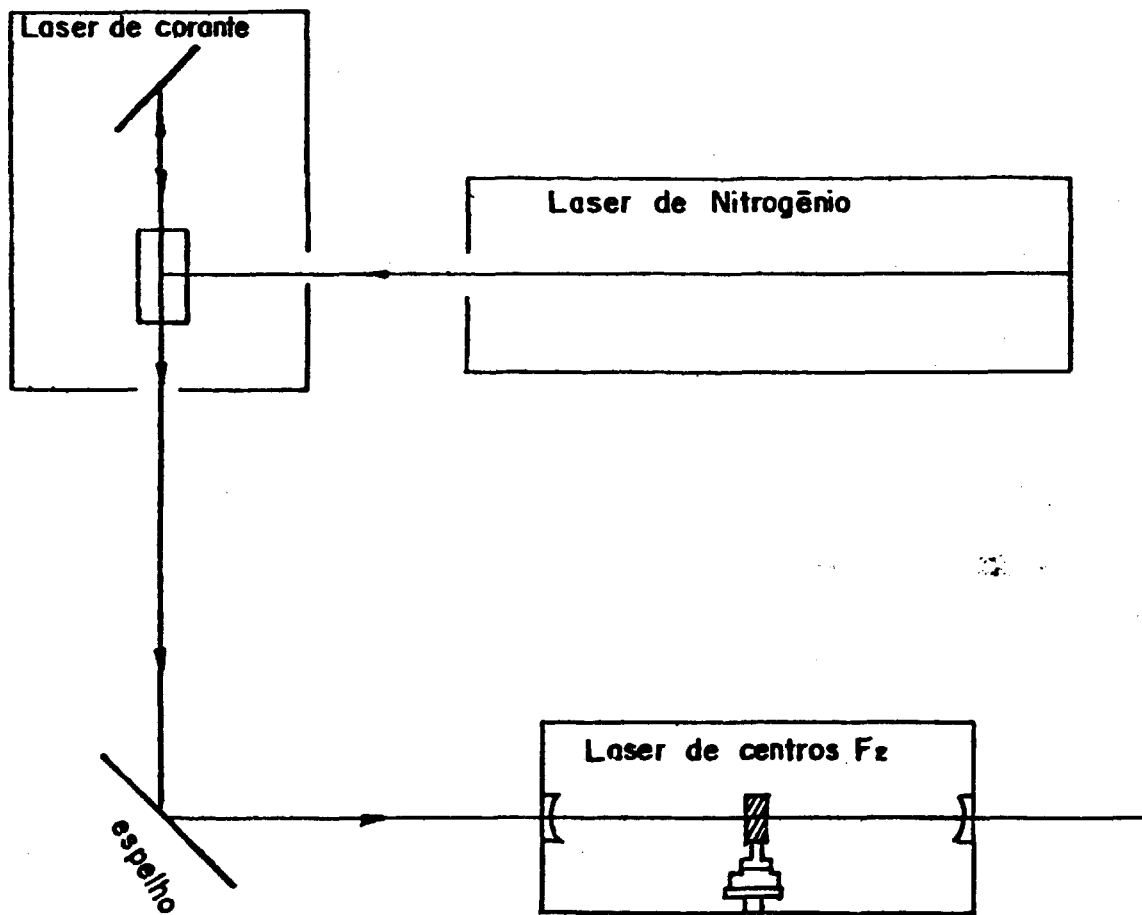


FIGURA 22 - Esquema de bombeamento do laser de centros F<sub>2</sub>

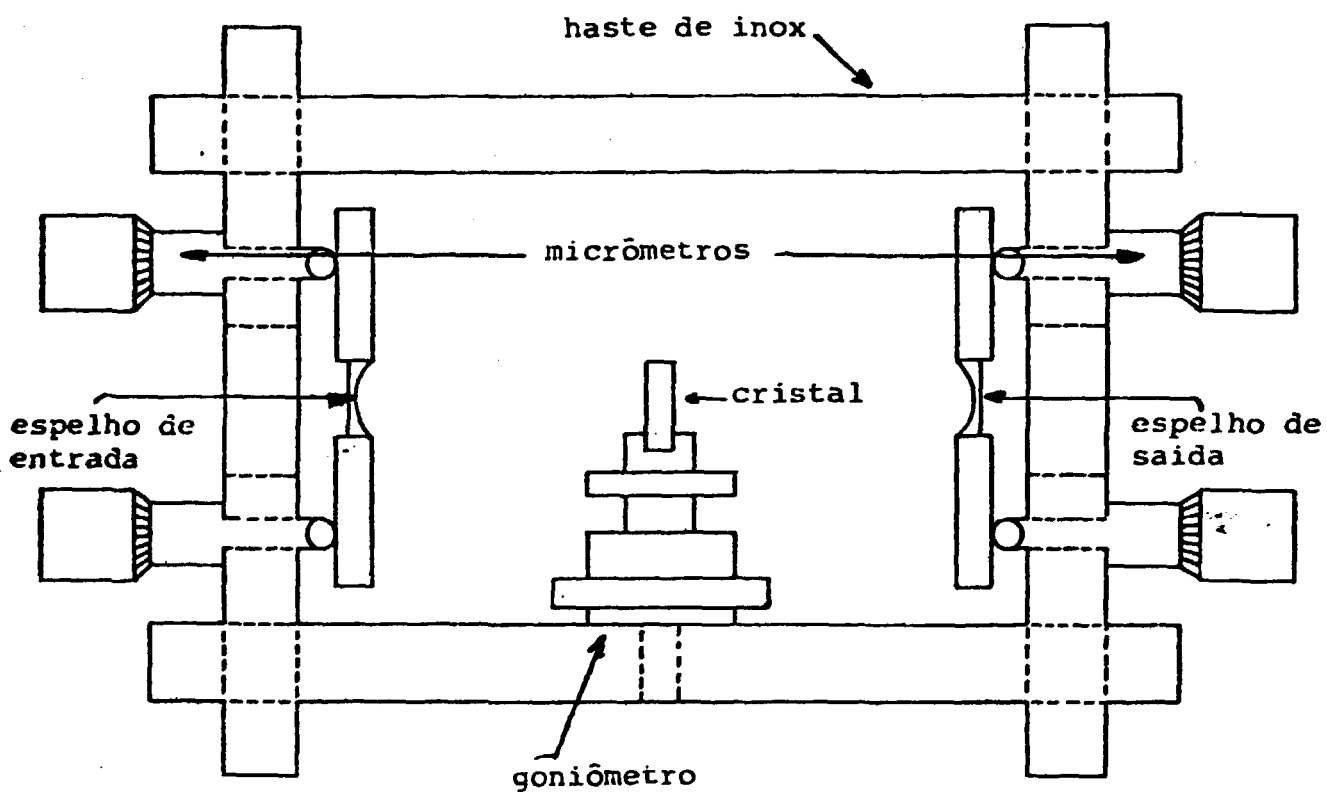


FIGURA 23 - Esquema da cavidade do laser de centros  $F_2$ .

50 mm de raio de curvatura . Os substratos foram encomendados à Funbec. Um dos espelhos era dicróico ,isto é, altamente transmissor em 445 nm e altamente refletor em 690 nm ;e o outro permitia uma transmissão de 3% em uma banda centrada em 690 nm. A distância de separação dos espelhos era de 80 mm e o cristal contendo o meio ativo ficava posicionado simetricamente entre eles. O espelhamento foi feito em nossos laboratórios.

### III - 12 O CRISTAL LASER

As lâminas de LiF contendo os centros  $F_2$  eram colocados na cavidade oscilante presa a um suporte com ajuste goniométrico com o plano 100 perpendicular ao eixo óptico da cavidade. As dimensões típicas dos cristais usados eram de 10x20 mm<sup>2</sup> de lado com espessuras variando de 2 a 4 mm. O goniômetro permitia ajustar o ângulo com uma precisão de 6' de arco. A concentração típica de centros  $F_2$  nos cristais eram de  $10^{17}$  centros /cm<sup>3</sup> .

### III - 13 OPERAÇÃO DO LASER DE CENTRO DE COR

O primeiro passo para a operação do laser consistia em fazer um pré-alinhamento da cavidade. Com o sistema bombeador em funcionamento regulava-se a altura da cavidade do laser de centros de cor, tal que o feixe passasse pelo centro do suporte dos espelhos, isto é, o eixo óptico da cavidade. Com o eixo óptico definido ,usamos um laser de He-Ne para fazer o alinhamento dos espelhos e do cristal. Inicialmente o cristal era colocado no suporte e a sua posição ajustada até que a sua face ( plano 100) ficasse perpendicular ao feixe bombeador, o que era conseguido visualizando-se as figuras de interferência na saída do laser de He-Ne . Em seguida era colocado o espelho de saída e ajustado de tal maneira que o feixe refletido retornasse pelo mesmo caminho de incidência. Logo após era colocado o espelho de entrada o qual era ajustado de tal maneira que reproduzisse as figuras de interferência . Finalmente era colocado a lente de focalização do feixe bombeador, de tal maneira que o seu eixo óptico coincidissem com a da cavidade. A distância focal da lente usada era de 100 mm . A distância da lente ao espelho de entrada era ajustada conforme a área do cristal que se desejasse bombear. Em seguida o cristal era colocado em ângulo de Brewster<sup>39</sup> em relação

à componente TM do feixe bombeador. Como o índice de refração do LiF é 1,3915 o valor desse ângulo é  $54^{\circ}29'$ . Feito isso, iniciava-se o bombeamento e fazia-se um "bleaching" nessa região do cristal. Com isso, o feixe bombeador era absorvido pelo cristal, passava quase que totalmente através do cristal. Quando isso acontecia, fazia-se o alinhamento final, ajustando-se o espelho de saída de tal maneira que o feixe bombeador retornasse pelo mesmo caminho de incidência. Esta forma de alinhamento mostrou-se bastante prática, visto que podia-se visualizar o caminho óptico do feixe através do cristal. Nesta etapa a taxa de bombeamento foi de 10 Hz e a potência de bombeamento a máxima.

Em seguida, o feixe bombeador era bloqueado e a região de bombeamento do cristal era mudada. Feito isto, o feixe era liberado e reiniciava-se o bombeamento. Com um pequeno ajuste no espelho de saída iniciava-se a emissão laser do centro  $F_2$ . A radiação laser emitida era bastante visível, numa coloração vermelha escura. O formato geométrico da seção reta do pulso emitido era assimétrico, com aproximadamente  $3 \text{ mm}^2$  de área projetado sobre um anteparo a alguns metros do espelho de saída do laser. Uma forma de se confirmar a ação laser foi diminuir a potência de bombeamento do laser de nitrogênio. Em 17 kV, a emissão vermelha escura cessava, porém persistia a luminosidade dentro da cavidade. Aumentando um pouco a tensão a emissão laser retornava, estimando-se desta forma que a potência elétrica de limiar da ação laser do centro  $F_2$  era de 17 kV de tensão de entrada no laser de nitrogênio.

O regime da emissão laser observado foi temporário, isto é, após algumas centenas de pulsos cessava-se a emissão laser, devido a região de bombeamento sofrer o processo do "bleaching". Este processo deve-se a um efeito de destruição dos centros  $F_2$  por um processo de fotoionização por dois fótons<sup>40</sup>. Desta forma, para cada experimento era necessário mudar a região de bombeamento do cristal. Controlando o efeito da focalização do feixe bombeador sobre o cristal, com a tensão do laser de nitrogênio em 25 kV conseguimos obter 650 pulsos em uma mesma região do cristal. Em condições similares, Robert W. Boyd et al<sup>41</sup> conseguiram no máximo 70 pulsos. A energia do pulso medido por aqueles autores foi  $0,5 \mu\text{J}$  com duração temporal de 4 ns.

Este aumento de um fator de 10 no número de pulsos conseguidos deve-se a presença da impureza magnésio no cristal. Segundo Ranieri<sup>42</sup>, a presença de magnésio na rede favorece a estabilização dos centros  $F_2$ , visto que o íon  $\text{Mg}^{++}$  estabiliza o

anti-centro do centro  $F_2$ , impedindo assim o processo de recombinação com a restituição da rede normal. Em nossos trabalhos utilizamos inicialmente a impureza magnésio na concentração de 100 a 150 ppm o que permitiu a obtenção de aproximadamente 250 pulsos. Posteriormente a concentração foi 400 a 500 ppm, os quais permitiram a obtenção de 650 pulsos para uma mesma concentração de centros  $F_2$ . Recentemente T. Kurobori e N. Takeuchi<sup>37</sup> conseguiram mais de 5000 pulsos em uma mesma região do cristal, utilizando uma configuração similar a nossa. A concentração de magnésio utilizada por aqueles autores foi 0,02% em peso de  $MgF_2$  no crescimento dos cristais de LiF. A concentração dos centros  $F_2$  naquelas amostras foi da ordem de  $10^{17}$  centros  $cm^{-3}$ . Estes resultados confirmam a grande influência da impureza magnésio na estabilização dos centros  $F_2$ . A figura (24) mostra o esquema do processo de fotoionização por 2 fótons.

Para melhorarmos o formato geométrico do pulso emitido testamos uma cavidade de um laser de corante da Coherent Radiation numa configuração de dois eixos e três espelhos com compensação astigmática, visto que na configuração de um eixo com bombeamento colinear, pelo fato do cristal estar posicionado em ângulo de Brewster, induzia uma aberração astigmática. Para a correção desta aberração astigmática a espessura do cristal deve ser tal que satisfaça a relação

$$2 N t = R \sin \theta \operatorname{tg} \theta \quad , \text{ onde} \quad \text{III-07}$$

$$N = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 1)^{1/2}}{n^4}$$

$t$  = espessura do cristal

$n$  = índice de refração do material

$\theta$  = ângulo de inclinação do eixo menor

$R$  = raio de curvatura do espelho

Como o raio de curvatura do espelho usado era de 50 mm e o ângulo de inclinação do eixo menor do laser de corante era  $90^\circ$ , a espessura do cristal era de aproximadamente 1,5 mm. As amostras usadas tinham uma espessura variando entre 1,7 a 2,0 mm. A figura (25) mostra o esquema da cavidade de dois eixos. Obtivemos ação laser do centro  $F_2$  porém a potência elétrica no laser de nitrogênio no limiar da ação laser do centro  $F_2$ , foi 21 kV, muito maior que na configuração anterior. O caráter da emissão foi transitório, ocorrendo algumas dezenas de pulsos



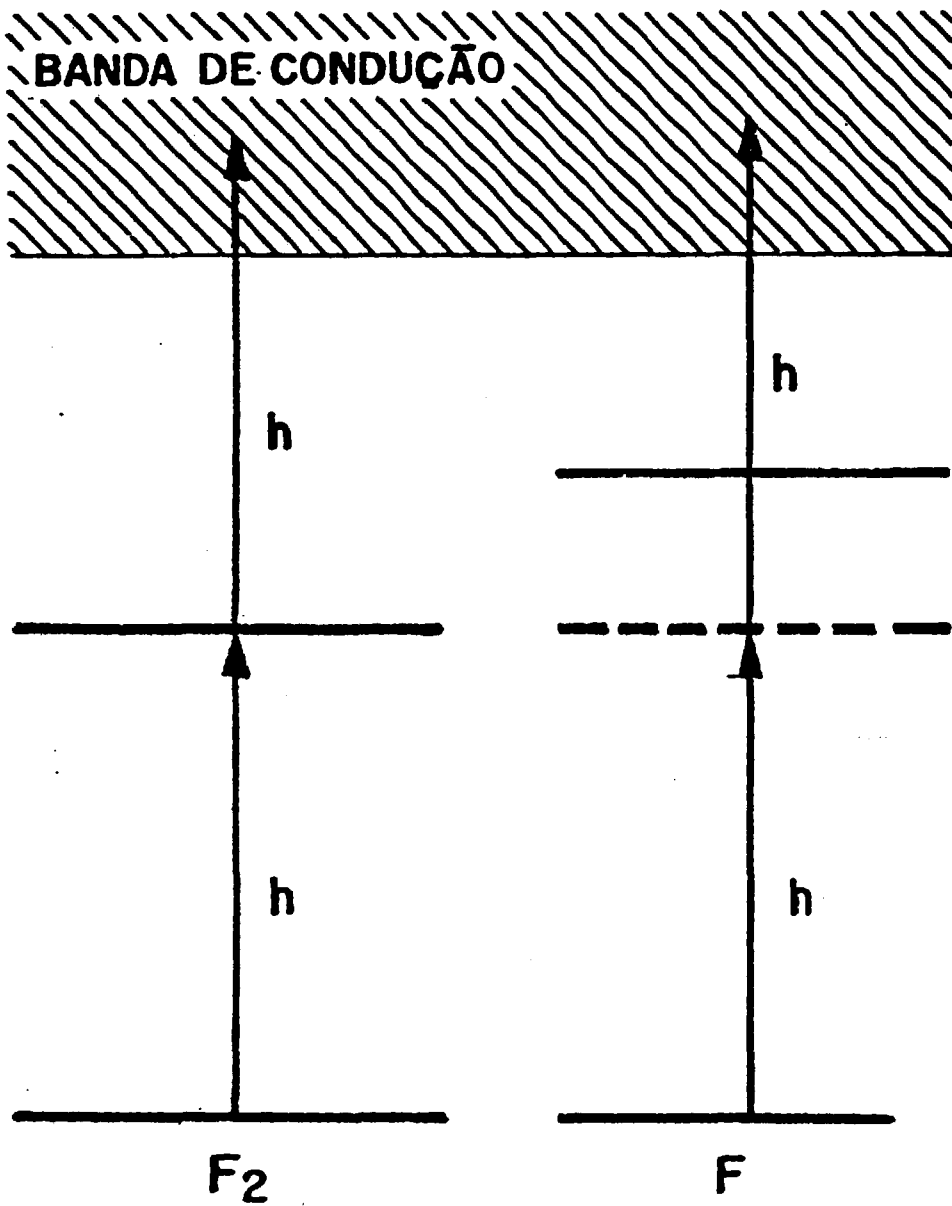


FIGURA 24 - Esquema do processo de fotoionização por dois fótons .

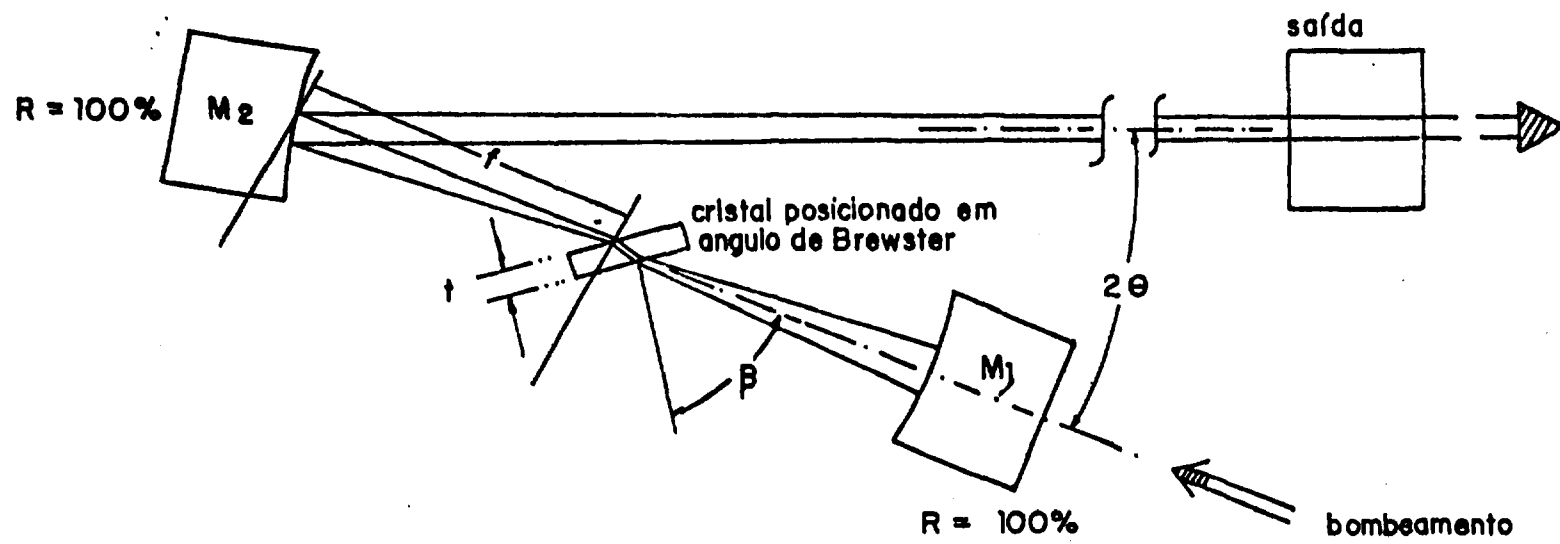


FIGURA 25 - Cavidade de dois eixos com compensação astigmática.

antes de cessar a ação laser. Isto era esperado visto que foi introduzido mais um elemento de perdas. O pulso da emissão laser nesta configuração apresentou uma seção reta bastante simétrica de forma circular, com um diâmetro menor que no caso anterior para a mesma distância do anteparo ao espelho de saída.

### III - 14 LASER DE CENTROS $F_2$ BOMBEADO POR LÂMPADA

#### III - 14 - 1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Esta configuração representa um ganho em relação a anterior visto que dispensa o uso de lasers no processo de bombeamento.

#### III - 14 - 2 O BASTÃO LASER

A partir do cristal de LiF, foram cortados tarugos com dimensões típicas de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  de base e 65 mm de comprimento. Com o auxílio de um suporte adequado na qual o tarugo era mantido preso, as arestas foram desbastadas até que a base ficasse de forma octogonal. Para deixar o tarugo em forma de um bastão cilíndrico foram colados suportes em suas extremidades para permitir fixá-lo ao torno. Com o auxílio de uma retífica de precisão dotado de um rebolo diamantado o tarugo foi desbastado. O diâmetro típico do bastão final era da ordem de 4,0 mm. A velocidade de rotação do torno foi 150 rpm e a da retífica de 3600 rpm. Este processo de fabricação do bastão, mostrado na figura (26) era bastante demorado, visto que a cada passo desbastava-se apenas  $3/100$  de mm, porém, a qualidade óptica da superfície lateral mostrou ser tão boa quanto a dos bastões importados. Para ser usada na cavidade, as faces do bastão devem ser planas e paralelas. Para isto as faces foram lapidadas e polidas. Nos processos de lapidação e polimento usou-se um suporte de cristal de LiF o qual possuía um furo onde o bastão era precisamente encaixado. A função deste suporte era aumentar a área de contacto em ambos os processos, a fim de garantir uma melhor planicidade e também impedir que as bordas do bastão se lascassem durante os processos. Os processos de lapidação e polimento seguiram os métodos citados anteriormente. Apesar do paralelismo entre as faces ser importante, não foi possível executar este controle, visto que o sistema de controle e aferição

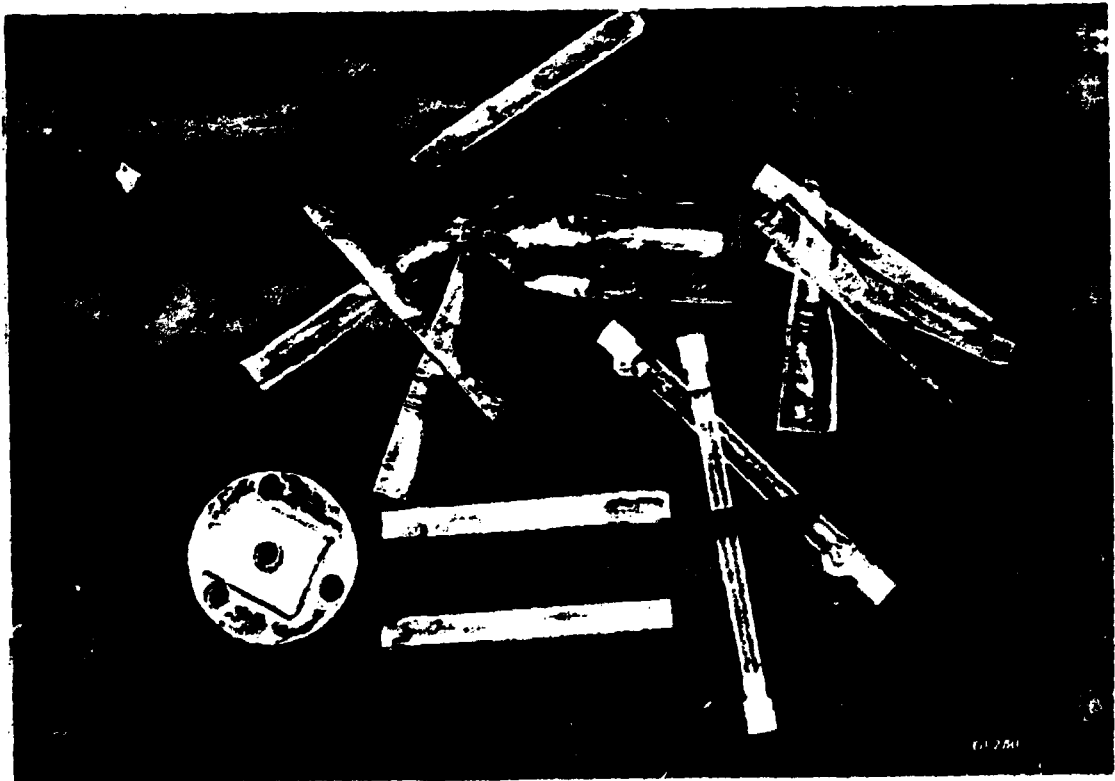
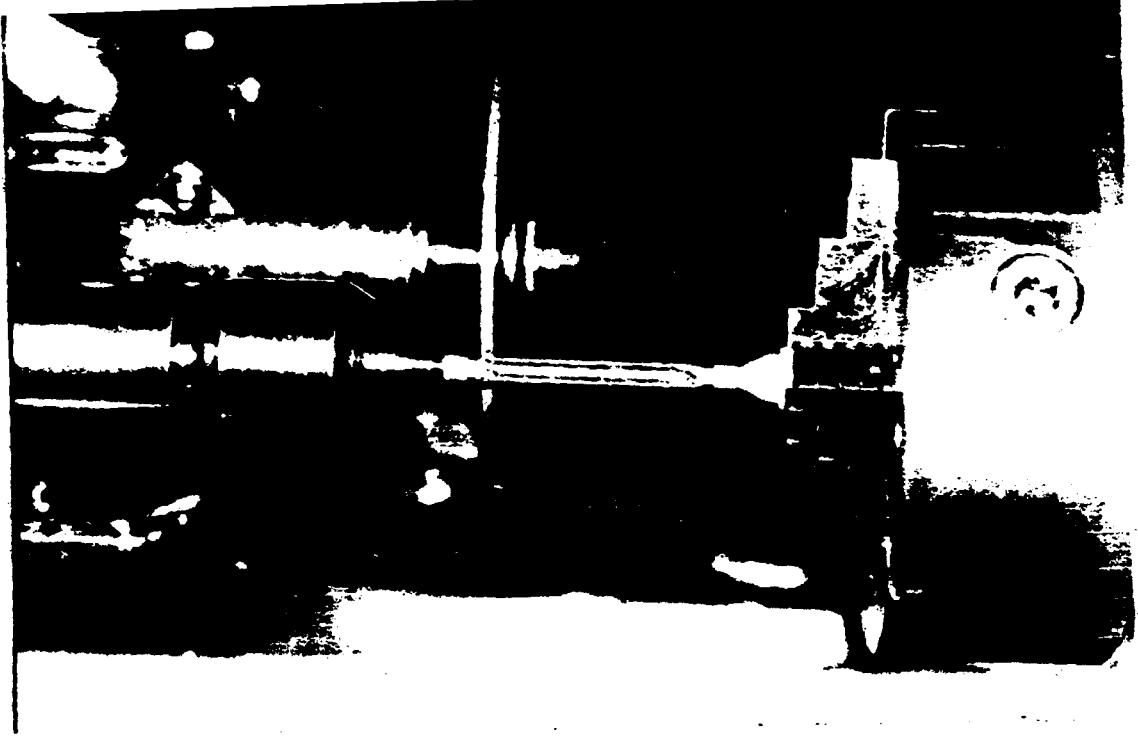


Figura (26) - (a) - Processo de fabricação do bastão de LiF. (b) - Evolução do cristal de LiF até a obtenção do bastão.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP  
I. P. E. N.

encontrava-se em fase de implementação.

### III - 14 - 3            IRRADIAÇÃO DO BASTÃO

Para se ter a densidade de centros  $F_2$  necessárias, irradiamos o bastão com raios- $\gamma$ , usando-se uma fonte de cobalto-60 Gammacell - 220 produzido pela Atomic Energy of Canada Ltd. A fonte tem uma forma anelar, permanentemente envolta por uma blindagem de chumbo. Esta consiste de 26 tubos cilíndricos em torno da câmara de amostras, cada qual com 8 pastilhas de cobalto-60. Na data da irradiação, a taxa de dose da fonte era  $1,0 \cdot 10^5$  Rad/h. O bastão foi colocado na câmara de irradiação numa configuração de simetria cilíndrica, para que a irradiação fosse a mais homogênea possível. Para se determinar o tempo necessário de irradiação foi feito uma curva de coloração em função do tempo de irradiação, mostrado na figura (20). A opção de irradiar com gama foi baseada no fato de que das fontes disponíveis era a única que permitia uma irradiação uniforme por todo o bastão, devido a sua geometria e intensidade.

### III - 14 - 4            SISTEMA DE BOMBEAMENTO

O sistema de bombeamento consistia de uma lâmpada de Xenônio. A pressão do gás era 450 Torr e a energia máxima por pulso de 50 J com duração temporal de 100 ms. A cavidade usada foi do tipo difusa, com 20 mm de diâmetro por 70 mm de comprimento. O bastão laser tinha 4,0 mm de diâmetro por 60 mm de comprimento. Este bastão era mantido preso na cavidade paralelamente a lâmpada bombeadora separados de 2,0 mm. A superfície lateral interna da cavidade era revestida com óxido de magnésio, o qual refletia quase toda a luz emitida pela lâmpada. Para evitar a incidência de luz ultravioleta de alta energia, a lâmpada ficava internamente a um invólucro de pirex. Nesta configuração a radiação da lâmpada é distribuída quase que homogeneamente por todo o bastão.

### III - 14 - 5            OS ESPELHOS

Os espelhos usados constituíam em um plano de máxima refletividade em uma banda em torno de 690 nm e outro côncavo com 1,5 metros de raio de curvatura com 1% de transmissão.

Com o auxílio de um laser de He-Ne, alinhava-se o cristal segundo o eixo óptico da cavidade, fazendo incidir o feixe sobre uma das faces do bastão. A reflexão da face produzia figuras de interferência na saída do laser de He-Ne. Após isto era colocado o espelho de saída do laser e era ajustado de tal maneira que o feixe do laser de He-Ne que atravessava o bastão incidisse sobre ele e retornasse pelo mesmo caminho de incidência. Por fim era colocado o espelho da frente e ajustado de tal maneira que não alterasse o caminho óptico já definido.

Apesar dos esforços, não foi possível obter a ação laser. Apenas obtemos uma emissão luminescente do bastão. Uma das causas é a falta de potência de bombeamento, visto que o tempo de decaimento do centro  $F_2$  é da ordem de nanosegundos e o tempo de bombeamento da ordem de 100 ms. Não foi possível construir uma fonte rápida visto que não existe ainda no mercado nacional os componentes elétricos e eletrônicos necessários. Recentemente V. A. Vratsku<sup>4,3</sup> et al conseguiram ação laser utilizando uma configuração similar a nossa, porém a lâmpada bombeadora utilizada por aqueles autores fornecia de 400 a 500 J com duração temporal de alguns microsegundos. Aquelles autores não fizeram nenhuma referência a respeito de dopantes no cristal nem do processo de "bleaching" do centro  $F_2$ .

## CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Apesar do centro  $F_2$  sofrer o fenômeno do bleaching na configuração de bombeamento por laser, ele pode ser bastante útil em pesquisas básicas e aplicações tecnológicas, visto que a região de bombeamento pode ser mudada com bastante facilidade. Outro aspecto positivo é o seu baixo custo, além do que o cristal após ter sido usado, pode ser recuperado fazendo-se um tratamento térmico e uma nova irradiação.

A configuração de bombeamento por lâmpada mostra ser bastante promissora já que alguns pesquisadores conseguiram sucesso com ela.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu também a capacitação técnica do laboratório na fabricação de bastões de LiF e a implantação de métodos de lapidação e polimento de componentes ópticos e cristais laser ativos. Vimos que a impureza magnésio estabiliza parcialmente o centro  $F_2$ . Um estudo de talhado da concentração deste dopante em função do número de centros  $F_2$  permitirá a obtenção de um cristal laser otimizado que poderá ser usado continuamente. O prosseguimento dos estudos visando o emprego de bastões de LiF para serem bombeados por lâmpadas deve ser objeto de futuros trabalhos. O LiF: $F_2$  nesta configuração mostra-se bastante promissor para a obtenção de um laser de centros de cor sintonizável e operando a temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 - MOLLENAUER, L.F. & OLSON, D.H., Appl. Phys. Lett., 24, 386, 1974.
- 02 - DUBOIS, M. & BERGÉ, P., J. Physique, 28, 815, 1967.
- 03 - VIEIRA JR., N.D., RANIERI, I.M. & MORATO, S.P., Phys. Stat. Sol.  
( a ), 73, K115, 1982.
- 04 - NAHUM, J., Phys. Rev., 158, 3, 814, 1967; 158, 3, 817, 1967.
- 05 - FARGE, Y., TOULOUSE, G. & LAMBERT, M., J. Phys., 27, 66, 1967.
- 06 - FARGE, Y., TOULOUSE, G. & LAMBERT, M., J. Phys., 27, 287, 1966; C. R.  
Acad. Sc. Paris, 262, 1012, 1966.
- 07 - Einstein, A., Phys. Zeit, 18, 121, 1917.
- 08 - FABRIKANT, V., A., Tese de Doutorado, Universidade de Moscou,  
1940, em GARAVAGLIA, M., FL LASER, Eva V. Chesneau, Washington, DC  
1976.
- 09 - BLOCK, F., HANSEN, W.W. & PACKARD, M., Phys. Rev., 79, 549, 1950;
- 10 - SCHAWLOW, A.L. & TOWNES, C.H., Phys. Rev., 112, 1940, 1958.
- 11 - MAIMAN, T.H., Nature, 187, 493, 1960; Brit. Comm. Elect., 7, 674 ,  
1960.
- 12 - JAVAN, A., BENNETT, W.R. & HARRIOTT, D.R., Phys. Rev. Lett., 6,  
106, 1961.
- 13 - HALL, R.N., FENNER, G.E., KINGLEY, J.D., SOLT, T.J. & CARLSON, R.O.,  
Phys. Rev. Lett., 9, 336, 1962.
- 14 - NATHAN, M.I., DUMKE, W.P., BURNS, G., DILL, F.H. & LASHER, G., Appl.  
Phys. Lett., 1, 62, 1962.
- 15 - QUIST, T.M., REDIKER, R.H., KEYES, R.J., KRAG, W.E., LAX, A.L.,  
MACWORTHER, A.L. & ZEIGER, H.J., Appl. Phys. Lett., 1, 91, 1962.
- 16 - LEMPICKI, A. & SAMELSON, H., Appl. Phys. Lett., 4, 159, 1963.
- 17 - FRITZ, B. & MENKE, E., Solid State Comm., 3, 61, 1965.
- 18 - WHITE, A.D. & RIGDEN, J.D., Proc. IRE, 50, 2366, 1962.
- 19 - FOX, A.G. & LI, T., Bell Syst. Tech. J., 40, 453, 1961.



- 20 - YARIV, A., Introduction to Optical Electronics, 2<sup>o</sup> ed., New York Holt, 1976.
- 21 - KOECHNER, W., Solid State Laser Engineering, Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 1976.
- 22 - KOGELNIK, H. & LI, T., Appl. Optics, 5, 1550, 1966.
- 23 - SCHULMAN, J.H. & COMPTON, W.D., Color Center in Solids, Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris, 1963.
- 24 - MOTT, N.F. & GURNEY, R.W., Electronic Processes in Ionic Crystals 2<sup>o</sup> ed., Dover Publications, Inc, New York, 1964.
- 25 - STOCKMANN, F., Naturwissenschaften, 39, 230, 1952; vanDOORN, C.Z., Philips Res Rept. Suppl., 4, 1962; em FOWLER, W.B., Physics of Color Centers, cap. 2, Academic Press, New York, London, 1968.
- 26 - MOTT, N.F. & GURNEY, R.W., Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford Univ. Press, London, New York, 1940.
- 27 - EM FOWLER, W.D., Physics of Color Centers, cap 2, Academic Press, New York, London, 1968.
- 28 - DELBECQ, C.J., Z. Physik, 171, 560, 1963.
- 29 - LAUDISE, R.A., The Growth of Single Crystals, Nick Holanyak Prentice Hall Inc., 1973.
- 30 - HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, ROBERTS C. WEAST ed, 56<sup>o</sup> ed, C.R.C. Press, Inc., 1975-1976.
- 31 - HURLE, D.T.J., Crystal Growth: An Introduction, Hartman P., North Holland Publishing Co, 1973.
- 32 - FYNN, G.W. & POWELL, W.J.A., The Cutting and Polishing of Electro-Optical Materials, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1976.
- 33 - WOOD, R.F. & MEYER, A., Solid State Comm., 2, 255, 1964.
- 34 - MOLLENAUER, L.F., Capítulo Color Center Lasers, a ser publicado pela North Holland Publishing Co.
- 35 - GUSEV, Y.L., KONOPLIN, S-N. & MARENNIKOV, S.I., Sov.J. Quantum Electron., 1977.
- 36 - BRUCKNER, V., SCHRODER, B. & VOGLER, K., Optics Comm, 45, 1983.

- 37 - KUROBORI, T. & TAKEUCHI, N., Phys. Stat. Sol., ( a ), 83, 179, 1984.
- 38 - SMAKULA, A., Z- Physik, 45, 1, 1927, em FOWLER, W.B., Physics of Color Centers, cap. 2, Academic Press, New York, London, 1968.
- 39 - FOWLES, G.R., Introduction of Modern Optics, Holt, Rinehart, and Wiston, Inc, New York, 1968.
- 40 - MOLLENAER, L.F., Defects in Insulating Crystals, V.M. TUCLIKE VICK and K.K. SHUARTS, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- 41 - BOYD, R.W., OWEN, J.F., TEEGARDEN, K.J. IEEE J. Quantum Elect. 14, 9, 1978.
- 42 - RAMBERI, I.M., Estudos Ópticos de Defeitos Produzidos por Irradiação em monocristais de LiF:Mg, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP, 1979.
- 43 - VRATSKII, V.A., KOLEROV, A.N. & KUZ'MINA, E.E., Sov. J. Quantum Elect. 14, 4, 1984.

